



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA “LA SAPIENZA”

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria chimica, materiali e ambiente

Dottorato in Ingegneria dei materiali e della materie prime

XXIII ciclo

Sintesi e caratterizzazione di materiali anodici alternativi per
celle a combustibile alimentate con biogas

Docente Guida
Prof. Mauro PASQUALI
Dipartimento SBAI
Università degli Studi di Roma
“La Sapienza”

Dottorando
Dr. Fabio ZAZA

Anno Accademico 2009-2010

Indice

Prefazione	p.3
PARTE A	
1. Fonti energetiche	p.4
2. Biomassa	p.8
3. Biogas	p.14
PARTE B	
4. Sistemi di cogenerazione	p.19
5. Celle a combustibile	p.23
6. Celle a combustibile a carbonati fusi	p.32
PARTE C	
7. Celle a combustibile a carbonati fusi alimentate con biogas	p.41
8. Tecniche analitiche	p.47
9. Metodi di sintesi e di preparazione	p.63
10. Preparazione di anodi innovativi	p.70
11. Analisi della struttura cristallina	p.88
12. Analisi strumentale sull'effetto del biogas	p.97
13. Analisi computazionale sull'effetto del biogas	p.111
14. Modello predittivo per l'avvelenamento	p.123
15. Caratterizzazione elettrochimica	p.130
Conclusioni	p.141
Ringraziamenti	p.152
Bibliografia	p.153

Prefazione

La sicurezza energetica, la sostenibilità ambientale e lo sviluppo socio-economico sono tutti problemi connessi alla riduzione dell'utilizzo dei combustibili fossili, obiettivo raggiungibile attraverso la ricerca nel settore delle nuove tecnologie per la conversione energetica. Tale ricerca deve essere indirizzata sia per incrementare l'utilizzo delle fonti rinnovabili, sia per migliorare l'efficienza energetica. Quest'ultimo traguardo può essere raggiunto sia con l'utilizzo di dispositivi non vincolati dal ciclo di Carnot, sia con la progettazione di cicli energetici combinati per la cogenerazione di elettricità e calore. Le celle a combustibile a carbonati fusi alimentate con gas proveniente da biomassa risulta essere, quindi, una promettente linea di ricerca da sviluppare nel prossimo futuro.

La produzione di bioenergia mediante un sistema integrato, costituito da un digestore anaerobico per il pretrattamento della biomassa e da un impianto di celle a combustibile per la cogenerazione di elettricità e calore, è un processo ambientalmente sostenibile e con resa energetica positiva. Infatti, l'energia spesa per la produzione di bioidrogeno è minore dell'energia prodotta dalle celle a combustibile ed è poco significativa la quantità di sottoprodotti inquinanti e climalteranti formati durante il trattamento biochimico delle biomasse e durante il trattamento elettrochimico del bioidrogeno.

Anche se la tecnologia dei digestori anaerobici e quella delle celle a combustibile a carbonati fusi sono ormai mature, l'idea della loro mutua integrazione per la produzione della bioenergia pone nuove problematiche da dover superare. In particolare, la corrosione dei materiali da parte dell'acido solfidrico, principale inquinante del biogas, pone gravi limiti alle prestazioni dell'impianto sia dal punto di vista della potenza erogata sia dal punto di vista dell'affidabilità. Di qui cresce la necessità di sviluppare nuovi materiali resistenti allo zolfo e/o facilmente rigenerabili.

Fabio Zaza

Capitolo 1

Le fonti energetiche

Le fonti energetiche si possono classificare in fonti esauribili, come i combustibili fossili (petrolio, gas naturale e carbone) e nucleari (uranio), e fonti rinnovabili, come i combustibili non-fossili (biomassa) e le energie alternative (eolica, idrica, solare e geotermica).

Da una analisi eseguita nel 2004 si è visto che le fonti energetiche rinnovabili coprono a livello mondiale solo il 13% dell'offerta totale di energia primaria e, in particolare, quelle maggiormente sfruttate risultano essere i combustibili fossili (1). Il loro utilizzo è associato a numerosi problemi di carattere ambientale, geo-politico e socio-economico, che compromettono lo sviluppo sostenibile mondiale. Di conseguenza cresce la necessità di sviluppare nuove tecnologie per incrementare la produzione di energia da fonti rinnovabili.

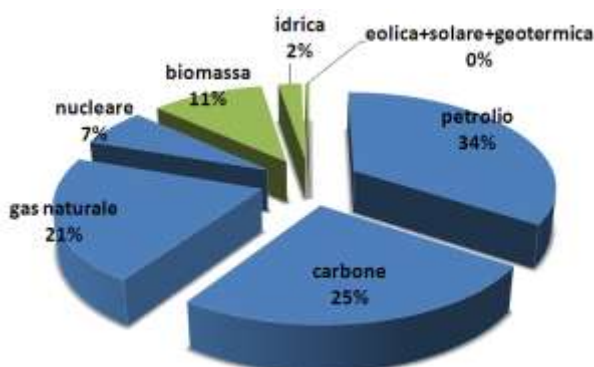


Figura1. Produzione mondiale di energia suddivisa secondo la sua origine: in azzurro sono indicate le fonti energetiche esauribili e in le fonti energetiche rinnovabili.

Nello sviluppo delle rinnovabili, la biomassa ha un ruolo importante in quanto, essendo un combustibile non-fossile, è una sostenibile alternativa ai combustibili fossili. Inoltre, la bioraffineria consente l'utilizzo della biomassa in diversi settori del mercato energetico, come la conversione energetica diretta e la produzione di specifici vettori energetici gassosi, liquidi e solidi. La sua

predominanza nel mercato delle rinnovabili è confermata dalle analisi eseguite nel 2004, in cui risulta che l'80% della produzione energetica da fonti rinnovabili ha come origine la biomassa.

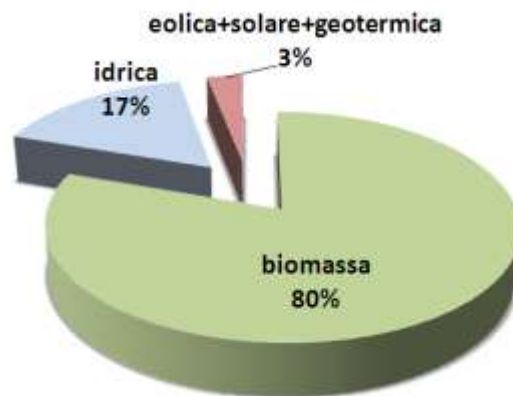


Figura2. Contributo di ogni fonte rinnovabile all'offerta mondiale di energia ottenuta da fonti rinnovabili nel 2004.

Sostenibilità dei combustibili fossili

La produzione di energia dai combustibili fossili è effettuata mediante un processo di combustione chimica, che prevede una conversione dell'energia chimica in energia termica, la quale a sua volta viene convertita prima in energia meccanica e poi in energia elettrica. Il processo, nel suo complesso, non solo è poco efficiente perché limitato termodinamicamente secondo il ciclo di Carnot, ma è anche poco sostenibile perché dai processi di combustione derivano diversi composti chimici inquinanti e climalteranti.

L'effetto serra è il risultato della presenza nell'atmosfera di gas che assorbono parte delle radiazioni infrarosse emesse dal suolo riscaldato dal sole: l'atmosfera, riscaldatasi in seguito all'assorbimento di queste radiazioni, emette a sua volta radiazioni in tutte le direzioni, anche verso il suolo. Il processo raggiunge un equilibrio dinamico e consente alla Terra di avere una temperatura media di +15°C (senza l'effetto serra naturale dell'atmosfera la temperatura media della Terra sarebbe -18°C). I gas serra principali sono il vapore acqueo, l'anidride carbonica e il metano.

L'effetto serra naturale dell'atmosfera ha permesso la nascita la Vita sulla Terra. Tuttavia, oggi, l'attività umana ha intensificato la produzione dei gas serra, alterando notevolmente il clima terrestre con conseguenze devastanti per la fauna e la flora.

Le emissioni di anidride carbonica provengono principalmente dalla combustione di sostanze fossili, mentre le emissioni di metano derivano principalmente dalla fermentazione incontrollata della biomassa presente nelle discariche dei rifiuti.

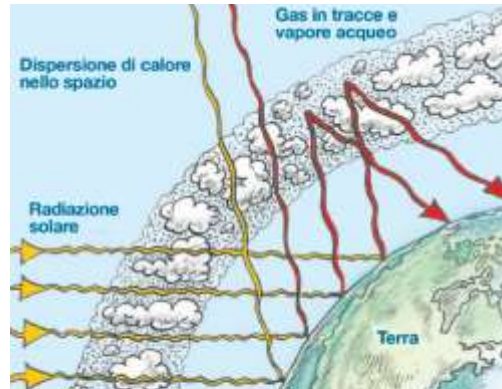


Figura3. Illustrazione che descrive l' effetto serra: La dispersione del calore nello spazio è ostacolata dai gas serra dell'atmosfera.

Il confronto diretto tra l'incremento della temperatura terrestre e l'incremento della produzione di anidride carbonica in seguito allo sviluppo industriale, conferma l'origine antropica del riscaldamento globale, il quale comporta fenomeni catastrofici, come lo scioglimento dei ghiacciai, la siccità e le inondazioni (2).

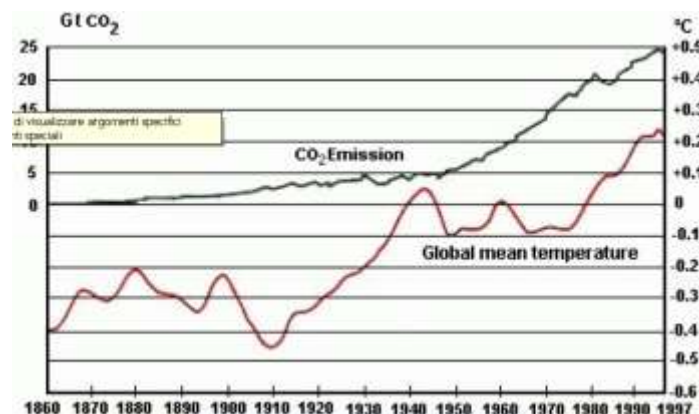


Figura4. Confronto diretto tra il riscaldamento globale e la produzione di anidride carbonica

Un altro problema da tener presente è l'esaurimento progressivo dei combustibili fossili. Il modello di Hubbert consente di stimare il tempo di esaurimento delle riserve petrolifere in base alla velocità di scoperta dei nuovi giacimenti. Tale modello è descritto da una funzione gaussiana, il cui valore massimo (punto di Hubbert) corrisponde alla massima disponibilità di petrolio. Nella figura seguente, è rappresentato l'andamento della funzione di Hubbert, da cui è possibile notare che la sicurezza energetica globale si attualmente compromessa (3).

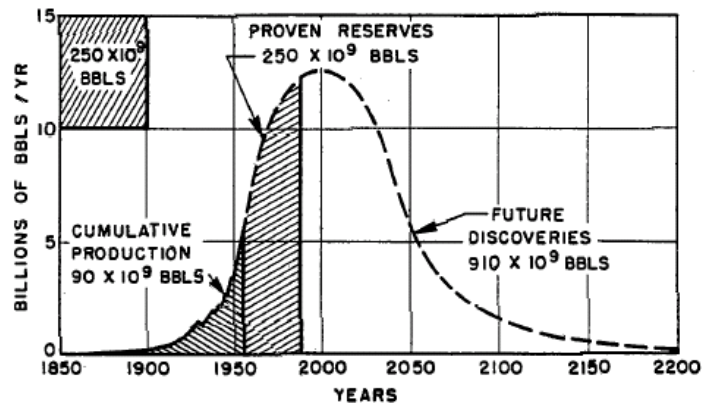


Figura5. Diagramma di Hubbert, che descrive l'andamento temporale della produzione mondiale di petrolio e gas naturale

Capitolo 2

Biomassa

Attualmente il fabbisogno energetico mondiale è soddisfatto principalmente dai combustibili fossili (circa l'80% dei 400 EJ/anno totali). Tuttavia, circa il 10-15% (45±10 EJ/anno) dell'energia è ottenuta da fonti rinnovabili, principalmente la biomassa. In particolare, nei Paesi industrializzati la biomassa contribuisce al 9-13% della produzione energetica locale; ma nei Paesi in via di sviluppo il contributo è del 20-30% o addirittura del 50-90%. La biomassa, grazie al suo rilevante contributo, può essere considerata la più importante tra le energia rinnovabili. La natura chimica organica a base di carbonio, inoltre, la rende l'unica fonte rinnovabile con le specifiche adatte per sostituire i combustibili fossili e produrre vettori energetici solidi, liquidi e gassosi (4). Infine, poiché si stima che la biomassa disponibile nel mondo sia 100 volte superiore a quella necessaria per soddisfare il fabbisogno energetico mondiale, un ipotetico mercato energetico basato sul suo utilizzo garantirebbe sia la sicurezza energetica globale sia l'indipendenza energetica locale.

La biomassa è tutta la materia organica non fossilizzata ed è considerata una sofisticata forma di accumulo dell'energia solare. La più estesa fonte di biomassa è di origine vegetale: le foreste, infatti, costituiscono circa l'80-90% della biomassa totale disponibile (5).

Le piante convertono l'energia solare in energia chimica attraverso il processo di fotosintesi. Alla base di tale processo c'è la reazione tra anidride carbonica presente nell'aria, acqua e luce solare per la produzione di carboidrati, costituente base della biomassa.



Per ogni grammomole di carbonio fissato, sono assorbibili 470kJ (112kcal). In questo modo, l'energia solare è accumulata nei legami dei composti strutturali delle piante (biomassa vegetale): tipicamente la fotosintesi converte meno del 1% dell'energia solare disponibile in energia chimica. Le piante, a loro volta, sono cibo per gli animali, che convertono l'energia chimica della biomassa

vegetale attraverso il processo di digestione, accumulandola sotto forma di catene di carbonio nell'organismo (biomassa animale). Quando i legami tra gli atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno adiacenti si rompono mediante i processi di digestione, combustione o decomposizione, la biomassa (vegetale o animale) rilascia anidride carbonica e l'energia chimica accumulata. Il ciclo di vita della biomassa descrive, quindi, il "ciclo veloce del carbonio".

Dato che la quantità di anidride carbonica liberata con la combustione è totalmente utilizzata per la crescita delle piante, l'apporto di anidride carbonica all'atmosfera derivante dall'utilizzo energetico delle biomasse, è complessivamente nullo. Di conseguenza le emissioni di anidride carbonica legate all'utilizzo delle biomasse non sono classificate come climalteranti.

È interessante notare che durante il processo di decomposizione e di combustione viene liberata la stessa quantità di energia precedentemente immagazzinata mediante la fotosintesi. Il vantaggio di una rapida ossidazione per combustione è che il calore prodotto può essere utilizzato.

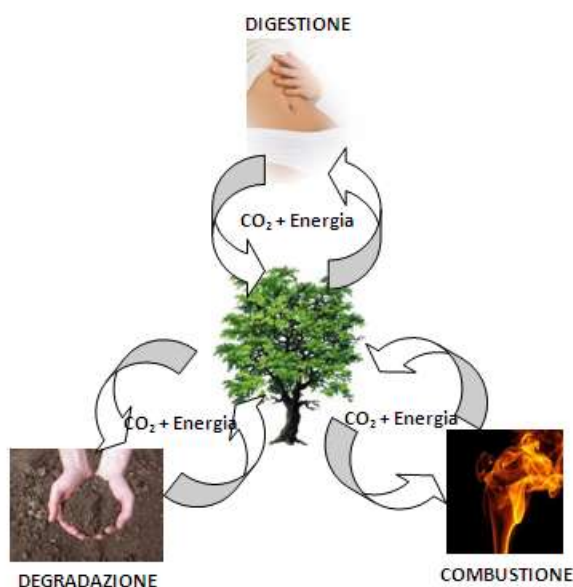


Figura1. Ciclo della CO₂ di digestione, combustione e decomposizione.

Attualmente, i combustibili sfruttati come risorsa energetica sono principalmente quelli di origine fossile. Anche se i combustibili fossili possono essere definiti come "biomassa vecchia", il loro utilizzo non è ambientalmente sostenibile in quanto l'anidride carbonica prodotta non rientra nel "ciclo veloce del carbonio", ma nel "ciclo lento del carbonio", poiché la fossilizzazione è un processo molto lento, che impiega milioni di anni. Le conseguenze di un ciclo lento sono l'inevitabile esaurimento dei combustibili fossili e il progressivo aumento di anidride carbonica nell'atmosfera.

Bioraffineria

La biomassa può essere convertita in tre diversi prodotti, di cui due relative al settore energetico: energia (prodotta dalla combustione diretta della biomassa), biocombustibili e biomateriali (4, 6-8). Una caratteristica importante dei biocombustibili è il loro basso contenuto energetico rispetto ai combustibili fossili. Infatti, i primi presentano un più elevato contenuto di atomi di ossigeno e, quindi, possono essere considerati come combustibili fossili parzialmente ossidati.

La comparazione dei diversi combustibili disponibili nel mercato energetico in base alla loro composizione elementare, consente di trovare un parallelismo tra natura chimica e potere calorifico. In particolare, il diagramma di Van Krevlen raggruppa i combustibili in base al rapporto molare ossigeno/carbonio e idrogeno/carbonio. Più bassi sono i valori di detti rapporti, più alto è il contenuto energetico del combustibile. Il potere calorifico di combustibili ricchi di ossigeno e idrogeno è bassa perché il contenuto di energia chimica nei legami carbonio-ossigeno e carbonio-idrogeno è minore di quella presente nel legame carbonio-carbonio (5, 9).

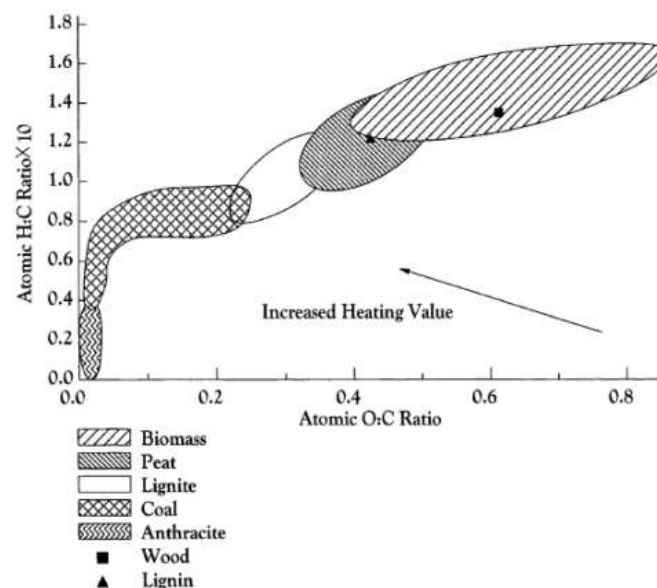


Figura2. Diagramma di Van Krevlen per diversi combustibili solidi.

Il valore energetico di un campione può essere facilmente stimato senza ricorrere a misure calorimetriche, utilizzando una relazione empirica che correla il potere calorifico al contenuto di carbonio e di umidità. A titolo esemplificativo, una equazione empirica che risulta essere molto accurata è la seguente:

$$\text{HHV}(\text{MJ}/\text{kg}_{\text{sec}}) = 0.4571(\%C_{\text{sec}}) - 2.70$$

dove HHV è l'alto potere calorifico, ovvero il calore sviluppato senza considerare l'energia persa per far evaporare l'acqua formata dalla combustione.

I processi industriali utilizzati nel settore bioenergetico sono classificabili in tre macrogruppi: processi "termochimici", "biochimici" e "chimici". I processi "termochimici" principali sono la combustione, la pirolisi, la gassificazione e la liquefazione; mentre quelli "biochimici" sono la digestione, per la produzione di biogas, e la fermentazione, per la produzione di etanolo. Infine, la transesterificazione è alla base dei processi "chimici" industriali della biomassa.

Combustione

La combustione della biomassa converte l'energia chimica direttamente in calore, il quale può essere a sua volta convertito in energia meccanica o elettricità. In teoria è possibile bruciare qualunque tipo di biomassa, ma in pratica la combustione è fattibile solo con biomassa il cui contenuto di umidità è inferiore al 50% (biomassa con elevato contenuto di umidità sono preferibilmente sottoposte a processi di conversione biologici).

Gassificazione

La gassificazione è consiste nella conversione della biomassa in un combustibile gassoso (*syngas*) con basso potere calorifico (4-6MJ/m³). I componenti principali del syngas sono il metano, il monossido di carbonio e l'idrogeno. La produzione avviene attraverso una parziale ossidazione ad alte temperature (800-900°C).

Pirolisi

La pirolisi è la conversione della biomassa in frazioni liquide (*bio-oil*), solide e gassose attraverso il suo riscaldamento fino alla temperatura di 500°C in assenza di aria.

Liquefazione

La liquefazione è la conversione della biomassa in un idrocarburo liquido (*bio-oil*) attraverso un processo termochimico a base temperature ed elevate pressioni parziali di idrogeno.

Fermentazione

La fermentazione è un processo utilizzato per produrre alcol (*bioetanolo*) da piantagioni di zucchero (canne da zucchero e barbabietola da zucchero) e amido (mais e grano). Il processo è portato avanti da enzimi e lieviti selezionati: i primi convertono l'amido in zucchero, mentre i

secondi convertono lo zucchero in etanolo, il quale viene purificato successivamente per distillazione.

La conversione della biomassa lignocellulosica (legna e piante erbacee) è più complessa a causa della presenza di lunghe catene di polisaccaridi, le quali devono essere sottoposte a un processo di idrolisi acida o enzimatica per produrre lo zucchero da fermentare.

Digestione anaerobica

Durante digestione anaerobica, alcuni selezionati batteri convertono la biomassa in una miscela gassosa (***biogas***), i cui componenti principali sono metano e anidride carbonica. Il biogas prodotto contiene un elevato potere calorifico (21MJ/m^3), che corrisponde però ad una piccola frazione (20-40%) dell'energia presente nella biomassa di partenza. Il processo è utilizzato per il trattamento di biomassa con un contenuto elevato di umidità (80-90%) quali sono i rifiuti organici.

Transesterificazione

La transesterificazione è utilizzata per convertire la biomassa in idrocarburi liquidi. In particolare si esegue la transesterificazione di biolipidi (grassi ed oli di origine biologica) per la produzione di ***biodiesel***. Il processo prevede una reazione di transesterificazione, che consente la trasformazione di un estere (olio vegetale di partenza) in un altro estere (biodiesel) mediante una reazione con un alcol, e una successiva separazione dagli acidi grassi liberi.

Classificazione delle biomasse

Le biomasse possono presentarsi in molteplici forme ed esistono enormi differenze nei loro usi primari. Alcuni utilizzi primari sono riconducibili all'industria alimentare, all'industria dell'abbigliamento e alla produzione di materiali da costruzione. Al termine dell'utilizzo primario è possibile, inoltre, un uso energetico secondario delle biomasse. In particolare, dai rifiuti organici è possibile produrre biogas dalla digestione anaerobica di opportuni batteri. Per le frazioni di biomasse di scarto con elevato contenuto in legno è, invece, possibile un loro utilizzo termochimico. La vera innovazione nelle applicazioni delle biomasse è il loro utilizzo primario nel mercato energetico mediante la produzione di biocombustibili da coltivazioni dedicate.

Lo stato di aggregazione delle biomasse o dei biocombustibili determina il successivo utilizzo in impianti di conversione energetica. In particolare, mentre i motori a combustione e le celle a combustibile non sono in grado di utilizzare biomasse allo stato solido, gli impianti o i sistemi di

cogenerazione sono in grado di utilizzare i combustibili solidi. La forma e lo stato di aggregazione dei combustibili ottenuti dalla trasformazione delle biomasse dipendono dalle tecnologie e dai sistemi di conversione utilizzati. Generalmente, per ogni tipo di biomassa esiste un'opportuna tecnica di conversione e di utilizzo.

Per una visione d'insieme, le biomasse per uso energetico possono essere suddivise in tre categorie a seconda della loro origine: coltivazioni energetiche, sottoprodotti e rifiuti organici

Coltivazioni energetiche

L'utilizzo primario di questo tipo di coltivazione è la produzione di energia. La loro funzione è quella di catturare la radiazione solare ed immagazzinarla sotto forma di energia chimica. Le biomasse più utilizzate per le colture energetiche sono la colza, il girasole, il mais, la robinia e l'eucaliptus.

Sottoprodotti

I sottoprodotti legati alla raccolta dei cereali o alla potatura degli alberi sono particolarmente adatti per essere utilizzati a fini energetici. Questo si traduce in un abbassamento dei costi di produzione dei prodotti principali oppure in un aumento della resa della "catena di coltivazione".

L'utilizzo delle biomasse negli allevamenti o nelle industrie dà origine ad un ulteriore gruppo di sottoprodotti che includono lo stallatico, le deiezioni liquide e i residui provenienti dalle lavorazioni industriali del legno e delle fibre vegetali. Anche in questo caso l'utilizzo per fini energetici di tali biomasse può comportare un aumento della redditività ed assicurare che il processo di produzione sia sostenibile dal punto di vista ambientale.

Rifiuti organici

Tra i rifiuti organici possono essere considerati i rifiuti domestici, i fanghi da effluenti e da acque di scolo ed i residui da produzione alimentare. I rifiuti organici sono soggetti alla legislazione in materia di rifiuti; di conseguenza, per poterli riutilizzare a fini energetici è necessario rispettare una serie di norme igienico-sanitarie.

Capitolo 3

Biogas

Il biogas è un vettore energetico ottenuto dalla digestione anaerobica della biomassa, utilizzato nel settore rurale ed industriale dal 1958. Esso si distingue dagli altri biocombustibili sia perché la sua composizione chimica gli conferisce un potere calorifico competitivo, sia perché il suo processo di produzione possiede un ruolo importante nella gestione dei rifiuti organici e nella produzione di fertilizzanti e acqua da irrigazione. Inoltre, il biogas non presenta limitazioni geografiche, non necessita di una tecnologia sofisticata per la sua produzione e non è monopolistica (10, 11).

L'energia del biogas deriva dal metano costituente. Poiché il potere calorifico del metano è 37.78 MJ/m^3 e poiché il biogas è costituito mediamente per il 55vol% da metano, il potere calorifico del biogas è mediamente 21 MJ/m^3 .

Combustibile	p.c.i. (kcal/kg - kcal/m ³)
gas di petrolio liquefatti	11000
benzina per auto	10500
combustibile per aerei	10400
gasolio	10200
petrolio grezzo	10000
olio combustibile	9800
litantrace	6800 - 9000
antracite	8000 - 8500
gas naturale	8300
carbone di legna	7500
coke	7000
lignite	4000 - 6200
Biogas	4000 - 4500
torba	3000 - 4500
gas tecnico di cokeria	4300
legna da ardere	2500 - 4500
gas tecnico di altoforno	900

Tabella1. Potere calorifico del Biogas a confronto con quello di altri combustibili

Il biogas è una miscela gassosa i cui componenti principali sono il metano (CH_4), il diossido di carbonio (CO_2) e l'acido solfidrico (H_2S). Anche se la sua effettiva composizione dipende sia dalla

composizione della biomassa di partenza sia dalle condizioni operative utilizzate nel processo di produzione, è possibile definire una composizione media. In generale il biogas è composto da metano (55-65%), anidride carbonica (35-45%), azoto (0-3%), idrogeno (0-1%) e acido solfidrico (0-1%).

Composto	Formula	%vol.
Metano	CH ₄	55-65
Anidride carbonica	CO ₂	35-45
Acido solfidrico	H ₂ S	0-1
Azoto	N ₂	0-3
Idrogeno	H ₂	0-1
Ossigeno	O ₂	0-2
Ammoniaca	NH ₄	0-1

Tabella2. Composizione del biogas

Poiché il gas naturale è per il 90-95% costituito da metano, mentre nel biogas il metano è solo il 55-65%, è possibile definire quest'ultimo come "gas naturale di bassa qualità. Tuttavia, il contenuto di metano nel biogas è sufficiente a garantire un potere calorifico pari a 5.0-7.5 kWh/m³. Grazie al suo potere calorifico relativamente elevato, il biogas risulta essere un interessante biocombustibile. La tabella seguente riporta alcune proprietà di combustione del biogas.

Proprietà	Valore
Temperatura di ignizione	700°C
Densità (biogas secco)	1.2 kg/m ³
Concentrazione di ignizione per contenuto di gas	6-12%vol
Potere calorifico	5.0-7.5 kWh/m ³

Tabella3. Proprietà di combustione del biogas.

Biomassa per la produzione di biogas

La produzione di biogas è generalmente ottenuta dalla digestione anaerobica dei rifiuti, principalmente acque reflue, reflui zootecnici e rifiuti organici industriali. Come illustrato nella tabella4, le matrici utilizzabili per la produzione di biogas possono essere raggruppate in classi omogenee sulla base della loro provenienza: biomassa di origine agricola, industriale e urbana.

Le biomasse principalmente utilizzate a tale scopo sono di origine agricola, come i reflui zootecnici e le colture energetiche. Poiché la produzione annua dei reflui zootecnici da ovini e bovini è elevata (1.500 Mt/anno in Europa), essi sono potenzialmente la maggior fonte disponibile di biogas.

Tuttavia, la produzione di biogas è attualmente ottenuta soprattutto dalla digestione anaerobica di colture energetiche dedicate (energy crops), ovvero piantagioni non al mercato alimentare ma al mercato energetico.

Origine		
Agricola	industriale	urbana
Rifiuti animali	Acque reflue	Acque reflue
Rifiuti vegetali	Fanghi	Residui solidi
Colture energetiche	Sottoprodotti	

Tabella4. Raggruppate in classi omogenee delle biomasse utilizzate per la produzione di biogas.

Tali colture energetiche hanno preferibilmente bassi contenuti di lignina e alti contenuti di amido, proteine e grassi in modo da presentare una elevata resa di biogas. Le colture più diffuse a questo scopo sono quelle cerealicole come ad esempio mais, girasole, sorgo, colza, segale e frumento. Nella tabella seguente sono riportate le rese di biogas per le principali classi di biomassa utilizzate attualmente per la digestione anaerobica.

Classe	Tipo	Resa (m³ biogas/ton SV)
Reflui zootecnici	Liquami bovini	200-500
	Liquami suini	300-700
Colture energetiche	mais	450-700
	Segale	550-680

Tabella5. Resa di biogas per diverse matrici di origine agricola. La resa è espressa in volume di biogas per quantità di solidi volatili presenti nella matrice (m³/ton).

Lo sviluppo delle tecnologie per la digestione anaerobica della frazione organica dei residui urbani solidi, è di enorme interesse socio-economico a causa del duplice vantaggio che esse comporterebbero: gestione dei rifiuti e produzione di energia. Inoltre, lo smaltimento dei rifiuti mediante la digestione anaerobica eviterebbe una incontrollata ed inevitabile produzione di metano

(gas serra con una capacità nel trattenere il calore molto maggiore di quella dell'anidride carbonica) dalle discariche in seguito alla decomposizione biologica.

Processo di produzione del biogas

Il biogas è generato dalla digestione organica in condizioni anaerobiche di diverse popolazioni di microorganismi. La digestione anaerobica è suddivisibile in quattro stadi: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi, metanogenesi (12).

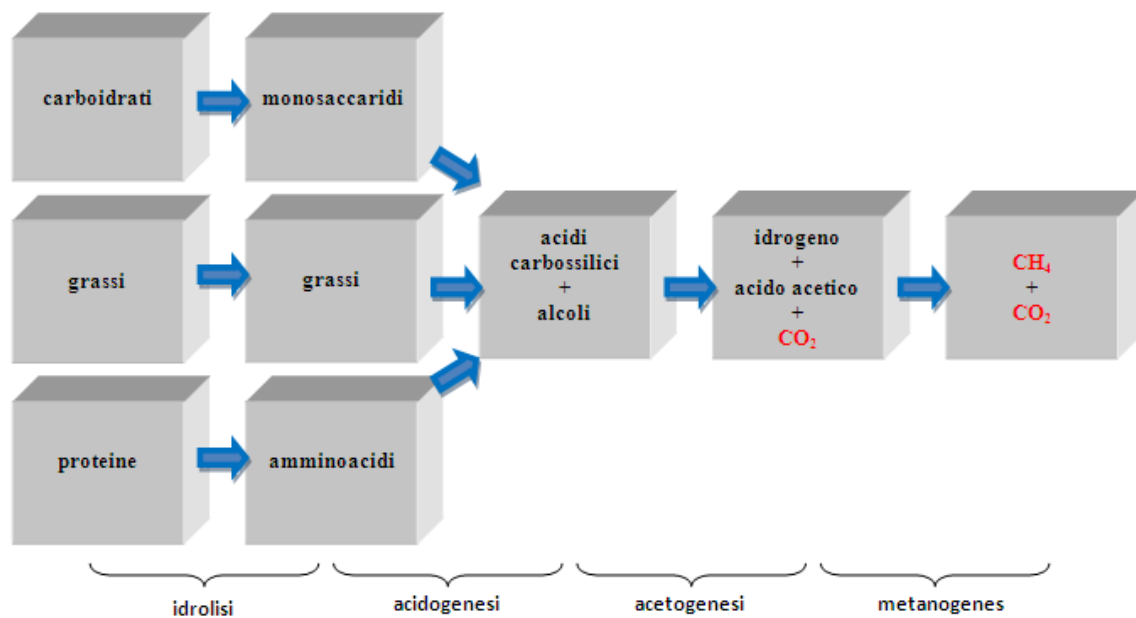


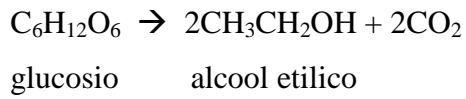
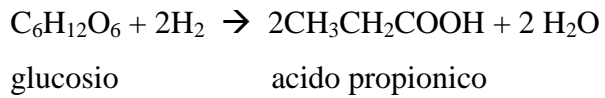
Figura1. Schema semplificato della digestione anaerobica e suddivisione degli stadi del processo.

Idrolisi

Nello stadio dell'idrolisi, si ha la degradazione di substrati organici complessi particolati o solubili, quali proteine, grassi e carboidrati, con formazione di composti semplici, quali aminoacidi, acidi grassi e zuccheri in forma solubile.

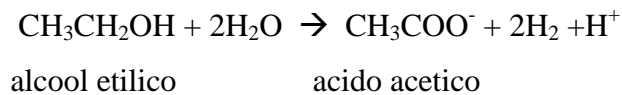
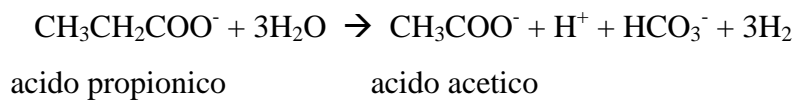
Acidogenesi

Nello stadio di acidogenesi, i composti solubili derivati dall'idrolisi vengono metabolizzati dai microorganismi acidogenici fermentanti. I prodotti della reazione sono: acidi organici e alcoli.



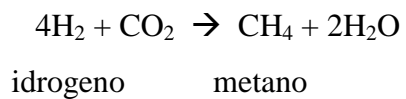
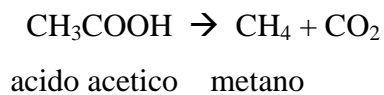
Acetogenesi

Nello stadio dell'acetogenesi, i batteri acetogeni producono acido acetico, anidride carbonica ed idrogeno a partire da acidi organici e alcoli.



Metanogenesi

Nello stadio di metanogenesi, che rappresenta la conclusione della catena trofica anaerobica, si ha produzione di metano. La produzione può avvenire attraverso due differenti reazioni: dismutazione dell'acido acetico e ossidazione anaerobica dell'idrogeno.



Capitolo 4

Sistemi di cogenerazione

Generalmente l'energia elettrica è prodotta da impianti motori termici, nei quali il calore ad alta temperatura viene prima convertito in energia meccanica e, quindi, in energia elettrica per mezzo di generatori elettrici. La conversione del calore in energia meccanica avviene sfruttando un ciclo termodinamico. Indipendentemente dal ciclo utilizzato, il secondo principio della termodinamica stabilisce che non tutto il calore fornito può essere trasformato in lavoro. In particolare, il limite massimo teorico della quota di calore effettivamente convertibile in lavoro è fissato dal rendimento del ciclo di Carnot. I flussi di energia in un generico impianto termoelettrico a combustibile è schematizzato in figura 1.

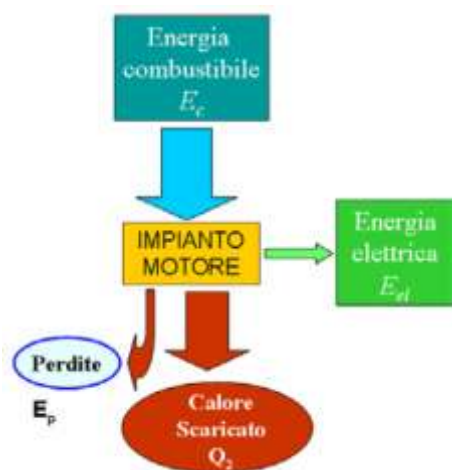


Figura 1. Impianto motore a ciclo semplice

L'impianto viene alimentato con un certo quantitativo di combustibile a cui corrisponde una energia chimica E_c che viene liberata durante il processo di combustione. L'impianto, attraverso una serie di trasformazioni, fornisce l'energia elettrica E_{el} . Il rendimento globale di conversione dell'impianto

(η_g) misura quanta dell'energia fornita dal combustibile è effettivamente trasformata in energia elettrica:

$$\eta_g = \frac{E_{el}}{E_c}$$

Solo una parte dell'energia chimica disponibile è effettivamente convertito in energia elettrica, mentre la restante parte viene di fatto perduta principalmente sotto forma del calore. In figura sono mostrate le torri di raffreddamento a servizio di un impianto termoelettrico, destinate a smaltire il calore prodotto al fine di mantenere inalterate le condizioni di operative e permettere il funzionamento della centrale stessa.



Figura2. Torri di raffreddamento di una centrale termoelettrica: servono a smaltire il calore ceduto dal ciclo termodinamico dissipandolo nell'ambiente.

La cogenerazione nasce dunque dal tentativo di recuperare in maniera utile tutto o parte di questo calore che deve necessariamente essere scaricato da un impianto motore termico. Tale calore in certi casi può essere utilizzato utilmente nell'industria, ad esempio sotto forma di vapore, oppure può essere destinato ad usi civili, come il per riscaldamento degli edifici. Qualora l'impianto abbia tali caratteristiche si parla di produzione combinata di energia elettrica e calore (13).

Per un impianto cogenerativo è possibile definire una serie di indici prestazionali che danno informazioni oggettive circa la qualità dell'impianto e la sua capacità di sfruttamento dell'energia primaria introdotta: il rendimento elettrico, il rendimento termico e il rendimento globale.

Il rendimento elettrico di cogenerazione η_{el} indica quanta energia del combustibile è effettivamente convertita in energia elettrica:

$$\eta_{el} = \frac{E_{el}}{E_c}$$

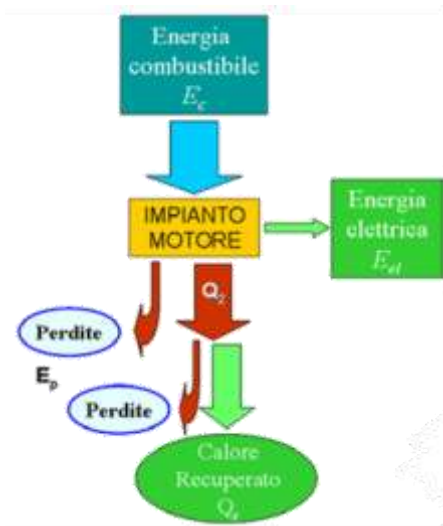


Figura3. Impianto motore cogenerativo.

Il rendimento termico di cogenerazione η_t indica quanta energia del combustibile è convertita in energia termica utile:

$$\eta_t = \frac{Q_r}{E_c}$$

Il rendimento globale η_g (chiamato anche Energy Utilization Factor, EUF) indica quanta energia del combustibile, è effettivamente sfruttata in forma elettrica o termica:

$$\eta_g = \frac{E_{el} + Q_r}{E_c} = \eta_{el} + \eta_t$$

Gli impianti di produzione combinata, dunque, convertono l'energia chimica di un combustibile in energia utile con un rendimento maggiore rispetto a quello degli impianti a motore semplice.

$$\eta_{el} + \eta_t = \eta_{g(\text{ciclo combinato})} > \eta_{g(\text{ciclo semplice})} = \eta_{el}$$

In generale, i principali vantaggi legati all'utilizzo di un impianto cogenerativo sono:

- Minor consumo di energia primaria grazie alla maggior efficienza del sistema. Infatti con impianti cogenerativi è possibile raggiungere indici EUF anche superiori a 0.8 (ovvero si riesce a sfruttare utilmente oltre l'80% dell'energia messa a disposizione dell'impianto), con conseguente minor consumo di combustibile a parità di servizio reso.

- Minori emissioni in atmosfera di gas climalteranti ed altre sostanze inquinanti. Infatti la migliore efficienza complessiva dei sistemi cogenerativi consente una riduzione nel consumo di combustibili e di conseguenza minori emissioni in atmosfera di gas climalteranti quali ad esempio la CO₂ e di altre sostanze inquinanti che risultano dai processi di combustione.

In generale un sistema cogenerativo è costituito da un impianto motore primo (generatore elettrico per la produzione di elettricità) e da uno scambiatori di calore (per recuperare il calore sviluppato). Per quanto riguarda i motori primi, le tecnologie di base ad oggi maggiormente impiegate sono:

- Impianti turbogas in ciclo semplice (il recupero di calore per la cogenerazione è effettuato direttamente dai gas di scarico) o in ciclo combinato (il recupero di calore per la cogenerazione è effettuato dopo aver utilizzato i gas di scarico per la produzione di vapore da utilizzare in una turbina a vapore);
- Impianti a vapore (possono essere a contropressione, se il calore è recuperato dal vapore scaricato dalla turbina, o a spillamento, se il calore è ottenuto da vapore estratto in uno stadio intermedio della turbina);
- Motori alternativi a combustione interna (ciclo Diesel o ciclo Otto; in entrambi i casi il calore viene principalmente dai gas di scarico e dal liquido di raffreddamento del corpo motore).

Alle precedenti è possibile tuttavia aggiungere alcune tecnologie innovative, o comunque oggi ancora non pienamente affermate a livello commerciale, quali le microturbine, i motori Stirling e le celle a combustibile.

Capitolo 5

Celle a combustibile

Le celle a combustibile sono fra i sistemi più promettenti per la produzione di energia elettrica, sia per la loro elevata efficienza energetica sia per il loro minimo impatto ambientale. Tale tecnologia trova impiego in diversi settori del mercato energetico: generazione distribuita, cogenerazione residenziale, generazione portatile e trazione (14).

Funzionamento della cella

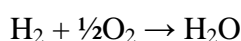
Le celle a combustibile sono sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (in genere idrogeno) direttamente in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico. Di conseguenza, esse non sono soggette alle limitazioni del ciclo di Carnot e permettono, quindi, rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali.

Una cella a combustibile funziona in modo analogo ad una batteria, in quanto produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico, tuttavia a differenza di quest'ultima consuma sostanze provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di operare senza interruzioni, finché al sistema viene fornito combustibile (idrogeno) ed ossidante (ossigeno o aria). Una cella è composta da due elettrodi di materiale poroso, separati da un elettrolita. Gli elettrodi fungono da catalizzatori per le reazioni di cella, che consumano fondamentalmente idrogeno ed ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno. L'elettrolita ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati dall'altra, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella.

La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella (15-17).

Termochimica delle reazioni

In condizioni di equilibrio, quando non si ha passaggio di corrente nel circuito esterno, l'energia elettrica massima ottenibile in una cella che opera a temperatura e pressione costante, è data dalla variazione di energia libera di Gibbs connessa alla reazione di combustione dell'idrogeno.



$$\Delta G = -nFE_{\text{rev}}$$

dove n è il numero di elettroni che partecipano alla reazione, F è la costante di Faraday e E_{rev} è il potenziale reversibile di cella. A circuito aperto (senza passaggio di corrente), la tensione di cella è massima e vale 1.229V in condizioni standard:

$$E_{\text{rev}} = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} = 1.229 \text{ V}$$

In queste condizioni la quantità di calore prodotta è data dalla seguente relazione:

$$Q_{\text{rev}} = T\Delta S = \frac{\Delta H}{\Delta G}$$

in cui ΔH è la variazione di entalpia connessa con la reazione globale di ossidazione del combustibile.

Quando si ha passaggio di corrente nel circuito esterno, si ha una diminuzione dell'energia elettrica disponibile a causa di limitazioni cinetiche, ovvero diminuisce ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - (T\Delta S + nF\eta)$$

A circuito chiuso, quindi, la tensione di cella è minore per effetto delle sovratensioni dovute alle limitazioni cinetiche (polarizzazione della cella):

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H - (T\Delta S + nF\eta)}{nF} = E_{rev} - \eta < 1.229 V$$

In altre parole, si ha una diminuzione dell'energia elettrica fornita con un corrispondente aumento del calore prodotto. Il calore sviluppato durante funzionamento della cella è maggiore di quello che si svilupperebbe teoricamente perché oltre al calore reversibile $T\Delta S$, dovuto alle proprietà termodinamiche del processo, è presente anche il calore irreversibile $nF\eta$, dovuto alle proprietà cinetiche del processo che determinano sovratensioni η (18).

$$Q = Q_{rev} + Q_{irr} = T\Delta S + nF\eta$$

Il processo elettrochimico comprende diversi stadi, i quali possono essere di natura chimica, fisica ed elettrochimica. La velocità di ciascuno stadio influenza la cinetica del processo elettrochimico, compromettendo il potenziale di cella. La riduzione del potenziale di cella è principalmente dovuta a tre sovratensioni, le quali sono correlate alla cinetica della reazione di ossidoriduzione elettrochimica (sovratensione di attivazione o di trasferimento di carica), alla cinetica del trasporto di massa (sovratensione di concentrazione) e alla cinetica del trasporto di carica (sovratensione ohmica).

Polarizzazione di attivazione

Essa deriva alla barriera energetica che occorre superare perché la reazione elettrochimica abbia luogo ed è, quindi, correlata alla velocità con cui la reazione si evolve. Le reazioni elettrochimiche globali sono costituite da un insieme di reazioni elementari, il quale include l'adsorbimento dei reagenti, la reazione di trasferimento di carica e, infine, il desorbimento dei prodotti. La polarizzazione di attivazione è collegata allo stadio lento della reazione, che risulta essere, generalmente, la reazione di assorbimento/desorbimento

Polarizzazione di concentrazione

Polarizzazione di concentrazione è dovuta a fenomeni di trasporto di massa che ostacolano le reazioni agli elettrodi: diffusione dei gas attraverso l'elettrodo, soluzione e dissoluzione dei reagenti e dei prodotti in e fuori l'elettrolita.

Polarizzazione ohmica

Polarizzazione ohmica è causata dalla resistenza al flusso di ioni nell'elettrolita e al flusso di elettroni attraverso i materiali di elettrodo:

A seconda della corrente erogata dalla cella, il decremento del potenziale di cella è dovuto a sovratensioni diverse. In particolare, a correnti basse la sovratensione predominante è quella dovuta al trasferimento di carica, a valori medi di correnti le prestazioni di cella sono affette principalmente dalla resistenza ohmica ed a valori elevati di corrente la sovratensione predominante è quella relativa alla diffusione, figura 1.

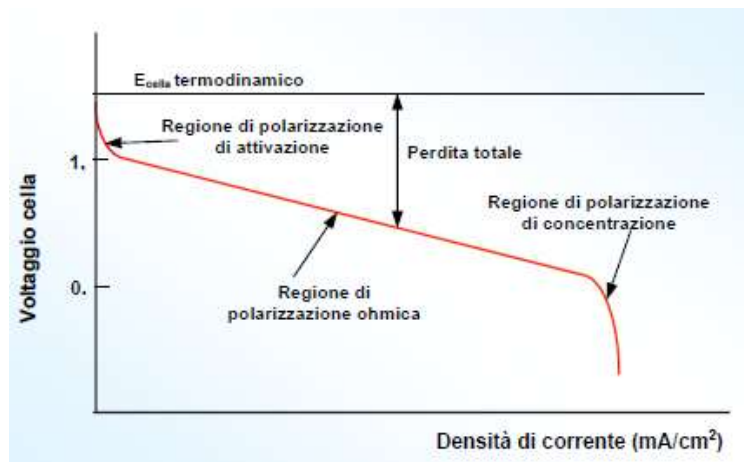


Figura1. Curva caratteristica tensione/densità di corrente, chiamata anche curva di polarizzazione

L'efficienza termodinamica di conversione energetica (η_t) per una cella a combustibile si calcola dal rapporto tra energia utile (ΔG) ed energia totale (ΔH) presente come energia chimica nel combustibile. Considerando la reazione globale di combustione dell'idrogeno, una cella mantenuta in condizioni standard di pressione e temperatura, presenta una efficienza teorica (a circuito aperto) per a 0.83.

$$\eta_t = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{237 \left(\frac{kJ}{mol}\right)}{286 \left(\frac{kJ}{mol}\right)} = 0.83$$

L'efficienza può essere espressa anche in funzione del potenziale di cella:

$$\eta_t = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{nF \Delta G^\circ}{nF \Delta H^\circ} = nF \frac{E_{teor}}{\Delta H^\circ}$$

Dove n è il numero di moli di elettroni in gioco (correlato col numero di moli di combustibile utilizzato), F è la costante di Faraday, E_{teor} è la tensione di cella a circuito aperto e ΔH° l'entalpia standard per la reazione di combustione dell'idrogeno.

A circuito chiuso, l'efficienza si calcola dal potenziale di cella reale (E_{real}). Inoltre, se la quantità di combustibile di alimentazione è maggiore dell'effettiva quantità di combustibile utilizzato, per il calcolo dell'efficienza si utilizza il numero di moli di elettroni usati (n_{usat}) e non numero di moli di elettroni totali disponibili (n_{disp}).

$$\eta = n_{usat} F \frac{E_{real}}{\Delta H^\circ} = n_{usat} F \frac{E_{real}}{\Delta H^\circ} \cdot \frac{E_{teor}}{E_{teor}} \cdot \frac{n_{disp}}{n_{disp}} = n_{disp} F \frac{E_{teor}}{\Delta H^\circ} \cdot \frac{E_{real}}{E_{teor}} \cdot \frac{n_{usat}}{n_{disp}} = \eta_t \cdot \eta_E \cdot \eta_n$$

dove η_{el} è l'efficienza elettrochimica, η_E è l'efficienza di tensione e η_n è l'efficienza di corrente (fattore di utilizza). Inoltre, poiché n indica le moli di elettroni usati, esso è direttamente correlato col numero di moli di combustibile utilizzato.

In realtà anche a circuito aperto la tensione misurata è minore di quella teorica. Le cause di tale irreversibile perdita di tensione non sono ancora ben definite, ma probabilmente sono dovute sia al trasporto indesiderato di idrogeno (crossover di idrogeno) e/o elettroni (corrente interna, cortocircuito interno) attraverso l'elettrolita sia alla presenza di reazioni elettrochimiche parassite che portano alla formazione di un potenziale misto.

$$E_{real}^{OCV} = E_{teor}^{OCV} - E_{cross} - E_{mix}$$

dove E_{real}^{OCV} è la tensione di cella misurata, E_{teor}^{OCV} è la tensione di cella teorica, E_{cross} è la perdita di tensione dovuta al movimento di idrogeno e/o elettroni lungo l'elettrolita e E_{mix} è la perdita di tensione dovuta a reazioni elettrochimiche parassite.

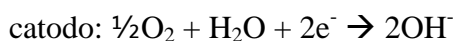
Classificazione delle celle

Esistono varie tecnologie di cella, ciascuna delle quali presenta caratteristiche e grado di sviluppo diverso. Normalmente le celle vengono classificate sulla base dell'elettrolita utilizzato (celle alcaline, ad elettrolita polimerico, ad acido fosforico, a carbonati fusi, ad ossidi solidi) o della temperatura di funzionamento (celle a bassa e ad alta temperatura).

Celle a combustibile alcaline

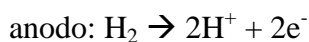
Le celle a combustibile alcaline hanno come elettrolita una soluzione acquosa di idrossido di potassio (19). La temperatura di esercizio è intorno ai 100°C perché vincolata dalla temperatura di ebollizione dell'acqua. Il catalizzatore utilizzato in entrambi gli elettrodi è il platino a causa della bassa temperatura di esercizio che non garantisce una reazione elettrodica cineticamente favorita. Tuttavia, poiché l'ambiente basico favorisce le reazioni elettrodiche, gli elettrodi possono utilizzare anche un catalizzatore a base di nichel: all'anodo nichel metallico e al catodo ossido di nichel.

Le specie chimiche che possono deteriorare le prestazioni della cella sono sia il monossido di carbonio, perché avvelena gli elettrodi a base di platino, sia l'anidride carbonica, perché reagisce con l'elettrolita formando carbonati, che si depositano sugli elettrodi ostruendo i pori. Le reazioni elettrodiche sono le seguenti:



Celle a combustibile ad elettrolita polimerico

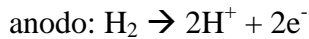
Le celle a combustibile ad elettrolita polimerico hanno come elettrolita un polimero organico con gruppi solforici acidi, che presenta una elevata conducibilità protonica solo in presenza di acqua (20). La temperatura di esercizio è intorno ai 100°C perché vincolata dalla temperatura di ebollizione dell'acqua. Il catalizzatore utilizzato in entrambi gli elettrodi è il platino a causa della bassa temperatura di esercizio che non garantisce una reazione elettrodica cineticamente favorita. La sola specie chimica che può deteriorare le prestazioni della cella è il monossido di carbonio, perché avvelena gli elettrodi a base di platino. Le reazioni elettrodiche sono le seguenti:



Celle a combustibile ad acido fosforico

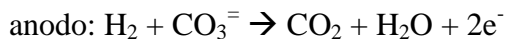
Le celle a combustibile ad acido fosforico hanno come elettrolita una soluzione acquosa a base di acido fosforico altamente concentrato (21). La temperatura di esercizio è intorno ai 200°C anche se è presente acqua, perché l'elevata concentrazione di acido fosforico innalza la temperatura di ebollizione dell'acqua. Il catalizzatore utilizzato in entrambi gli elettrodi è il platino a causa della

bassa temperatura di esercizio che non garantisce una reazione elettrodica cineticamente favorita. La sola specie chimica che può deteriorare le prestazioni della cella è il monossido di carbonio, perché avvelena gli elettrodi a base di platino. Le reazioni elettrodiche sono le seguenti:



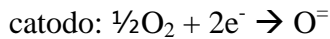
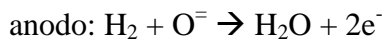
Celle a combustibile a carbonati fusi

Le celle a combustibile a carbonati fusi (22) hanno come elettrolita una miscela di carbonati fusi alla composizione eutettica in modo da avere la minima temperatura di fusione ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=62:38\text{mol}\%$). La temperatura di esercizio è intorno ai 650°C per garantire la fusione dell'elettrolita e, quindi, una apprezzabile conducibilità. Il catalizzatore utilizzato in entrambi gli elettrodi è a base di nichel perché le elevate temperature di esercizio garantiscono che le reazioni elettrodiche siano cineticamente favorita. A differenza delle altre celle a combustibile il monossido di carbonio non è un veleno, ma è sia un combustibile, perché reagisce elettrochimicamente sull'elettrodo, sia un rifornitore di idrogeno, perché reagisce con l'acqua producendo idrogeno. Le reazioni elettrodiche sono le seguenti:



Celle a combustibile ad ossidi solidi

Le celle a combustibile ad ossidi solidi (23) hanno come elettrolita un ossido solido, Y_2O_3 stabilizzata con ZrO_2 (YSZ). La temperatura di esercizio è intorno ai 1000°C per garantire la conducibilità ionica dell'elettrolita senza attivare quella elettronica. Il catalizzatore utilizzato in entrambi gli elettrodi non è a base di Platino perché le elevate temperature di esercizio garantiscono che le reazioni elettrodiche siano cineticamente favorita. Gli elettrodi sono entrambi a base di composti ceramici (Ni-YSZ all'anodo e Sr-LaMnO₃ al catodo), in modo che abbiano un coefficienti di espansione termica simile a quello dell'elettrolita per evitare fratture interne alla cella.. A differenza delle altre celle a combustibile il monossido di carbonio non è un veleno, ma è sia un combustibile, perché reagisce elettrochimicamente sull'elettrodo, sia un rifornitore di idrogeno, perché reagisce con l'acqua producendo idrogeno. Le reazioni elettrodiche sono le seguenti:



Struttura dell'impianto

Un impianto con celle a combustibile è costituito da cinque sezioni aventi diversa funzione: trattamento del combustibile, processo elettrochimico di conversione energetica, condizionamento della potenza elettrica, regolazione/recupero del calore, controllo gestionale.

Sezione per il trattamento del combustibile

Tale sezione converte il combustibile (gas naturale, metanolo, gas prodotti dalla gassificazione del carbone, biogas) in un gas di sintesi contenente idrogeno. La produzione di idrogeno viene ottenuta con sistemi che utilizzano processi di “steam reforming”, “ossidazione parziale” o “reforming auto termico”. Questa sezione non è necessaria se si utilizzano celle ad alta temperatura (MCFC e SOFC), in cui il reforming del combustibile avviene all'interno della cella stessa, o se si utilizzano celle ad alcol diretto (24), come il metanolo (25).

Sezione per il processo elettrochimico di conversione energetica

Tale sezione è costituita dalle celle che producono energia elettrica per via elettrochimica attraverso una reazione tra l'idrogeno alimentato all'anodo e l'ossigeno alimentato al catodo; la trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore che deve essere smaltito o recuperato in modo da non alterare le condizioni operative ottimali della cella.

Sistema di condizionamento della potenza elettrica

Tale sistema trasforma l'energia, prodotta sotto forma di corrente elettrica continua, in corrente alternata con specifiche caratteristiche.

Sistema di smaltimento/recupero del calore

Tale sistema consente lo smaltimento del calore o il suo recupero. Il calore smaltito consente di mantenere inalterate le condizioni operative ottimali delle celle a combustibile a basse temperature. Il calore recuperato può essere utilizzato all'interno dell'impianto veicolandolo verso una sezione diversa (come la sezione dedicata alla conversione del combustibile o quella dedicata alla

conversione elettrochimica dell'energia nelle celle a combustibile ad alte temperature) per raggiungere la temperatura ottimale di processo. Inoltre, il calore recuperato può essere utilizzato per utenze esterne.

Sistema di controllo gestionale

Tale sistema assicura il coordinamento delle diverse sezioni dell'impianto.

Impatto ambientale

Le emissioni degli impianti con celle a combustibile si mantengono infatti al di sotto di quelle di impianti di tipo tradizionale di taglia equivalente. Il contenuto in NO_x e CO è in pratica trascurabile, perché questi inquinanti si formano quando il combustibile ed il comburente sono a contatto diretto tra loro ed in particolare nella zona di reazione della fiamma. Anche la formazione di particolato e SO_x è trascurabile: ogni impianto con celle a combustibile prevede infatti la conversione e/o l'eliminazione degli SO_x prima dell'ingresso in cella. Un impianto a celle a combustibile presenta un'efficienza energetica superiore a quella dei sistemi convenzionali, anche nelle loro configurazioni più avanzate. Di conseguenza, si ha una significativa riduzione della quantità di CO₂ emessa, a parità di energia elettrica e calore prodotti.

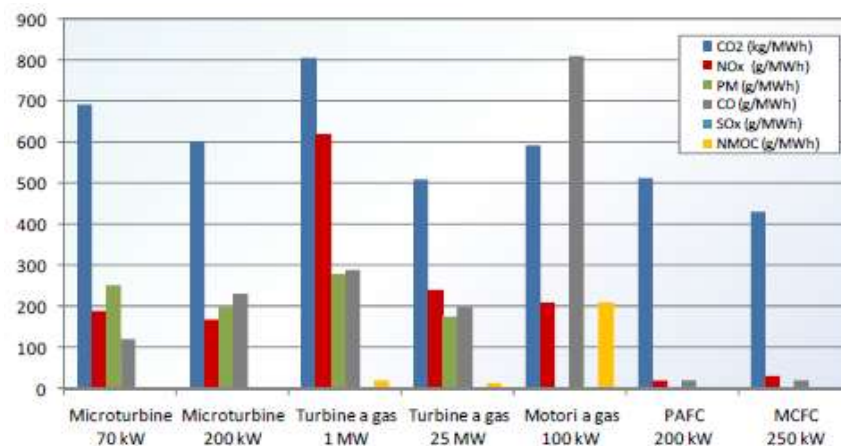


Figura2. Emissioni di impianti a celle a combustibile e di impianti di generazione di potenza di tipo tradizionale

Capitolo 6

Le celle a combustibile a carbonati fusi

Le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) sono celle a combustibile il cui elettrolita è costituito da carbonati. La temperatura di esercizio della cella deve essere tale da consentire all'elettrolita di esistere allo stato fuso e presentare, quindi, una apprezzabile conducibilità ionica. L'elettrolita fuso è supportato da una matrice porosa affinché la cella presenti migliori proprietà meccaniche. La matrice con l'elettrolita all'interno è chiamato "tile" (26, 27).

L'elevata temperatura di esercizio consente, inoltre, di evitare l'utilizzo di metalli nobili, come platino e oro, per la catalisi delle reazioni elettrochimiche, che può, quindi, essere espletata da materiali a base di nichel: l'anodo è nichel metallico, mentre il catodo è ossido di nichel.

L'ossido di nichel è preparato *in situ*. La cella, infatti, viene assemblata con entrambi gli elettrodi in nichel metallico, ma durante la fase di start-up della cella, l'ambiente ossidante del comparto catodico ossida il nichel.

Gli elettrodi sono porosi per consentire il contatto diretto di tre fasi: il gas elettrochimicamente attivo (H_2 all'anodo e O_2 al catodo), il catalizzatore solido (Ni all'anodo e NiO al catodo) e l'elettrolita fuso (Me_2CO_3).

Poiché sia il supporto dell'elettrolita sia gli elettrodi sono porosi, i carbonati fusi potrebbero disperdersi compromettendo le prestazioni della cella. Tuttavia, opportune dimensioni relative dei pori consente di evitare tale fenomeno.

La ripartizione di un liquido all'interno dei componenti la cella dipende, tuttavia, non solo dal diametro dei pori, ma anche dalla bagnabilità di ciascun componente. L'equazione seguente, derivante dall'equazione di Young, descrive l'equilibrio termodinamico per la distribuzione dell'elettrolita all'intero dei componenti la cella (28-31):

$$\frac{\gamma_c \cos\theta_c}{D_c} = \frac{\gamma_s \cos\theta_s}{D_s} = \frac{\gamma_a \cos\theta_a}{D_a}$$

Quando i diametri dei pori sono tali da soddisfare tale relazione, l'elettrolita è equamente ripartito tra i vari componenti. Se il diametro dei pori del catodo e dell'anodo sono grandi rispetto tale valore, l'elettrolita rimane intrappolato all'interno della matrice.

In realtà in ciascun componente i diametri dei pori non sono omogenei, ma variano casualmente attorno ad un valore medio. L'elettrolita, quindi, può essere presente non solo all'interno dei pori della matrice, ma anche all'interno di alcuni pori degli elettrodi. Ne consegue che i componenti della cella sono preparati in modo tale da presentare pori con una opportuna dispersione del diametro per consentire una distribuzione ottimale dei carbonati fusi (riempimento totalmente della matrice e parzialmente gli elettrodi).

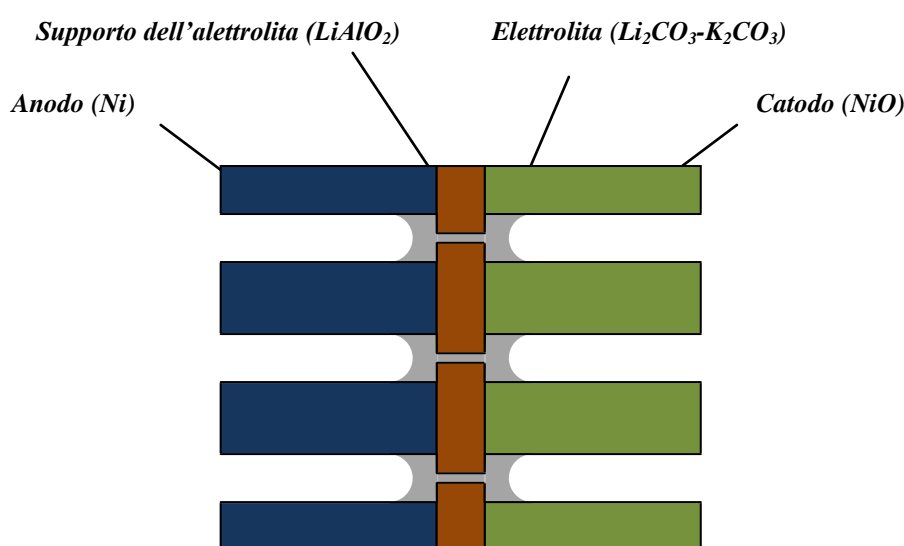
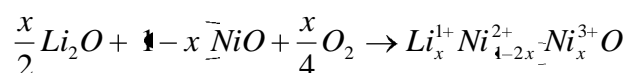


Figura1. Schema illustrante la distribuzione dell'elettrolita tra matrice ed elettrodi per effetto delle diverse dimensioni dei pori.

Il catodo

Il catodo, essendo costituito da ossido di nichel e presentando, quindi, una bassa conducibilità elettrica, viene drogato con ossido di litio. L'incorporazione dello ione litio nel reticolo cristallino dell'ossido di nichel avviene mediante la creazione di una buca di elettroni conseguente all'ossidazione di Ni^{2+} a Ni^{3+} . Lo ione Ni^{3+} può essere visto come una vacanza elettronica nella banda di valenza dell'ossido.



La litiazione solitamente si esegue in situ: durante lo start up della cella, l'ossido di nichel è litiato dal carbonato di litio presente nell'elettrolita.

La dissoluzione del catodo nell'elettrolita è un problema di primaria importanza, anche se la solubilità dell'ossido di nichel nei carbonati fusi è molto bassa. Lo ione nichel disciolto (Ni^{2+}), infatti, dopo aver saturato l'elettrolita in prossimità del catodo, migra verso l'anodo dove, incontrando un ambiente riducente (H_2), precipita come nichel metallico (Ni^0). Il processo, consentendo lo stabilirsi di un gradiente di concentrazione stazionario di Ni^{2+} , promuove la continua diffusione dello ione nichel dal catodo all'anodo e, quindi, la continua dissoluzione del catodo. Il nichel metallico, precipitando continuamente sul anodo, forma dendriti che compromettono le prestazioni della cella. Inoltre, i dendriti, crescendo continuamente, possono raggiungere il catodo e cortocircuitare la cella. Per minimizzare la dissoluzione del catodo si può agire sull'elettrolita, sul catodo o sulle condizioni operative.

La solubilità del catodo dipende dall'acidità e, quindi, dalla composizione dei carbonati. L'acidità dei carbonati (Me_2CO_3) è definita dalla quantità di ossidi coniugati (Me_2O) presenti.

Equilibrio acido/base nei sali fusi:

$$\text{CO}_3^{2-} \begin{matrix} \leftarrow \\ \rightarrow \end{matrix} \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$$

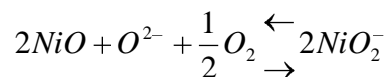
Allora, i carbonati (per esempio K_2CO_3) che non si dissociano in ossidi sono acidi, mentre i carbonati (per esempio Li_2CO_3) che si dissociano in ossidi sono basici.

Il meccanismo di dissociazione di NiO varia con il grado di acidità dei carbonati fusi.

▪ In carbonati fusi acidi si ha:

$$\text{NiO} \begin{matrix} \leftarrow \\ \rightarrow \end{matrix} \text{Ni}^{2+} + \text{O}^{2-}$$

▪ In carbonati fusi basici si ha:

$$\text{NiO} + \text{O}^{2-} \begin{matrix} \leftarrow \\ \rightarrow \end{matrix} \text{NiO}_2^{2-}$$


Utilizzando un elettrolita composto da una miscela di K_2CO_3 e Li_2CO_3 si può ottenere un valore di acidità che minimizza la dissoluzione di NiO (32). Attualmente l'elettrolita è costituito dalla composizione eutettica $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=62:32\text{mol}\%$.

È interessante notare, inoltre, che aumentando lo spessore dell'elettrolita si prolunga la vita della cella perché i dendriti di nichel metallico che crescono sull'anodo devono percorrere una distanza

maggiore prima di raggiungere il catodo. Purtroppo, però, un elettrolita di spessore maggiore compromette le prestazioni della cella perché accresce la polarizzazione ohmica. La cella con un elettrolita spesso composto da Na_2CO_3 e Li_2CO_3 presenta, tuttavia, prestazioni analoghe a quelle di una cella con un elettrolita sottile composto da K_2CO_3 e Li_2CO_3 , ma con il vantaggio di avere una vita più lunga.

Un altro modo per minimizzare la dissoluzione del catodo è agendo sulle condizioni operative, come la pressione parziale di anidride carbonica, la pressione parziale di acqua e la temperatura. In particolare, la solubilità del catodo dipende dalla pressione parziale di anidride carbonica (33) per due motivi:

- La dissoluzione di NiO coinvolgere direttamente CO_2 :
$$\text{NiO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$$

- L'acidità dei carbonati dipende da P_{CO_2} :
$$\text{CO}_3^{2-} \begin{matrix} \leftarrow \\ \rightarrow \end{matrix} \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$$

Purtroppo basse pressioni parziali di CO_2 , anche se riducono sensibilmente la velocità di dissoluzione di NiO influenzano negativamente la cinetica catodica. L'utilizzo di una adeguata pressione parziale di CO_2 (0.15 - 0.20 atm) consente di minimizzare la dissoluzione di NiO senza compromettere le prestazioni della cella.

Un ultimo metodo per minimizzare la dissoluzione del catodo si basa l'utilizzo catodi innovativi. Essi possono essere costituiti da ossido di nichel con un agente chimico addizionato (MgO , Fe_2O_3) che ostacoli la sua dissoluzione; ma possono essere costituiti anche da materiali alternativi all'ossido di nichel (LiFeO_2 , LiCoO_2) che non siano solubili nei carbonati fusi.

L'anodo

L'anodo, sottoposto a sforzo costante ad alta temperatura durante la vita della cella, presenta una struttura morfologica non è stabile perché il nichel poroso tende a sinterizzare e compattarsi. La variazione delle dimensioni dei pori compromette la corretta ripartizione dell'elettrolita all'interno della cella.

Il problema della sinterizzazione dell'anodo è eliminato aggiungendo il cromo. Esso, infatti, durante la vita della cella si trasforma in LiCrO_2 , che inibisce la sinterizzazione dell'anodo perché,

segregandosi nel bordo grano, impedisce la diffusione di nichel metallico tra grani attraverso i colli di giunzione.

Tuttavia, l'anodo costituito dalla lega nichel-cromo tende a deformarsi per effetto dello scorrimento viscoso, compromettendo la ritenzione dell'elettrolita. Inoltre, il cromo durante la formazione di LiCrO_2 consuma l'elettrolita. In alternativa alla lega nichel-cromo, l'anodo può essere costituito da una lega nichel-alluminio, che ostacola la sinterizzazione senza compromettere molto le prestazioni della cella perché è resistente allo scorrimento viscoso e non consuma l'elettrolita.

Un altro importante problema del materiale anodico è la sua intolleranza allo zolfo. Il principale composto dello zolfo che compromette le prestazioni della cella è l'acido solfidrico, il quale blocca i siti attivi dell'anodo che catalizzano la reazione elettrodica di ossidazione dell'idrogeno e la reazione chimica di water gas shift del monossido di carbonio.

Inoltre, il gas uscente dal comparto anodico, che presenta una frazione di anidride carbonica in seguito alla reazione elettrodica, viene riciclato nel comparto catodico che necessita di proprio di anidride carbonica per la ridurre l'ossigeno. Prima del riciclo, il gas esausto anodico è sottoposto ad un processo di combustione per ossidare l'idrogeno residuo. Durante la combustione, eventuali tracce di acido solfidrico formano anidride solforosa. L'anidride, introdotta nella cella dal comparto catodico, reagisce con i carbonati fusi formando solfati, i quali migrano verso l'anodo avvelenandolo.

Attualmente non sono stati individuati materiali resistenti allo zolfo da utilizzare come anodo nelle celle a combustibile a carbonati fusi in alternativa al nichel metallico.

Il tile

La matrice in cui è alloggiato l'elettrolita è costituito da $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Tale matrice durante l'esercizio della cella subisce una trasformazione strutturale e chimica. In particolare si osserva una trasformazione di fase ($\gamma\text{-LiAlO}_2 \rightarrow \alpha\text{-LiAlO}_2$) e un accrescimento delle particelle che, alterando la porosità della matrice, compromette la distribuzione dell'elettrolita nella cella. Per evitare tale inconveniente si tende ad usare come matrice direttamente $\alpha\text{-LiAlO}_2$.

Un altro problema relativo al tile è la sua elevata resistenza elettrica. Infatti, le prestazioni della cella dipendono molto dalla sovratensione ohmica totale di cella $\eta(\Omega)_{\text{tot}}$ e il componente che influenza maggiormente tale sovratensione è l'elettrolita (34), circa il 70% del valore di $\eta(\Omega)_{\text{tot}}$.

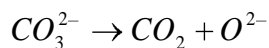
La polarizzazione ohmica dell'elettrolita è funzione della morfologia della matrice e della natura chimica dell'elettrolita stesso:

$$\eta_{\Omega} = \rho \frac{S}{\ell}$$

Per minimizzare la polarizzazione ohmica si può, quindi, utilizzare un elettrolita alternativo con bassa resistività ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3=60:40\text{mol}\%$) e una matrice sottile altamente porosa.

La resistività dell'elettrolita può essere ridotta anche aumentando la percentuale di Li_2CO_3 , che presenta una conducibilità ionica maggiore rispetto quella di Na_2CO_3 e K_2CO_3 . Tuttavia, un'eccessiva aggiunta di Li_2CO_3 compromette le prestazioni e la vita della cella perché in Li_2CO_3 la solubilità dei gas è bassa e la corrosione dei metalli è favorita.

Un ultimo problema del tile è la perdita di elettrolita nel tempo secondo la reazione seguente:



Poiché i carbonati possono evaporare in seguito alla reazione di formazione di CO_2 , un aumento della pressione parziale di CO_2 ostacola la perdita di elettrolita.

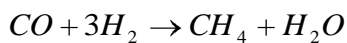
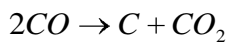
I piatti bipolari

I piatti bipolari, interposti tra le celle a combustibile di uno stack, hanno la funzione di separare le celle fisicamente e di connetterle elettricamente. Essi sono costituiti da acciaio inossidabile (310S, 316L). Un lato dei piatti bipolari è a contatto diretto con l'anodo, mentre l'altro lato è a contatto diretto con il catodo.

L'acciaio tende a formare cricche se sottoposto ad un flusso di idrogeno, quindi, è necessario rivestire il lato del piatto bipolare esposto all'ambiente riducente del comparto anodico con uno strato di nichel metallico (35-38). Il processo di fragilimento dell'acciaio sotto flusso di idrogeno gassoso è dovuto alla inclusione di idrogeno nell'acciaio. In particolare l'idrogeno gassoso penetra nell'acciaio sotto forma di idrogeno atomico e diffonde nel suo interno fino ad incontrare un difetto, per esempio un bordo grano, dove si accumula. Successivamente, l'idrogeno atomico si ricombina e forma idrogeno gassoso. Il continuo accumulo di idrogeno gassoso fa aumentare progressivamente la pressione all'interno dell'acciaio fino al raggiungere un valore critico a causa del quale si formano di cricche.

La pressione

In generale un aumento della pressione produce un aumento del potenziale di cella perché aumentano le pressioni parziali dei reagenti, aumenta la solubilità dei gas e aumenta la velocità di trasporto di massa. Tuttavia un eccessivo aumento della pressione compromette sia le prestazioni sia la vita della cella per effetto di reazioni secondarie che possono avvenire sia all'anodo che al catodo. Una pressione elevata del gas anodico contenente tracce di CO può compromettere le prestazioni e la vita della cella. Esso, infatti, può precipitare come particolato carbonioso con conseguente ostruzione dei pori dell'anodo oppure formare metano con conseguente consumo di idrogeno.



Una pressione elevata del gas catodico può compromettere le prestazioni e la vita della cella perché l'anidride carbonica in esso presente può favorire la dissoluzione del catodo.

La temperatura

Un aumento della temperatura produce sia effetti positivi che negativi. Di conseguenza, la temperatura operativa della cella a carbonati fusi deve essere tale da ottenere il compromesso ottimale tra tali effetti contrastanti.

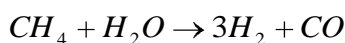
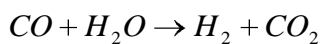
Gli effetti positivi sono legati alla diminuzione di tutte le sovratensioni (perché diminuisce la resistenza al trasferimento di carica ed aumenta sia la conducibilità che la diffusività) e alla promozione della reazione di water gas shift (perché aumenta la costante di equilibrio).

Gli effetti negativi sono, invece, collegati alla diminuzione del potenziale di cella (come aspettato dalla legge che regola la dipendenza di ΔG dalla temperatura), alla inibizione della esotermica reazione globale di cella (come aspettato dall'equazione di Van't Hoff), alla promozione delle reazioni di corrosione (come la dissoluzione del catodo e infragilimento dei piatti bipolari).

La composizione dei gas

Il gas da fornire al catodo deve essere costituito da ossigeno e anidride carbonica. La reazione elettrochimica coinvolge due moli di CO₂ ogni mole di O₂. Le prestazioni di una cella sono ottimizzate, quindi, con l'utilizzo di un gas contenente CO₂ e O₂ in rapporto molare 2:1.

Il gas da fornire all'anodo deve essere costituito teoricamente solo da idrogeno. La reazione elettrochimica, infatti, coinvolge solo una mole di H₂ ogni mole di carbonato. Tuttavia, all'anodo si immette anche CO₂ per sfavorire l'evaporazione dell'elettrolita. Inoltre, se il comburente presenta tracce di CO o CH₄ è conveniente umidificare il gas per consentire la loro conversione a idrogeno attraverso la reazione di water gas shift e la reazione di steam reforming



Il reforming interno

Le celle a combustibile a carbonati fusi possono essere progettate in modo tale che all'interno della cella possa avvenire il reforming di specie chimiche organiche di basso peso molecolare. In questo modo è possibile alimentare direttamente le celle con combustibili alternativi all'idrogeno (come per esempio il metano). L'energia termica necessaria per sostenere la reazione di reforming (reazione endotermica) non è fornita dall'esterno perchè viene utilizzato il calore prodotto nel comparto anodico della cella, dove avviene la reazione di ossidazione dell'idrogeno (reazione esotermica). Ciò consente una semplificazione dell'impianto e un conseguente abbattimento dei costi. Inoltre, impianti con cella a combustibile a reforming interno sono più efficienti.

Le celle con reforming interno sono progettate in modo da poter avere o reforming interno diretto o reforming interno indiretto. Nelle celle con reforming interno diretto gli idrocarburi subiscono il processo di reforming all'interno del comparto anodico e il continuo consumo di idrogeno sull'anodo favorisce la reazione di reforming. Nelle celle con reforming interno indiretto, invece, gli idrocarburi subiscono il processo di reforming in un comparto adiacente al comparto anodico per consentire lo scambio di calore.

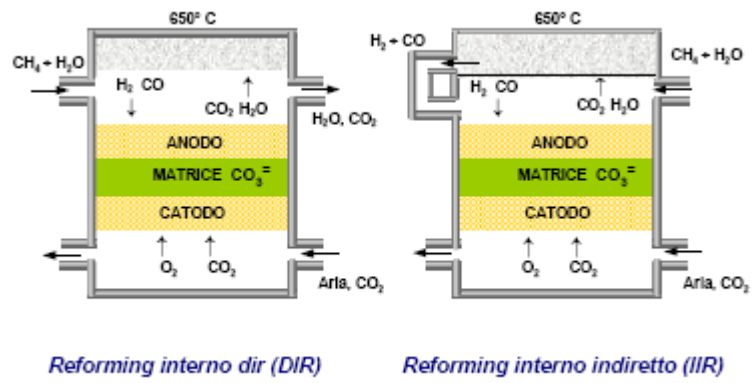


Figura2. Schema di funzionamento di una cella MCFC con reforming interno diretto e con reforming interno indiretto.

Capitolo 7

Le celle a combustibile a carbonati fusi alimentate con biogas

Tra il 1973, anno della crisi petrolifera, ed il 2005, l'offerta dell'energia primaria da fonti rinnovabili nei Paesi OCSE è raddoppiata, passando da circa 170 a 340 milioni di tonnellate di petrolio equivalenti. In particolare, tale incremento è imputabile in larga parte al contributo delle biomasse che, a differenza delle altre fonti rinnovabili, presentano due diverse applicazioni nel settore energetico:

- Produzione diretta di energia, sia elettrica che termica, mediante processi biochimici o termochimici.
- Produzione di vettori energetici di diversa natura chimica e diverso stato fisico, come il biodiesel, il bioetanolo e il biogas.

La penetrazione delle biomasse nel mercato energetico è favorita da azioni governative che denunciano una linea politiche a favore dell'ambiente e dello sviluppo socio-economico (39-41). Infatti, la bioenergia concorre alla riduzione delle emissioni di gas serra, promuove la diversificazione delle fonti energetiche, aumentando la sicurezza globale di approvvigionamento energetico e riducendo la dipendenza locale da Paesi esportatori di combustibile fossile (42). Inoltre, nei Paesi in via di sviluppo, la produzione di bioenergia promuove, indirettamente, anche la sicurezza alimentare (43). Infatti, l'aumento della disponibilità di cibo è una conseguenza dello sviluppo delle infrastrutture rurali e l'incremento della produttività agricola in seguito all'utilizzo di fertilizzanti derivanti dai processi industriali della biomassa. Inoltre, l'aumento dell'accesso al cibo

è una conseguenza dell'incremento occupazionale promosso dalla nascita di nuove forme di lavoro in seguito all'estensione del campo di interesse delle zone rurali anche nel mercato energetico.

La biomassa è materiale organico non fossile di origine animale e vegetale il cui contenuto energetico proviene dalla conversione dell'energia solare tramite la fotosintesi clorofilliana. A causa del suo basso contenuto energetico, è necessario estrarre l'energia chimica in essa contenuta mediante l'utilizzo di tecnologie altamente efficienti, come le celle a combustibile (44, 45). Queste, oltre ad essere un sistema efficiente per la conversione energetica perché non presentano i limiti imposti dal ciclo di Carnot, sono anche ambientalmente sostenibili perché non partecipano all'inquinamento acustico ed atmosferico.

L'anello di congiunzione tra biomassa e celle a combustibile è l'idrogeno. Le celle a combustibile, infatti, sono alimentate con idrogeno, il quale può essere prodotto dal reforming di idrocarburi leggeri provenienti da processi termochimici o biochimici della biomassa. Tuttavia, la produzione di bioenergia per via elettrochimica è conveniente solo accoppiando alcune tipologie di biomassa e di celle a combustibile. La biomassa, infatti, deve soddisfare alcuni requisiti relativi sia alla sua natura chimica sia alla sua accessibilità: in particolare, essa deve avere una elevata quantità di atomi di idrogeno nelle sue catene idrocarburiche e deve essere accessibile sia per il basso costo sia per la facile reperibilità. Tali requisiti sono soddisfatti dai reflui zootecnici, civili e agroindustriali, che consentono la produzione di biogas tramite la digestione anaerobica (46).

Il biogas presenta diversi ulteriori vantaggi derivanti sia dalla sua composizione chimica sia dalla biomassa originaria. Infatti, dal metano, il principale costituente del biogas, è possibile ottenere idrogeno con una resa elevata perché la cinetica del reforming di idrocarburi leggeri consente di controllare la formazione dei sottoprodotti. Inoltre, le biomasse da cui si ottiene il biogas sono reflui zootecnici, civili o agroindustriali, quindi la produzione di bioenergia da biogas presenta il duplice vantaggio di gestione dei rifiuti organici (waste management) e produzione sostenibile di energia (waste-to-energy).

Le celle a combustibile utilizzabili per la produzione di bioenergia sono quelle che lavorano ad alta temperatura perché sono maggiormente tolleranti verso le eventuali impurezze presenti nel combustibile e perché possono essere alimentate direttamente con idrocarburi leggeri (47). Tra le celle a combustibile ad alta temperatura, le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) hanno una tecnologia avanzata che le rende prossime alla commercializzazione. Inoltre, le MCFC presentano alcuni vantaggi intrinseci dovuti alle condizioni di esercizio e alla natura dei componenti. Esse, infatti, lavorano a 650°C, temperatura ottimale sia per il reforming interno sia per l'utilizzo del calore generato, e usano un elettrolita a base di carbonati fusi, il cui stato fisico liquido minimizza la resistenza di contatto con l'elettrodo e consente di sigillare la cella.

Per alimentare una cella a combustibile a carbonati fusi con biogas è necessario trasformare il metano in idrogeno attraverso un processo di reforming ed eliminare le impurezze presenti con una fase intermedia di clean up (48).



Figura1. Schema del impianto integrato per la produzione di bioenergia con le celle a combustibile

Nel biogas sono, infatti, presenti piccole concentrazioni di sostanze che possono avvelenare sia il catalizzatore del reformer, sia gli elettrodi della fuel cell. I principali inquinanti presenti nel biogas che possono danneggiare gravemente l'anodo della MCFC sono i composti dello zolfo. Lo zolfo è un costituente delle proteine che compongono il substrato organico del biodigestore e che vengono degradate in ambiente anaerobico con formazione di composti inorganici. Anche a basse concentrazioni, l'acido solfidrico, che risulta essere il composto dello zolfo predominante, provoca la degradazione dell'anodo. La conseguente perdita di prestazioni della cella determina sia una diminuzione della potenza erogata sia una riduzione della vita operativa. (49, 50) Per superare il problema dell'avvelenamento da acido solfidrico è necessario sviluppare un processo di digestione anaerobica selettivo in modo da promuovere la formazione di metano ed inibire, nel contempo, i processi parassiti di formazione dell'acido solfidrico (51), ottimizzare il processo di desolfurazione (52) per ridurre la quantità di zolfo a valori tollerati dall'anodo MCFC o sviluppare nuovi materiali anodici con elevata tolleranza allo zolfo e con efficienti capacità rigenerative (53-55).

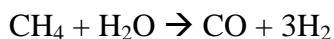
Effetti del biogas sulle prestazioni di cella

Le celle a combustibile a carbonati fusi con reforming interno possono essere alimentate direttamente con gas ricchi di idrocarburi leggeri come il biogas, il cui componente principale è il metano. In realtà, la composizione del biogas varia considerevolmente a secondo della biomassa di origine, delle condizioni operative (batteri, temperatura, acidità) e del tipo di digestore (covered

lagoon, complete mix and plug-flow digester), ma la sua composizione media secca è CH₄ (55-65%), CO₂ (35-45%), N₂ (1-5%), H₂ (1-5%), H₂S (80-4000ppm). Il biogas umido rappresenta, quindi, un ideale combustibile per le celle a combustibile a carbonati fusi perché i composti principali favoriscono il funzionamento della cella, mentre quelli secondari, ad eccezione dell'acido solfidrico, sono poco influenti.

Metano

Il metano è convertito in idrogeno mediante la reazione di steam reforming interno



che avviene contemporaneamente alla reazione di ossidazione elettrochimica dell'idrogeno nel comparto anodico.

Anidride carbonica

L'anidride carbonica, che è anche il prodotto della reazione elettrodica di ossidazione dell'idrogeno, partecipa alla reazione di dissociazione dello ione carbonato prevenendo la perdita di elettrolita per evaporazione.



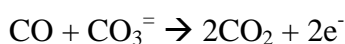
Tuttavia nel biogas sono presenti modeste quantità di altri composti chimici, il cui effetto sulle prestazioni di cella non è sempre facilmente deducibile a priori.

Azoto

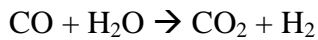
L'azoto è un costituente inerte che agisce come diluente.

Monossido di carbonio

Il monossido di carbonio, proveniente dal reforming del metano, può subire diverse reazioni all'interno della cella combustibile a carbonati fusi (56, 57). Il monossido di carbonio può reagire sull'elettrodo per via elettrochimica. Esso, quindi, è un vero e proprio combustibile per le MCFCs.



Inoltre, il sistema CO/H₂O può essere considerato una riserva di idrogeno, il quale si forma dalla reazione di water gas shift.



Tuttavia, a causa della reazione di Boduard, il CO ha anche effetti negativi sulle prestazioni di cella in quanto si può incorrere alla formazione di particolato carbonioso che ostruisce i pori dell'elettrodo.

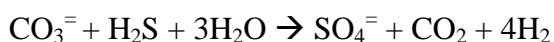


Acido solfidrico

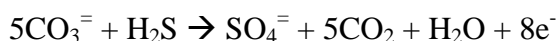
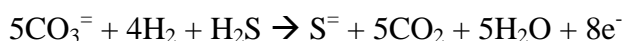
L'acido solfidrico degrada tutti i componenti di cella mediante reazioni sia chimiche sia elettrochimiche.

Elettrolita

L'acido solfidrico reagisce chimicamente con i carbonati formando sia solfuri sia solfati e riducendo la quantità dei portatori di carica elettrochimicamente attivi. In questo modo le prestazioni di cella diminuiscono, anche se la conducibilità ionica dell'elettrolita non varia sensibilmente perché gli anioni carbonato sono sostituiti da un numero equivalente di anioni a base di zolfo.

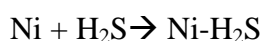
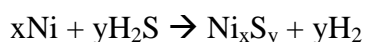


L'acido solfidrico può reagire con i carbonati anche elettrochimicamente a formare solfuri e solfati. I potenziali standard per tali reazioni sono rispettivamente -0.986 V e -1.037 V.

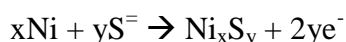


Anodo

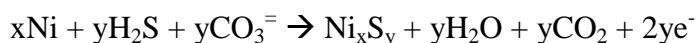
Le reazioni dell'acido solfidrico con il nichel possono essere di varia natura (58): formazione in bulk di solfuri di nichel per via chimica; solforazione della superficie per adsorbimento fisico (adsorbimento di molecole di acido solfidrico); solforazione della superficie per chemiadsorbimento (adsorbimento di atomi di zolfo).



Inoltre, in celle elettrochimiche l'acido solfidrico può degradare l'anodo a base di nichel per via elettrochimica: gli ioni solfuro disciolti nell'elettrolita partecipano alle reazioni elettrodiche di formazione di solfuri di nickel.



la reazione globale a partire da acido solfidrico è la seguente:



Tutti i prodotti delle reazioni di solforazione influenzano le proprietà chimicofisiche dell'anodo, bloccando sia i siti elettrocatalitici per l'ossidazione dell'idrogeno sia i siti catalitici per la reazione di shift dell'acqua, cambiando la bagnabilità dell'anodo verso i carbonati, modificando sia la superficie sia la struttura porosa dell'anodo e alterando la conducibilità sia elettrica sia ionica dello stesso.

Catodo

Se l'anidride carbonica richiesta dal catodo proviene dal riciclo del gas anodico combusto, nel gas catodico in ingresso saranno presenti ossidi dello zolfo. Tuttavia, i dati disponibili in letteratura sulla stabilità di materiali catodici a base di ossido di nichel in presenza di anidride solforosa sono estremamente limitati.

Capitolo 8

Tecniche analitiche

Durante l'intero processo per la produzione del materiale ceramico desiderato è interessante studiare le caratteristiche dei prodotti intermedi: polveri, slurry e green tape. Le tecniche analitiche utilizzate per la loro caratterizzazione sono le seguenti:

- **Analisi strumentale:**
 - ✓ **Microscopia Elettronica a Scansione accoppiata con la Spettroscopia a Raggi X a Diffusione di Energia (SEM-EDX)**, utile per studiare la morfologia dei campioni, determinare le dimensioni ed il grado di aggregazione delle particelle delle polveri e verificare l'omogeneità della composizione chimica dei campioni.
 - ✓ **Diffrazione a Raggi X da polveri (XRPD)**, utile per identificare la natura chimica dei campioni e determinare le dimensioni dei cristallini formati.
 - ✓ **Fluorescenza a Raggi X (FRX)**, utile per effettuare una analisi elementare accurata.
 - ✓ **Analisi Termo Gravimetrica (TGA)** utili per definire la cinetica dei processi di decomposizione.
 - ✓ **GasCromatografia (GC)**, utile per analizzare il gas entranti/uscenti dalla cella a combustibile
 - ✓ **Spettroscopia di Impedenza Electrochimica (EIS)**, utile per studiare i processi cinetici che avvengono all'interno della cella elettrochimica.
 - ✓ **Caratterizzazione elettrochimica:**
 - **Misure in galvano statica**, per determinare le curve di polarizzazione;
 - **Misure a corrente interrotta**, per determinare la resistenza interna della cella;
 - **Metodo Van der Pauw**, per determinare la conducibilità di un materiale.

- **Analisi computazionale**
 - ✓ **Chemiometria**, utile per studiare sistemi che multivariati

- ✓ **Analisi di Rietveld**, utile per affinare la struttura cristallina, trovata mediante analisi bibliografica.

Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una analisi in cui si misura il peso del campione in funzione della temperatura (59). La variazione di peso del campione è una conseguenza della sua decomposizione e concomitante eliminazione dei prodotti gassosi. Il grafico che ne deriva è un grafico a gradini.

L'analisi termogravimetrica derivata (DTG) è una elaborazione matematica dei dati ottenuti con la TGA. In fatti, la DTG riporta in grafico la derivata prima della variazione di peso in funzione della temperatura. Il grafico, quindi, è costituito da una serie di picchi ed ogni picco è correlato ad un singolo stadio di decomposizione. Inoltre, l'area di ciascun picco risulta essere proporzionale alla perdita in peso del campione in seguito alla reazione corrispondente.

Il grafico DTG, rispetto ad un grafico TGA, consente un'analisi dei dati migliore perché presenta una elevata risoluzione; quindi, due reazioni che avvengono a temperature molto prossime sono facilmente distinguibili.

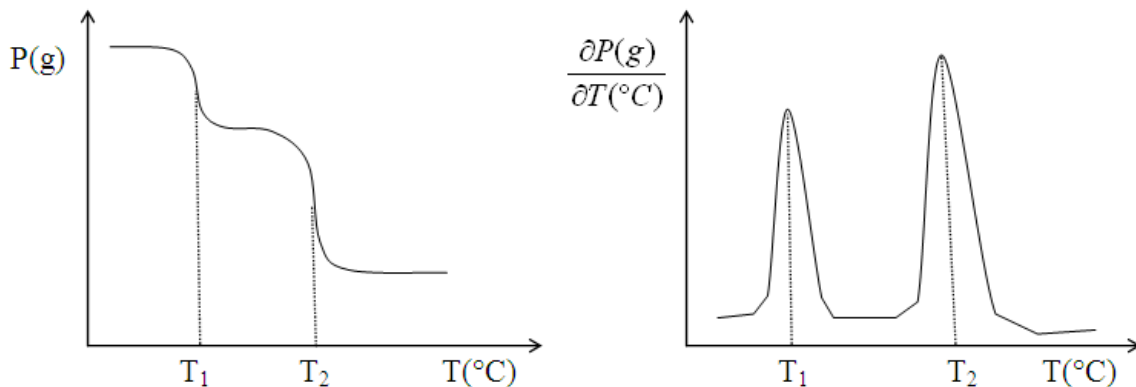


Figura1. a) Nella TGA il peso del campione diminuisce all'aumentare della temperatura; b) Nella DTG si ha un picco in corrispondenza della perdita di peso del campione.



Figura2. Strumentazione di laboratorio usata per le analisi termiche

Diffrazione a raggi X da polveri

Un fascio di raggi X, che colpisce la faccia di un cristallo con un certo angolo di incidenza θ , in parte viene diffusa dallo strato di atomi presenti sulla superficie e in parte penetra fino al secondo strato atomico. La frazione che incide sul secondo strato atomico in parte viene diffusa e in parte penetra fino al secondo strato atomico. L'effetto totale della diffusione da parte di centri cristallini regolarmente spazati è la diffrazione del fascio (60, 61).

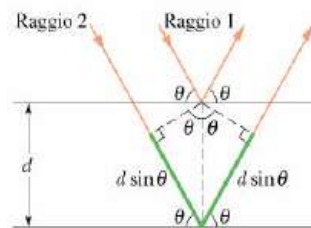


Figura3. Diffrazione dei raggi X.

I raggi X che appaiono riflessi dal cristallo sono quelli derivanti da una interazione costruttiva dei raggi X diffusi dai diversi piani reticolari, ovvero sono quelli che presentano angoli di incidenza tali da soddisfare l'equazione di Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Di conseguenza, lo spettro di diffrazione contiene informazioni sulla struttura atomica del cristallo. Un fascio di raggi X che attraversa una polvere, incontra moltissimi cristalliti. Tali cristalli presentano orientazioni casuali e ,quindi, alcuni saranno orientati in modo tale da avere piani cristallini con angoli di incidenza utili a riflettere i raggi X incidenti. Il fascio di raggi X riflesso forma un angolo di 2θ con il fascio di raggi X incidente, delimitando un cono con angolo solido 4θ . I raggi X riflessi possono essere rilevati sia da una lastra fotografica circolare sia elettronicamente.

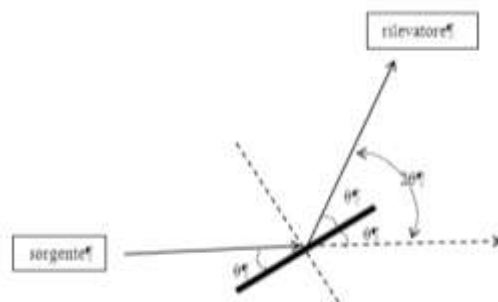


Figura4. Un cristallita può essere orientato in modo tale che un piano cristallino formi con i raggi X incidenti l'angolo θ di diffrazione. Le possibili orientazioni dei cristalliti che soddisfano questa condizione sono tali da generare un cono di radiazione diffratta con angolo solido 4θ .

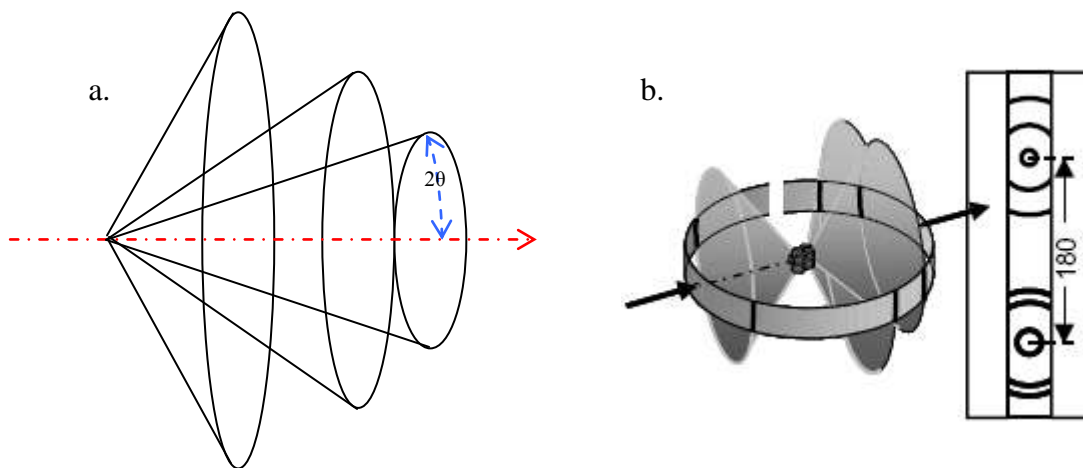


Figura5. a) Coni di diffrazione di diversi piani cristallini; b) Registrazione simultanea dei coni di diffrazione su una pellicola fotografica circolare.



Figura6. Strumentazione di laboratorio usata per le analisi spettroscopiche XRPD.

Fluorescenza X

L'assorbimento di raggi X produce ioni elettronicamente eccitati che tornano al loro stato fondamentale mediante transizioni che coinvolgono elettroni dei livelli di energia più elevati. Lo ione, quindi, ritorna al suo stato fondamentale attraverso una serie di transizioni caratterizzate dall'emissione di radiazione X (fluorescenza X). Lo spettro di emissione X è ampiamente utilizzato sia per analisi qualitative (identificazione di elemento con numero atomico maggiore di quello dell'ossigeno) sia per analisi quantitative (62).

Le tre classi base sono costituite da strumenti a dispersione di lunghezza d'onda, strumenti a dispersione di energia e strumenti non dispersivi. Nel primo caso, il fascio X viene collimato e disperso nelle sue componenti a diversa lunghezza d'onda attraverso un cristallo. Nel primo caso, il

fascio X viene disperso nelle sue componenti attraverso strumenti elettronici per la discriminazione dell'energia.

Lo spettro riporta in ordinate i conteggi raccolti dai canali e nelle ascisse l'energia espressa in keV. L'identificazione dei picchi è effettuata per confronto con tabelle delle righe di emissione degli elementi.

Microscopio Elettronico a Scansione

La Microscopia Elettronica a Scansione consente di avere una conoscenza dettagliata su scala sub micrometrica della natura fisica e della composizione chimica della superficie dei solidi (63-65).

Per ottenere un'immagine al microscopio elettronico, la superficie di un campione solido viene percorsa con un fascio elettronico finemente focalizzato. Quando una superficie viene investita da un fascio di elettroni ad alta energia, vengono prodotti diversi tipi di segnali, dovuti a elettroni retro diffusi, secondari e Auger, fluorescenza X e altri fotoni con energie varie. Tutti questi segnali sono stati usati per studi di superfici, ma quelli alla base della microscopia elettronica a scansione sono gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi.

Quando l'intero campione viene irradiato muovendo il fascio elettronico lungo tutto la superficie, l'immagine viene prodotta controllando l'intensità dei punti sullo schermo del tubo a raggi catodici colpiti dagli elettroni provenienti dal campione. In questo modo si genera una mappa del campione in cui esiste una correlazione diretta tra il segnale prodotto da un particolare punto della superficie del campione ed il punto corrispondente sullo schermo del tubo a raggi catodici. A differenza di altre forme di microscopia, nel microscopio elettronico a scansione non esiste, quindi, una immagine reale del campione.



Figura7. Strumentazione di laboratorio usata per le analisi al SEM-EDX.

Gascromatografia

In generale, nella cromatografia il campione viene disciolto in una fase mobile, la quale viene fatta passare attraverso una fase stazionaria posta in una colonna. Quei componenti che vengono maggiormente trattenuti dalla fase stazionaria si muovono più lentamente con il flusso della fase mobile. Al contrario, i componenti che vengono debolmente trattenuti dalla fase stazionaria, si muovono più rapidamente. In conseguenza di queste differenze di mobilità i componenti del campione si separano (66).

Se si colloca in fondo alla colonna un rivelatore che segnala la presenza dell'analita e si mette in grafico il segnale da essa generato in funzione del tempo, si ottiene una serie di picchi, il cromatogramma. Tale diagramma è utile sia per analisi qualitative che quantitative. La posizione dei picchi identifica i componenti, mentre le aree danno una misura quantitativa di ciascun componente.

Nella gascromatografia la fase mobile è un gas, il quale ha la funzione di trasportare l'analita lungo la colonna. Esistono due tipi di gas cromatografia: la cromatografia gas-solido (la fase stazionaria è un solido) e cromatografia gas-liquido (la fase stazionaria è un liquido). In questo lavoro è stata utilizzata la cromatografia gas- solido. Tale tecnica si basa sul processo di ritenzione dell'analita per effetto di un adsorbimento fisico sulla superficie della fase solida. Come fase fissa solida sono stati usati i setacci molecolari. Essi sono materiali scambiatori ionici a base di silicato d'alluminio porosi. Le molecole di dimensioni inferiori alle dimensioni dei pori, penetrano all'interno delle particelle dove ha luogo l'adsorbimento. Di conseguenza l'area superficiale per molecole di dimensioni ridotte è enorme al confronto dell'area disponibile alle molecole più grandi. Perciò i setacci molecolari possono essere usati per separare molecole piccole da quelle grandi. Il rivelatore comunemente utilizzato si basa sulla variazione di conducibilità termica della corrente di gas di trasporto prodotta dalla presenza di molecole di analita (rivelatore a conducibilità termica, TCD).

La caratterizzazione chimica della composizione del gas anodico in uscita è stata ottenuta mediante gascromatografia. Il gascromatografo utilizzato, Agilent 3000 Micro GC instrument, è costituito da una colonna a setacci molecolari e un rivelatore a conducibilità termica. L'argon è stato utilizzato come carrier gas per consentire di rilevare la quantità di idrogeno residuo nel gas anodico in uscita.



Figura8. Gascromatografo Agilent 3000 Micro GC instrument

La Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS).

L'applicazione di una corrente alternata ($I = I_0 \cos \omega t$) ai capi di un circuito genera una tensione anch'essa alternata ($E = E_0 \cos(\omega t + \varphi)$). Le due grandezze non sono tra loro proporzionali, ma sono proporzionali solo le ampiezze ($E_0 = Z_0 I_0$). Tuttavia, se rappresentiamo queste le grandezze con numeri complessi opportuni ($I = I_0 e^{i\omega t}$ e $E = E_0 e^{i(\omega t + \varphi)}$), esse divengono tra loro proporzionali.

$$E = E_0 e^{i(\omega t + \varphi)} = Z_0 I_0 e^{i\omega t} e^{i\varphi}$$

$$E = ZI$$

dove: $Z = Z_0 e^{i\varphi}$ e $I = I_0 e^{i\omega t}$. Il coefficiente di proporzionalità (impedenza complessa) riassume in sé l'effetto del circuito: infatti, il suo modulo dà il rapporto tra i valori massimi di corrente e di tensione, mentre la sua fase dà lo sfasamento introdotto dal circuito tra corrente e tensione.

L'aver stabilito una relazione lineare tra corrente e tensione complesse per qualsiasi circuito in corrente alternata, permette di generalizzare formalmente la legge di Ohm e i principi da essa derivati.

La Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) si basa proprio sulla teoria dell'Impedenza complessa introdotta dalla fisica classica.

Nel 1947 J.E.B.Randles propose di rappresentare i processi che avvengono nella cella galvanica con resistenze elettriche e capacità adeguatamente collegate in un circuito elettrico equivalente.

I parametri circuitali non possono essere determinati con misure in corrente continua, ma solo da misure in corrente alternata, che permettono di ricavare l'impedenza totale della cella in funzione della frequenza. La rappresentazione dell'impedenza in un piano complesso costituisce lo spettro di impedenza.

Purtroppo, le celle elettrochimiche non presentano una relazione lineare tra tensione e corrente complesse come i circuiti ideali. Allora, l'interpretazione degli spettri di impedenza risulta difficile. Comunque, se l'ampiezza del segnale sinusoidale applicato è piccola ($E_0 = 1-10$ mA), le celle elettrochimiche presentano una relazione tra tensione e corrente pseudo-lineare, come mostrato in figura.

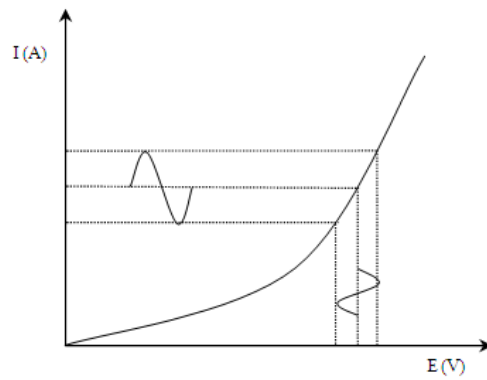


Figura9. Andamento della corrente generata, I , in funzione del potenziale applicato, E . Il grafico evidenzia la loro correlazione pseudo-lineare per uno stretto intervallo di potenziale.

Gli spetti di impedenza (diagrammi di Nyquist) sono creati per punti. Ogni punto è determinato sperimentalmente mediante l'analizzatore di risposta in frequenza (FRA) con la seguente procedura:

- Applicazione di una corrente sinusoidale con una frequenza specifica ω , $I = I_0 e^{i\omega t}$.
- Misura della tensione generata, $E = E_0 e^{i(\omega t + \varphi)}$.
- Calcolo dell'impedenza complessa, $Z = E/I$
- Rappresentazione grafica dell'impedenza complessa, in cui si riporta nelle ordinate la parte immaginaria e nelle ascisse la parte reale:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 e^{i(\omega t + \varphi)}}{I_0 e^{i\omega t}} = Z_0 e^{i\varphi} = Z_0 \cos\varphi + i Z_0 \sin\varphi = Z_{real} + i Z_{imm}$$

Per l'interpretazione dei dati di impedenza è utile disporre di un adeguato modello circuitale che tenga conto di tutti i processi che avvengono nella cella (67, 68).

Nel circuito equivalente illustrato, R_b , definisce la resistenza elettrica della cella (poiché essa corrisponde praticamente alla resistenza elettrica dell'elettrolita, R_b può essere intesa come la resistenza alla migrazione degli ioni attraverso l'elettrolita), R_{tc} definisce la resistenza al trasferimento di carica (la difficoltà che gli elettroni incontrano nel trasferirsi da un componente della cella all'altro), C_{ds} definisce la separazione di carica all'interfase elettrodo-elettrolita (doppio strato elettrico) e C_g definisce la separazione di carica tra i due elettrodi.

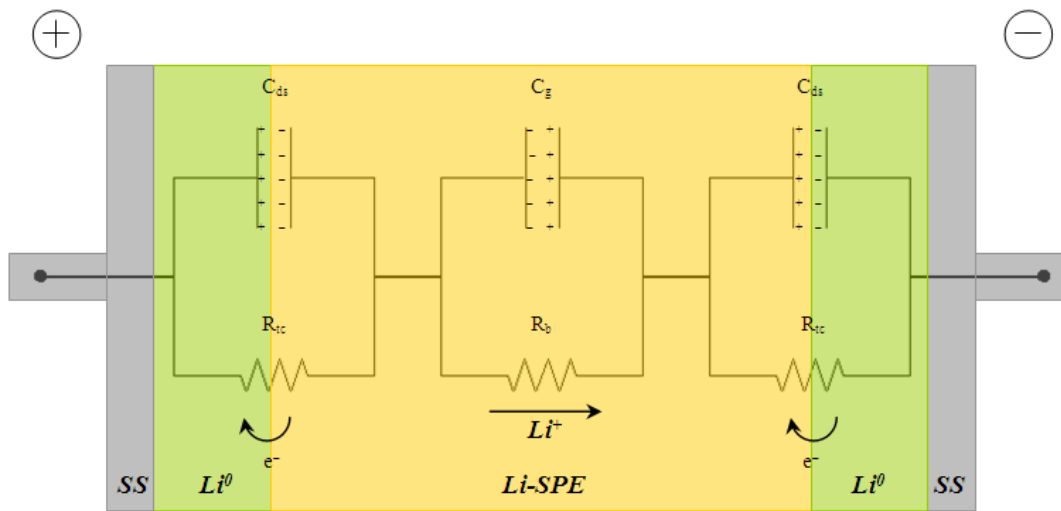


Figura10. Rappresentazione schematica della correlazione tra un circuito elettrico e i processi che avvengono nella cella a combustibile a carbonati fusi.

In realtà, se le frequenze esplorate sono molto basse, il circuito equivalente presenta un elemento aggiuntivo, l'impedenza di Warburg (Z_W), che tiene conto della diffusione degli ioni per effetto del gradiente di concentrazione, generato dalle reazioni elettrochimiche.

Lo spettro di impedenza che si ottiene da una cella generica e il circuito equivalente corrispondente sono rappresentati in figura.

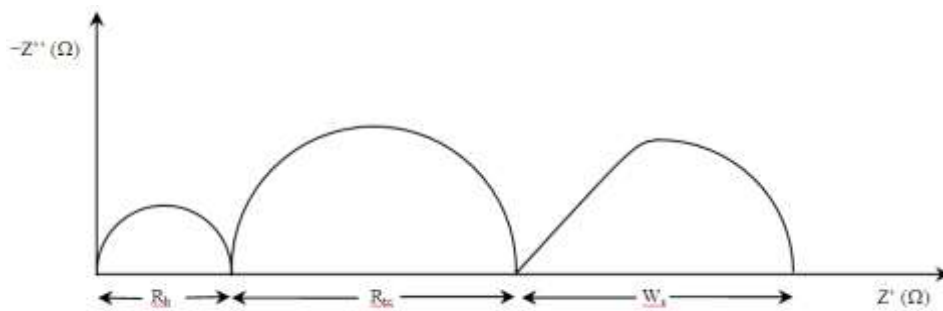


Figura11. Rappresentazione schematica di uno spettro di impedenza.

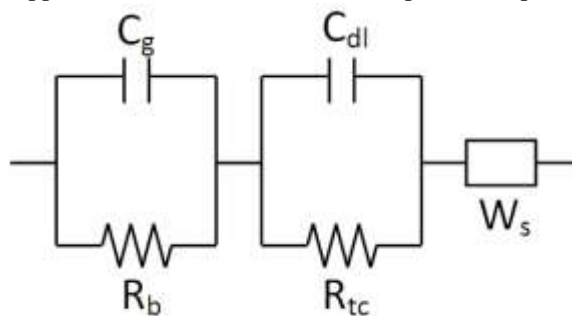


Figura12. Rappresentazione schematica di un circuito equivalente.

Le misure di impedenza sono state effettuate a due elettrodi, con un analizzatore di risposta in frequenza SI 1260 ed una interfaccia elettrochimica SI 1287 Solartron. Per effettuare le misure di impedenza durante erogazione di corrente della cella è stato utilizzato un Booster 1470 Solartron da 20 A.



Figura13. Interfaccia elettrochimica SI 1287 Solartron



Figura14. analizzatore di risposta in frequenza SI 1260



Figura15. Booster 1470 Solartron da 20 A

Caratterizzazione elettrochimica

Le misure in galvanostatica sono state eseguite per determinare le curve di polarizzazione della cella a combustibile. È necessario applicare una corrente continua costante e registrare il potenziale di cella finché quest'ultimo non raggiunge un valore stabile. Riportando in grafico il potenziale di cella alle condizioni stazionarie in funzione la corrente applicata, si ottengono per le curve di polarizzazione.

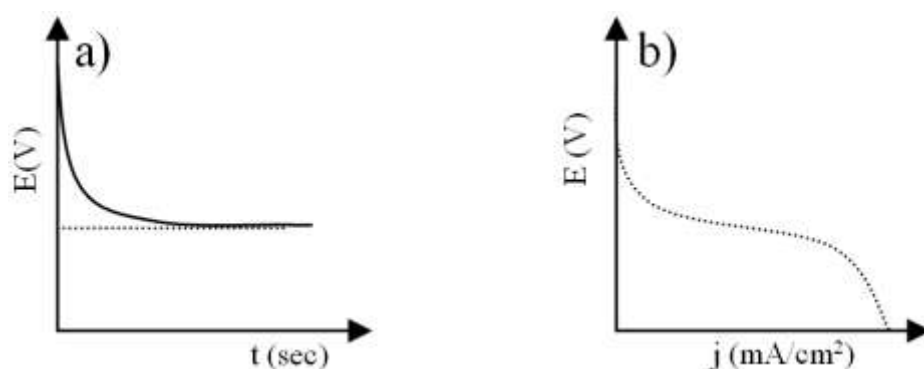


Figura 16. a) Curva E vs. t in galvanostatica; b) curva di polarizzazione.

Il metodo dell'interruzione di corrente è stato eseguito applicando una corrente continua costante e interrompendola istantaneamente. La variazione istantanea del potenziale di cella prima e dopo l'interruzione di corrente è correlata con la resistenza interna della cella mediante la legge di Ohm (69). La registrazione del potenziale di cella è stata eseguita mediante una scheda di acquisizione della National Instruments con una velocità di acquisizione di 2000 campionamenti al secondo.

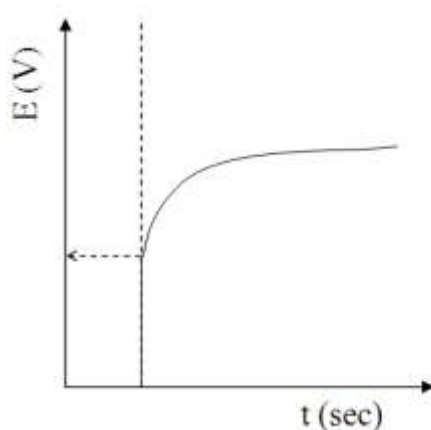


Figura 17. Variazione istantanea del potenziale di cella durante l'interruzione di corrente è correlata.

Con il metodo di Van der Pauw si misura la resistività di un materiale evitando i problemi legati alla forma irregolare e alla polarizzazione del campione (70). Il metodo prevede l'utilizzo di quattro contatti elettrici: tra due contatti adiacenti si applica un potenziale, mentre si misura la corrente che passa tra gli altri due. Le condizioni e assunzioni del metodo sono che i contatti elettrici interessano una piccola area del campione e sono posti in prossimità del bordo. Inoltre il campione deve essere continuo (non devono essere presenti buchi) e deve avere uno spessore omogeneo. Nella figura seguente si riporta schematicamente un campione circolare con quattro contatti elettrici nei punti contrassegnati con le lettere A, B, C e D. Prima si applica un potenziale tra i punti A e B e si misura una corrente tra i punti C e D per poter calcolare la resistenza $R_1 = V_{AB}/I_{CD}$. Poi si applica un potenziale tra i punti A e C e si misura una corrente tra i punti B e D per poter calcolare la resistenza $R_2 = V_{AC}/I_{BD}$.

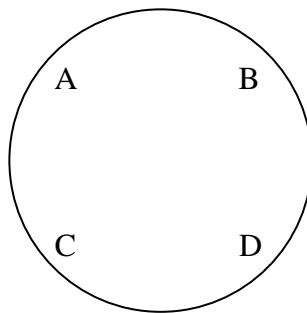


Figura 18. rappresentazione di un campione circolare con i quattro contatti elettrici necessari per eseguire la misura di resistività con il metodo Van der Pauw.

La resistività del campione è calcolata, quindi, mediante la seguente equazione:

$$\rho = \frac{h\pi}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

dove h è lo spessore del campione, R_1 e R_2 sono le resistenze misurate e $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ è una costante il cui valore, riportato in letteratura, dipende dal rapporto delle resistenze.

Le curve di polarizzazione sono state eseguite con un carico elettronico N333 Agilent effettuando una scansione di corrente e registrando il potenziale corrispondente. Un programma in Labview, compilato nei nostri laboratori, è stato usato per il controllo degli strumenti, l'esecuzione delle misure e l'acquisizione dei dati sperimentali.

Chemiometria

La Chemiometria prevede la successione di due fasi di studio: il disegno sperimentale e l'analisi multivariata. Il disegno sperimentale consiste nel pianificare il numero e la modalità degli esperimenti da eseguire in modo da ottenere la massima quantità di informazioni possibili da un ristretto numero di dati sperimentali collezionati (71). L'idea di base è quella di cambiare contemporaneamente tutte le variabili, seguendo un progetto di sperimentazioni specifico.

Il disegno sperimentale utilizzato è il Full Factorial Design, il cui intento è di programmare gli esperimenti da eseguire in modo da poter postulare, in un secondo momento, un modello le cui informazioni sul sistema sono di facile interpretazione. Il Full Factorial Design consente, infatti, di separare gli effetti diretti delle variabili dai loro effetti indiretti, derivanti dalle mutue interazioni. Il disegno sperimentale si riduce alla elaborazione di una matrice sperimentale, in cui si riportano le condizioni sperimentali progettate, e di una matrice del modello, in cui si riportano i dati della matrice sperimentale normalizzati in un dominio compreso tra -1 e +1. È possibile riportare in grafico la matrice di modello per visualizzare meglio il disegno sperimentale seguito. Per l'elaborazione di un modello lineare a tre variabili e un modello non-lineare a tre variabili, le rappresentazioni grafiche delle matrici di modello sono riportate in figura.

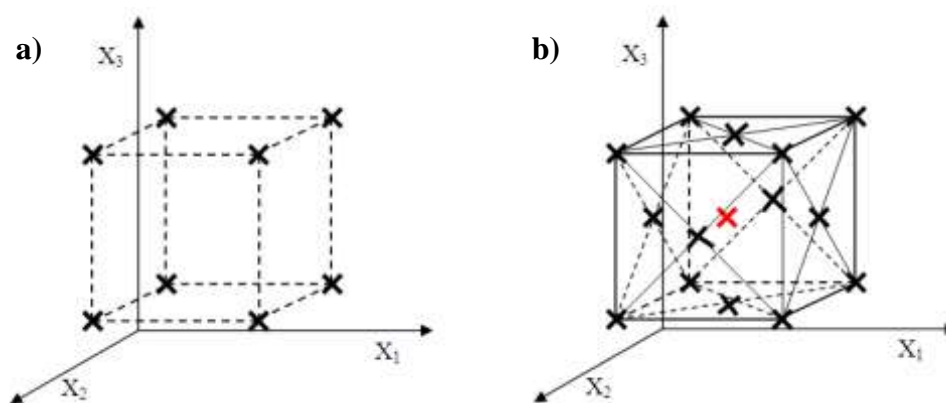


Figura19. Rappresentazioni grafiche delle matrici di modello per un modello lineare a tre variabili (a) e un modello non-lineare a tre variabili (b).

In seguito, si esegue l'analisi multivariata dei risultati secondo il modello matematico proposto. I risultati ottenuti, che risultano essere validi limitatamente al dominio sperimentale, possono essere descritti mediante i coefficienti della funzione polinomiale usata come modello o mediante i grafici

riportanti le superfici di risposta. Entrambi rappresenta accuratamente, limitatamente al dominio sperimentale.

I calcoli con regressioni multiple sono stati eseguiti con il programma Matlab (The Mathworks, Natick, MA)

Analisi di Rietveld

La determinazione della struttura cristallina mediante la diffrazione a raggi x da polveri si divide in diverse fasi: determinazione dei parametri della cella unitaria; determinazione delle intensità integrate; assegnazione del gruppo spaziale; attribuzione della struttura; affinamento della struttura (72).

Per la determinazione dei parametri della cella unitaria sono necessarie solamente le posizioni dei picchi nel diffrattogramma, mentre per l'assegnazione del gruppo spaziale e per l'attribuzione e il successivo affinamento della struttura cristallina è necessario prendere in esame anche le intensità relative dei picchi.

Dopo aver determinato le dimensioni e la simmetria della cella unitaria, è possibile identificare la struttura. Inizialmente è necessario derivare un modello senza alcuna conoscenza sull'arrangiamento degli atomi, ioni o molecole all'interno della cella unitaria, e successivamente, se il modello risulta essere rappresentativo della effettiva struttura, è possibile ottenere una più accurata struttura cristallina affinando il modello con un confronto tra diffrattogramma calcolato e quello sperimentale. L'affinamento può essere ottenuto mediante la tecnica di Rietveld.

Sebbene la diffrazione di raggi x da cristallo singolo e da polveri contengono le medesime intrinseche informazioni, nel primo caso le informazioni sono distribuite nelle tre dimensioni spaziali, mentre nell'altro caso le informazioni strutturali delle tre dimensioni spaziali collassano in un'unica dimensione spaziale del diffrattogramma. Ne consegue una sovrapposizione di picchi di diffrazione, la quale può essere sia accidentale sia sistematica. In particolare, quando riflessioni non-equivalenti di strutture poco simmetriche generano picchi di diffrazioni vicini, si hanno sovrapposizioni accidentali. Viceversa, quando riflessioni non-equivalenti di strutture altamente simmetriche generano picchi di diffrazioni nella medesima posizione, si hanno sovrapposizioni sistematiche. La risultante ambiguità dei dati ottenuti dalla diffrazione a raggi x da polveri, crea particolari problemi nella determinazione dei parametri della cella unitaria e la successiva analisi delle intensità relative.

Indicizzazione

L'indicizzazione del diffrattogramma consiste nel determinare i parametri lineari ed angolari della cella unitaria, mediante i quali ad ogni picco di diffrazione può essere assegnato una serie di indici di Miller (hkl).

Determinazione delle intensità integrate

Una accurata determinazione delle intensità integrate è ostacolata dalle possibili sovrapposizioni parziali a totali dei picchi di diffrazione da polveri. Ne deriva la necessità di una risoluzione matematica per la decomposizione del diffrattogramma nelle singole intensità di diffrazione. In particolare, la decomposizione dello spettro di diffrazione da polveri può essere eseguito con due diversi approcci: il metodo di Powley e il metodo di Le Bail. Il primo minimizza la sommatoria del quadrato della differenza tra profilo calcolato e quello sperimentale. Il secondo è, invece, un processo iterativo basato sulla ripartizione dello spettro sperimentale in accordo con quello calcolato.

Assegnazione del gruppo di simmetria

dopo aver accuratamente indicizzato e decomposto il diffrattogramma, è possibile assegnare il gruppo di simmetria dall'identificazione di assenze sistematiche di picchi di diffrazione. Inoltre, la determinazione del volume della cella unitaria, del gruppo spaziale e della densità possono stabilire l'unità asimmetrica cristallografica.

Attribuzione della struttura

Le tecniche per l'attribuzione della struttura ab-inizio sono classificabili in due categorie: metodo basato sullo spazio reciproco (approccio tradizionale) e metodo basato sullo spazio diretto.

Il primo consiste nell'utilizzare per la determinazione del modello le intensità di ogni riflessione estratte direttamente dal diffrattogramma sperimentale. Di conseguenza, i risultati ottenuti sono, in questo caso, soggetti a errore e, quindi, poco affidabili per effetto della sovrapposizione accidentale e sistematica dei picchi di diffrazione da polveri. Il secondo consiste nel determinare un modello strutturale da input indipendenti dal diffrattogramma sperimentale. La bontà del modello è determinata da un confronto diretto tra il diffrattogramma sperimentale e quello calcolato. Tale confronto è monitorato da un fattore correlato al profilo pesato del diffrattogramma, R_{wp} .

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \omega_i [y(2\theta_i)_{sper} - y(2\theta_i)_{calc}]^2}{\sum_{i=1}^N [\omega_i (2\theta_i)_{sper}]^2}}$$

dove $y(2\theta_i)_{sper}$ e $y(2\theta_i)_{calc}$ sono le intensità sperimentale e calcolata all'iesimo step del diffrattogramma e $\omega_i(2\theta_i)_{sper}$ è un fattore peso. Poiché per il calcolo di R_{wp} si considerano tutti i singoli punti del diffrattogramma piuttosto che le sole intensità integrate, le sovrapposizioni dei picchi di diffrazione da polveri non influenzano l'accuratezza dell'analisi.

Affinamento della struttura

L'affinamento della struttura è generalmente eseguito attraverso il metodo di Rietveld, che considera ogni punto del profilo del diffrattogramma come una individuale misura di intensità.

Le variabili che definiscono il modello strutturale (le posizione degli atomi) e il profilo del diffrattogramma (i parametri della cella unitaria, la funzione analitica per la descrizione della forma e la larghezza dei picchi, i coefficienti utilizzati nella funzione della linea di base) sono ottimizzati mediante il metodo dei minimi quadrati in modo da minimizzare le differenze tra diffrattogramma sperimentale e quello calcolato. È da tener presente che la forma dei picchi di diffrazione da polveri dipende sia dalle caratteristiche dello strumento sia da quelle del campione. Inoltre, è interessante notare che la funzione analitica maggiormente utilizzata per la descrizione della forma e della larghezza dei picchi è la funzione pseudo-Voigt, che descrive un picco con una forma ibrida tra gaussiana e lorenziana.

L'affinamento di Rietveld è stato eseguito con il programma GSAS (General Structure Analysis System) sviluppato dalla Los Alamos National Laboratory.

Capitolo 9

Metodi di sintesi e di preparazione

Preparativa del supporto catalitico

Il tape casting può essere definito come un processo in cui un colloide (slurry), costituito da polvere ceramica, legante e solvente, viene versato (casting) ed omogeneamente disteso su una superficie piana inerte per ottenere, dopo evaporazione del solvente, un foglio sottile di ceramico in matrice polimerica (green ceramic tape). Il green tape viene successivamente sinterizzato (sintered tape). Tale processo può essere illustrato col seguente diagramma a blocchi.

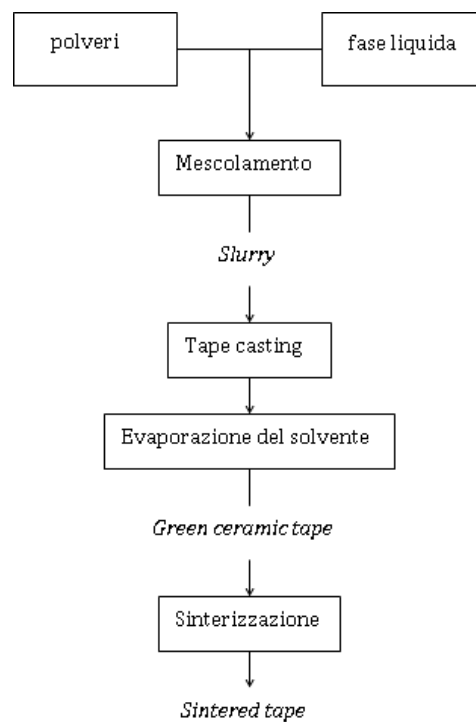


Figura1. Diagramma a blocchi che illustra la sequenza delle fasi di processo nella produzione di fogli di materiale ceramico mediante il tape casting.

Le proprietà del prodotto sinterizzato (meccaniche, elettriche, magnetiche, termiche) dipendono dalla composizione e dalla morfologia delle polveri. La morfologia è determinata dal processo di preparazione delle polveri e dalla natura chimica dei coadiuvanti tecnologici necessari per la formazione del green ceramic tape.

La fase liquida in cui disperdere le polveri dei metalli, deve presentare diverse caratteristiche: adeguato potere dispersivo nei confronti delle polveri in modo tale da garantire un tape omogeneo; adeguato grado di viscosità in modo da garantire uno spessore regolare al tape; inerzia chimica in modo da non alterare la composizione delle polveri; adeguate caratteristiche meccaniche in modo da dare al green tape resistenza meccanica e flessibilità per una facile successiva lavorazione; adeguata volatilità o degradabilità per essere eliminato durante l'essiccamento del green tape o durante la sua sinterizzazione.

La fase liquida è costituita da quattro componenti organici: un polimero legante che interconnette le particelle disperse, un solvente, che solvata il polimero, un elasticizzante, che rende flessibile il green tape e diversi additivi funzionali, che possono favorire la dispersione delle polveri o aumentare la loro bagnabilità. Il componente principe è il legante. Esso deve provvedere alla resistenza meccanica del tape avvolgendo le particelle di polvere, ancorandosi alla loro superficie e creando un forte scheletro di resina tridimensionale. I polimeri adatti a tale scopo sono, quindi, lunghe catene ad alto peso molecolare.

Dal mescolamento delle polveri con la fase liquida si ottiene lo slurry, da cui si ottiene il tape.

La tecnica di tape casting prevede il versamento dello slurry su di una superficie inerte forzando il suo passaggio all'interno di una fessura di definita ampiezza (doctor blade), che determina lo spessore del green tape.

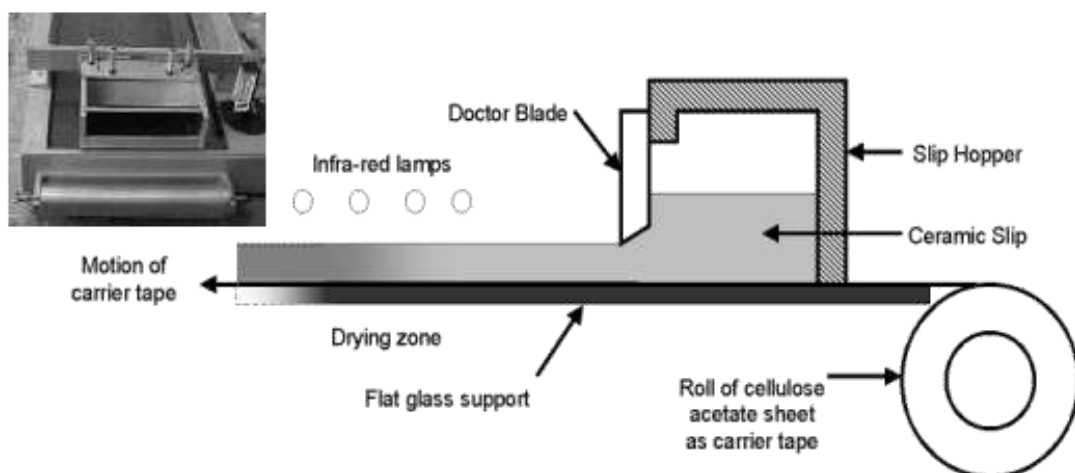


Figura2. Tape caster

Durante il processo di evaporazione del solvente dallo slurry steso possono essere distinte due fasi consecutive: la prima fase presenta una velocità di essiccamento costante, la seconda presenta una velocità di essiccamento che decresce esponenzialmente. Il processo, infatti, è governato da tre consecutivi meccanismi fisici, il più lento dei quali determina la velocità dell'essiccamento: flusso del solvente dal bulk dello slurry alla superficie, evaporazione del solvente alla superficie dello slurry e allontanamento dei vapori di solvente dall'ambiente prossimo alla superficie dello slurry.

Durante la prima fase del processo di evaporazione la superficie è completamente ricoperta da uno strato di solvente. Conseguentemente la velocità di evaporazione rimane costante. Durante la seconda fase del processo di evaporazione il menisco del solvente recede gradualmente all'interno dei pori. Conseguentemente, aumentando progressivamente la distanza tra menisco del liquido e superficie del tape, la velocità di evaporazione decresce esponenzialmente poiché i processi lenti sono la diffusione del vapore del solvente dal menisco del liquido alla superficie del tape e il trasporto di calore dalla superficie del tape al menisco del liquido.

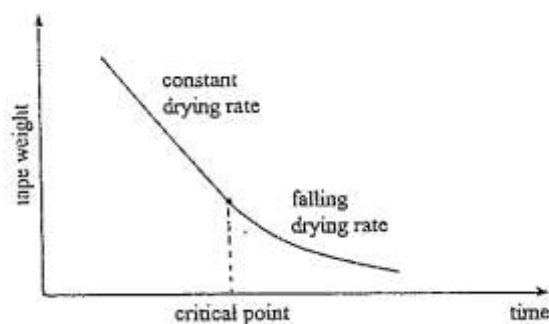


Figura3. Il grafico illustra l'andamento temporale del processo di evaporazione, evidenziano le sue due fasi costituenti: evaporazione a velocità costante; evaporazione a velocità esponenzialmente decrescente.

La seconda fase del processo, durante la quale l'interfase si muove all'interno del tape, è una fase critica perché si possono formare crepe o increspature a seconda dello spessore del tape e della velocità di evaporazione del solvente.

Se la velocità di evaporazione del solvente è elevata, il flusso del solvente all'interno del tape per la sua redistribuzione può essere insufficiente. Le elevate tensioni localizzate vicino la superficie del tape, nelle regioni maggiormente secche, possono causare increspature o fratture. Infatti, durante l'evaporazione del solvente si generano all'interno del tape tensioni locali dovute a differenze di pressioni capillari tra piccoli e grandi pori (l'impacchettamento casuale delle particelle delle polveri causa la formazione di pori con dimensione variabile).

Al contrario, se la velocità di evaporazione del solvente è bassa, la sedimentazione differenziata tra grandi e piccole particelle di polvere può generare una dispersione monotona delle dimensioni dei pori lungo la sezione verticale del tape. Una marcata dispersione delle dimensioni dei pori può causare difetti a causa di assenza di condizioni isotropiche.

Il green tape così ottenuto viene trattato termicamente per eliminare la fase organica e formare un network continuo della fase inorganica tramite sinterizzazione. Tale processo è governato da meccanismi simili a quelli del processo di essiccamento del solvente: generazioni dei prodotti di decomposizione, diffusione dei prodotti di decomposizione verso la superficie del tape, evaporazione dei prodotti di decomposizione dalla superficie del tape, sinterizzazione delle particelle di polvere.

La formazione di carbone residuo come prodotto della calcinazione deve essere evitata, quindi la calcinazione del legante deve portare a prodotti di decomposizione a basso peso molecolare, facilmente evaporabili. Di conseguenza, se le polveri disperse sono ossidi, la sinterizzazione può avvenire in atmosfera ossidante e, quindi, la decomposizione del legante conduce sempre a prodotti volatili (CO_2 e H_2O). Viceversa, se le polveri sono metalli, la sinterizzazione deve avvenire in atmosfera riducente e, quindi, il legante deve essere un polimero che si decomponga in composti volatili anche in atmosfera riducente. Un polimero con tali caratteristiche è polimetilmetacrilato che si decompone in atmosfera riducente in metilmetacrilato ($T_{\text{eb}}=100.5^\circ\text{C}$).

Durante il processo di sinterizzazione è necessario impostare un adeguato programma di temperatura perché la velocità di riscaldamento influenza molto le caratteristiche del prodotto finale.

Metodi di deposizioni di materiali ceramici nanostrutturati

Per depositare un film ceramico protettivo sul supporto si sono seguiti due metodi diversi: metodo della deposizione da sospensione e metodo della deposizione da sol-gel (73, 74).

Deposizione da sospensione

Nel metodo della deposizione da sospensione si esegue la sintesi della polvere del ceramico, con cui successivamente si prepara la soluzione utilizzata nel processo di deposizione. Successivamente, il supporto ricoperto dalla sospensione viene trattato termicamente per eliminare il solvente. Il trattamento termico in questa fase è estremamente importante per ottenere una deposizione ottimale a causa dei medesimi motivi illustrati per la preparazione del supporto.

Le polveri del ceramico sono state sintetizzate con le seguenti tecniche:

- **Coprecipitazione:** Il metodo prevede la precipitazione di idrossidi da una soluzione acquosa omogenea di ioni metallici attraverso l'aggiunta di una forte base (idrossido di sodio, idrossido d'ammonio). Per evitare l'agglomerazione degli idrossidi si aggiunge alla soluzione uno stabilizzante per repulsione sterica (come il surfactante CTAB o il polimero ingombrante PVA) o elettrostatica. La polvere di idrossidi metallici viene, poi, filtrata e calcinata .
- **Autocombustione:** Il metodo prevede la preparazione di una soluzione acquosa contenente un composto organico che agisce come combustibile (acido citrico) e un composto inorganica che agisce come comburente (nitrati). Il riscaldamento a 200°C innesca la reazione di combustione, che essendo molto esotermica, è autosostenuta. Grazie alle elevate temperature raggiunte, come prodotti di reazione si ottengono direttamente gli ossidi dei metalli (75, 76).

Deposizione da sol gel

Nel metodo della deposizione da sol-gel, la soluzione utilizzata nel processo di deposizione si prepara direttamente dai precursori del ceramico. Successivamente, Il supporto ricoperto dal sol-gel viene calcinato per la decomposizione della fase organica e la formazione degli ossidi (77). Anche in questo caso il programma di temperatura è estremamente importante per ottenere una deposizione ottimale.

La tecnica sol-gel prevede durante il corso del processo la trasformazione del sistema di reazione da "sol" a "gel". Il "sol" è una soluzione colloidale in cui particelle di dimensioni nanometriche sono disperse in una matrice liquida. il "gel" è un materiale solido elastico che può avere diversa natura (78):

- un **gel colloidale di ioni metallo** è un network costituito da aggregati molecolari carichi interconnessi mediante interazioni di Van der Waals o legami idrogeno;
- un **gel colloidale di complessi** è un network costituito da aggregati molecolari carichi interconnessi mediante interazioni di Van der Waals o legami idrogeno;

- un **gel polimerico inorganico** è un network costituito da polimeri inorganici reticolati e ramificati interconnessi mediante interazioni di Van der Waals o legami idrogeno.
- un **gel polimerico organico** è un network costituito da polimeri organici reticolati e ramificati interconnessi mediante legami chimici, interazioni di Van der Waals o legami idrogeno

La tecnica sol-gel presenta diversi vantaggi che la rendono la principale tecnica per la sintesi di complessi materiali funzionali: temperature di processo relativamente basse e prodotto finale altamente puro ed omogeneo (sia in composizione sia in granulometria) con stechiometria e morfologia controllate.

I metodi sol-gel si distinguono a seconda delle caratteristiche chimico-fisiche del sol e del gel (78, 79). Tali metodi ad eccezione del metodo classico (74), sono stati tutti utilizzati per la produzione degli anodi innovativi proposti. Il metodo classico sol-gel non è stato utilizzato perché l'alcoossido di cerio e quello di zirconio presentano la velocità di idrolisi diverse.

- **Metodo “polimerizzazione in-situ” (in-situ polymerizable complex, IPC):** Metodo ideato inizialmente da Pechini (80) e successivamente raffinato (chiamato anche metodo sol-gel modificato o metodo tipo-Pechini). Il metodo prevede che, in una soluzione acquosa omogenea dove sono presenti ioni metalli, un chelante (es. acido citrico, acido ossalico, acido lattico, acido glicolico, EDTA) ed un polimerizzante (es. etilen glicol), il riscaldamento a 150°C innesca reazioni di esterificazione. La soluzione inizialmente omogenea diviene una soluzione colloidale che nel tempo progredisce a **gel polimerico organico**.
- **Metodo “soluzione polimerica” (polymer-complex solution, PCS):** Metodo che prende spunto dal metodo IPC e, quindi, chiamato anche metodo Pechini modificato. Il metodo prevede la reticolazione di polimeri coordinanti i metalli: in una soluzione acquosa omogenea di ioni metalli, si aggiunge un polimero chelante (es. PAA, PVA, PEI) e si riscalda fino a 100°C-150°C. A tale temperatura si innescano reazioni di esterificazione che portano alla formazione di una soluzione colloidale che nel tempo progredisce a **gel polimerico organico**.

- **Metodo “carbossilato amorfo”:** Metodo che prende spunto dal metodo IPC e che a volte viene con esso confuso. Il sol è costituito da una soluzione acquosa omogenea dove sono presenti ioni metalli e un chelante (acido carbossilico, acido malico, acido acetico). A differenza del metodo IPC, questo metodo non prevede la presenza di un agente polimerizzante, come il glicol etilenico. La soluzione omogenea di complessi ionici diviene nel tempo una soluzione colloidale prima e un gel colloidale dopo, a cause di aggregazione tra colloidali tramite interazioni elettrostatiche.
- **Metodo “colloidale”:** Il metodo prevede prima la sintesi degli idrossidi mediante coprecipitazione con una base forte (idrossido di sodio, idrossido d’ammonio) e poi la loro peptizzazione in una soluzione acquosa contenente un acido forte (acido nitrico). La soluzione colloidale di idrossidi nel tempo gelifica a causa di aggregazioni per interazioni elettrostatiche.

Capitolo 10

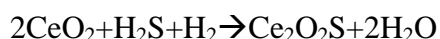
Preparazione di anodi innovativi

La ricerca di materiali anodici alternativi con alta resistenza allo zolfo e capacità rigenerative è focalizzata allo sviluppo di due tipologie (54):

- Anodi ad un solo componente: l'anodo è costituito da un materiale elettrocatalitico innovativo, la cui resistenza all'avvelenamento da zolfo è maggiore rispetto quella dei materiali convenzionali.
- Anodi a due componenti: l'anodo è costituito da un materiale elettrocatalitico convenzionale e da un materiale redox per il sequestro reversibile dello zolfo.

Il lavoro presentato si propone di migliorare le prestazioni dell'anodo convenzionale a base di una lega nichel cromo (Ni:Cr=95:5wt%), ricoprendo la superficie con un sottile strato ceramico a base di un ossido semplice come la ceria o un ossido misto come la soluzione solida ceria-zirconia (53, 54, 81, 82).

La ceria (CeO₂) presenta, infatti, caratteristiche redox tali da intrappolare facilmente l'acido solfidrico secondo la reazione seguente:



La reversibilità della reazione consente di rigenerare l'anodo alimentando la cella per tempi opportuni con un flusso di idrogeno privo di inquinanti.

Le soluzioni solide ceria-zirconia (Ce_{1-x}Zr_xO₂) mostrano, rispetto alla ceria, caratteristiche redox superiori e modulabili variando il rapporto molare Ce:Zr. Tuttavia, le sue proprietà chimico-fisiche dipendono da diversi parametri, quali il metodo di sintesi, il trattamento termico, i reagenti di

sintesi. Inoltre, l'aggiunta di zirconio all'interno della struttura cristallina della ceria, aumenta la resistenza al sintering del ceramico e favorisce la capacità di rigenerazione dell'anodo per la sua elevata oxygen storage capacity.

L'anodo progettato deve essere costituito da un supporto poroso a base di NiCr (elettrocatalizzatore convenzionale) ricoperto da un agente desolforante ceramico a base di ossidi di cerio. Gli ossidi sintetizzati per la deposizione sono CeO₂ e la soluzione solida CeZrO₄. E' stata scelta una soluzione solida con il 50% in moli di cerio per le pregiate caratteristiche chimico-fisiche.

Poiché il supporto elettrocatalitico a base di NiCr deve avere un struttura porosa, il procedimento utilizzato per la sua preparazione è il tape casting. Infatti, durante la fase di debonding, la decomposizione della fase organica presente nel green tape consente la formazione di pori di dimensioni micrometriche (3-6µm).

Poiché il film protettivo a base di ossido di cerio deve avere una stechiometria controllata (per garantire le proprietà chimico-fisiche desiderate), una distribuzione uniforme sulla superficie e all'interno dei pori (per garantire l'effetto desolforante su tutto l'elettrodo), uno spessore sottile (per non alterare le dimensioni dei pori del supporto e, quindi, non compromettere la distribuzione dei carbonati fusi tra i vari componenti della cella), il procedimento utilizzato per la sua sintesi e deposizione segue due diverse metodologie.

- Metodo della sospensione: sintesi delle polveri a base di ossidi di cerio mediante la coprecipitazione o l'autocombustione, in modo da avere una stechiometria controllata; preparazione di una sospensione a base degli ossidi sintetizzati; deposizione della sospensione sul supporto mediante filter-coating o spray-coating in modo da avere una deposizione uniforme sia sulla superficie sia all'interno dei pori.
- Metodo del sol-gel: preparazione di una soluzione colloidale a base di precursori dell'ossido dove immergere il supporto in modo da avere la deposizione di un film sottile sia sulla superficie sia all'interno dei pori (le particelle disperse nel sol hanno piccole dimensioni e possono penetrare all'interno dei pori senza provocarne l'ostruzione); calcinazione a temperature basse (600°C) grazie all'intimo mescolamento dei metalli nella soluzione depositata. La calcinazione porta alla formazione di ossidi con stechiometria controllata in quanto la loro composizione è identica a quella della soluzione depositata.



Figura1. Diagramma a blocchi che illustra la sequenza delle fasi per la produzione di un anodo innovativo. Sono evidenziate la fase di preparazione del substrato e le fasi di sintesi/preparazione del coating.

Preparazione del supporto

Il supporto è stato preparato disperdendo omogeneamente polveri di nichel e cromo metallici (Ni:Cr=95:5mol%) in soluzione organica. Inseguito, alla soluzione è stato aggiunto un agente legante costituito da una miscela di polimeri organici a catena lineare e con peso molecolare elevato. Lo slurry, soluzione organica colloidale molto densa e viscosa, è stata versata (casting) ed omogeneamente disteso su una superficie piana e inerte mediante una lama calibrata (doctor blade) per ottenere un foglio sottile di ceramico in matrice polimerica (green tape). Il green tape è stato successivamente sinterizzato in forno mediante un programma di temperature che prevede due isoterme: una a 350°C per il burn out della fase organica in atmosfera ossidante (aria) e una a 900°C per la sinterizzazione della fase inorganica (sintered tape) in atmosfera riducente (N₂:H₂=97:3%).

La polvere di nichel metallico utilizzata ha una particolare struttura filamentosa (nichel INCO 255), che attribuisce all'anodo finale una porosità ed un'area superficiale specifica che ottimizza le prestazioni della cella. Come evidenziato dall'analisi morfologica del "sintered tape" eseguita al SEM, la struttura filamentosa del nichel metallico non è stata alterata durante il trattamento termico ad alte temperature per la sinterizzazione.

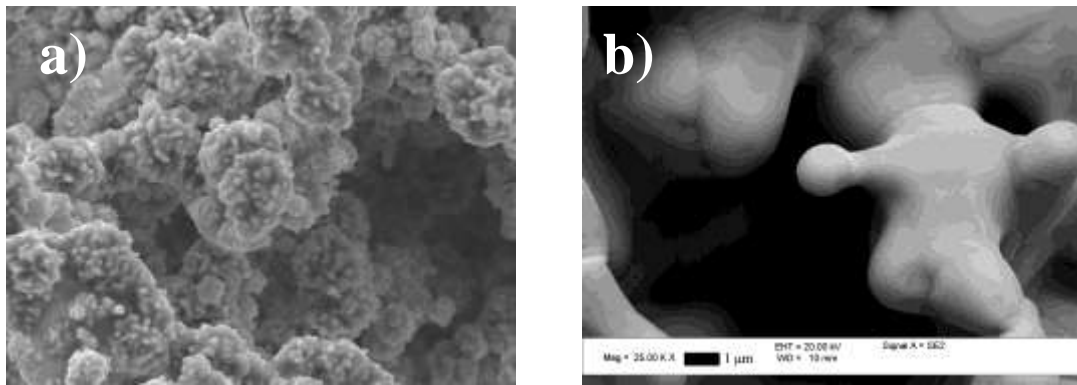


Figura2. Immagini SEM della polvere di nichel metallico (a) e del sintered tape (b)..

Il tape NiCr è stato parzialmente ossidato per formare ossidi di cromo nei colli intergranulari in modo da ostacolare una ulteriore sinterizzazione del nichel alle temperature operative della cella. Inoltre, tali ossidi offrono la possibilità di depositare un film ceramico sulla superficie del tape, senza alcun pretrattamento chimico o fisico. Gli ossidi, infatti, sono punti di ancoraggio ottimali a causa delle interazioni elettrostatiche che possono esercitare col ceramico o con i suoi precursori.

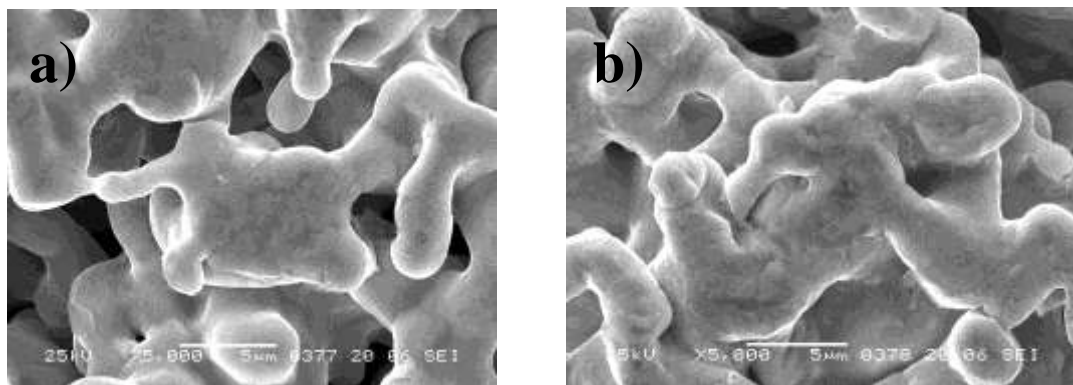


Figura3. Immagini SEM del tape non preossidato (a) e preossidato (b).

Preparazione del coating da sospensione

Sintesi mediante autocombustione e deposizione mediante filter-coating

La polvere della soluzione solida CeZrO_4 , costituita da ceria per il 50% in moli (CZ50), è stata sintetizzata con il metodo “nitrato/citrato/autocombustione”. I sali precursori utilizzati erano nitrato di cerio, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e di zirconio idrossido acetato, $(\text{CH}_3\text{COO})_x\text{Zr}(\text{OH})_y$ con $x+y = 2$. Essi

sono stati disciolti in rapporto stechiometrico in un volume minimo d'acqua. Alla soluzione è stato aggiunto acido citrico in quantità tale da avere il rapporto molare ioni metallici:acido citrico=1:2. Inoltre, alla soluzione è stato aggiunto nitrato d'ammonio, NH_4NO_3 , in modo da avere il combustibile (acido citrico) e il comburente (nitrato) in rapporto circa stechiometrico (83, 84).

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.35g
$(\text{CH}_3\text{COO})_x\text{Zr}(\text{OH})_y$	3.69g
Acido citrico	14.23g
NH_4NO_3	7.98g

Tabella1. Componenti della soluzione autocomburente per la formazione diretta di ossidi

La soluzione inizialmente risultava essere lattiginosa e densa perché lo zirconio idrossido acetato forma colloidali dispersi. Alla soluzione è stata aggiunta una quantità di ammoniaca sufficiente a neutralizzare l'acidità, $\text{pH}=7$, in modo tale che gli ioni cerio e zirconio vengano complessati dal citrato e si ottenga, quindi, una soluzione omogenea limpida. La soluzione, continuamente mescolata mediante un'ancoretta magnetica, è stata scaldata fino a $90\text{ }^\circ\text{C}$ per avviare una lenta evaporazione del solvente. Al termine dell'evaporazione del solvente, la temperatura è stata innalzata fino ad innesco del processo di autocombustione, impostando il riscaldatore a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Mano mano che aumentava la temperatura, si formava una spuma nera che rigonfiava progressivamente. Al raggiungimento di $200\text{ }^\circ\text{C}$ si formavano zone incandescenti e fiammeggianti. Al termine del processo si è ottenuto una polvere fine gialla. La polvere così ottenuta è stata calcinata in aria a $550\text{ }^\circ\text{C}$ per 2 h (velocità di salita e discesa $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) per ottenere la soluzione solida dei due ossidi.

La morfologia dei campioni è stata esaminata mediante FE-SEM (FE-SEM Leo Supra 1250) e la composizione chimica mediante analisi EDS. La Figura 2 mostra le immagini della polvere CZ50. Si può osservare lo stato di aggregazione dei cristalliti che portano alla formazione di grandi particelle di forma irregolare con struttura porosa "coral-like" tipica dei ceramici preparati con il metodo dell'autocombustione. L'analisi EDS ha permesso di determinare la composizione del campione che è risultata essere $\text{Ce}_{0,52}\text{Zr}_{0,48}\text{O}_2$, molto simile alla composizione teorica $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$.

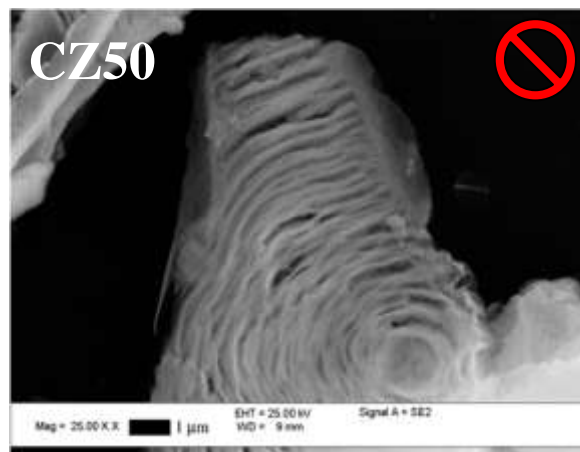
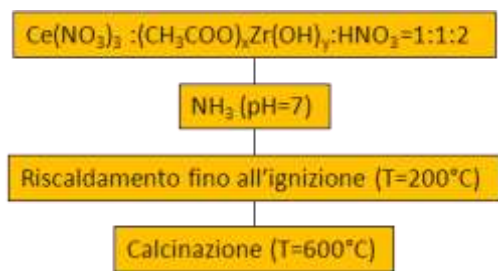


Figura4. a) Diagramma a blocchi rappresentativo della procedura utilizzata per la sintesi delle polveri a base della soluzione solida $CeZrO_4$; b) Immagine SEM delle polveri che evidenzia la morfologia irregolare “coral like” e la loro agglomerazione a formare particelle di dimensioni non nanometriche.

Per la deposizione del ceramico è stato usato il metodo filter-coating. Sono state successivamente preparate una serie di sospensioni con il campione CZ50, le caratteristiche delle quali sono riportate in Tabella 1. La concentrazione dei solidi è stata fissata in 10 g/L. Sono stati utilizzati due diversi solventi: acqua ed etanolo. Nel caso delle sospensioni acquose sono stati inoltre utilizzati acido poliacrilico (PAA) come disperdente e polivinilalcol (PVA) come legante. Nel caso delle soluzioni alcoliche le stesse funzioni sono svolte da trietanolamina (TEAO) e polivinilbutirale (PVB).

Le sospensioni sono state preparate mantenendole in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti a temperatura ambiente. La stabilità delle stesse è stata valutata verificando la sedimentazione dopo 48 ore.

	Campione						
	1	2	3	4	5	6	7
Concentrazione	10g/l	10g/l	10g/l	10g/l	10g/l	10g/l	10g/l
Solvente	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	EtOH	EtOH	EtOH
pH	1	10	10	10	n.a.	n.a.	n.a.
Disperdente			PAA 5wt%	PAA 10wt%		TEOA 50wt%	TEOA 100wt%
Legante			PVA 10wt%	PVA 10wt%	PVB 10wt%	PVB 10wt%	PVB 10wt%
Stabilità	+	+	+	+	+	-	-

Tabella2. Composizione delle diverse sospensioni preparate. Il PVA è stato sciolto in H₂O a 90 °C

I primi test di deposizione delle sospensioni così preparate sui substrati sono stati effettuati mediante filtrazione sotto vuoto. Un volume fissato della sospensione viene depositato con una

siringa sulla superficie porosa del substrato anodico fissato alla base dell'imbuto da vuoto. Inseguito al passaggio forzato del solvente, si ottiene la deposizione di uno strato di CZ50.

Dai test eseguiti si è osservato un miglior risultato nel caso delle sospensioni alcoliche, probabilmente associabile alla maggior tensione di vapore del solvente. Il target di deposizione del solido è stato fissato a 20 mg cm^{-2} .

Il substrato anodico ricoperto è stato seccato in forno a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore, trattato in flusso di H_2 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ per 1 ora e, infine, raffreddato fino a temperatura ambiente in flusso di Argon per impedire l'ossidazione del substrato.

La Figura 5 mostra l'analisi SEM del campione. La ricopertura di CZ50 è uniformemente distribuita sulla superficie e caratterizzata da una struttura non densa con cluster di agglomerati che riproducono la morfologia della polvere di partenza. Alcuni cluster hanno dimensioni maggiori dei pori del substrato che causa una ricopertura essenzialmente superficiale.

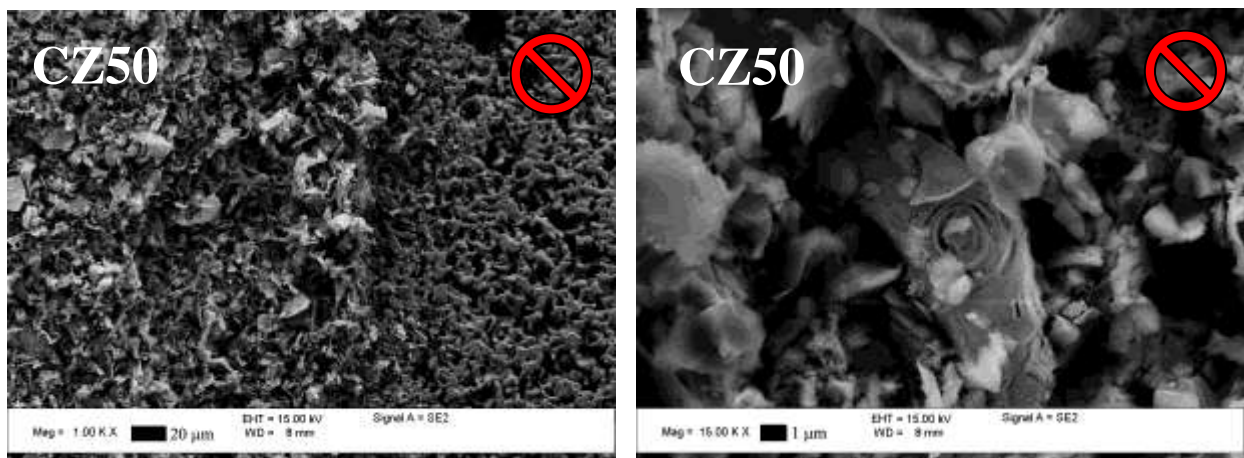


Figura5. Immagini SEM del substrato NiCr ricoperto utilizzando la sospensione alcolica di CZ50 dopo trattamento termico a 600°C per 1 ora: a) l'immagine mostra la superficie di un substrato parzialmente ricoperto per un miglior confronto tra il sezione con ricopertura e sezione senza ricopertura; b) ingrandimento del coating che mette in evidenza la presenza di strutture “coral-like” analoghe a quelle delle polveri.

Come evidenziato dalle analisi effettuate sulla polvere sintetizzata e sul coating preparato, il metodo dell'autocombustione non è utilizzabile per l'ottenimento di particelle nanometriche di morfologia regolare che consenta una dispersione omogenea del materiale ceramico sia sulla superficie sia all'interno dei pori del supporto metallico.

Sintesi mediante coprecipitazione e deposizione mediante spray-coating

La polvere della soluzione solida CeZrO_4 , costituita da ceria per il 50% in moli (CZ50), è stata sintetizzata con il metodo “coprecipitazione” (85). I sali precursori utilizzati erano nitrato di cerio,

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e nitrato di zirconio, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Sono state pesate quantità tali di precursori in modo da avere il rapporto stechiometrico desiderato e una soluzione acquosa 0.75 M omogenea gialla. Successivamente è stato aggiunto il tensioattivo bromuro di cetiltrimetilammonio (CTAB) nel rapporto molare $(\text{Ce}^{4+} + \text{Zr}^{4+}) : \text{CTAB} = 4:5$ con visibile formazione di schiuma. Dopo aver portato la soluzione alla temperatura di 85°C e mantenendo l'agitazione forzata mediante ancoretta magnetica, è stata rapidamente aggiunta trietilammina (TEA) per alcalinizzare la soluzione a $\text{pH}=10$ e consentire la formazione di idrossidi, un precipitato giallo. Il precipitato è stato "invecchiato" per circa 24 ore mantenendo la soluzione a 85°C con riflusso per favorire la sua cristallizzazione. Il prodotto ottenuto è stato filtrato sotto vuoto e le polveri sono state lavate ripetutamente con acqua distillata ed etanolo. Dopo aver seccato le polveri in stufa a 120°C , si è eseguita la loro calcinazione a 550°C per 2 ore.

L'analisi morfologica al SEM mostra che le particelle di ossido ottenute sono aggregate in cluster di dimensioni micrometriche.

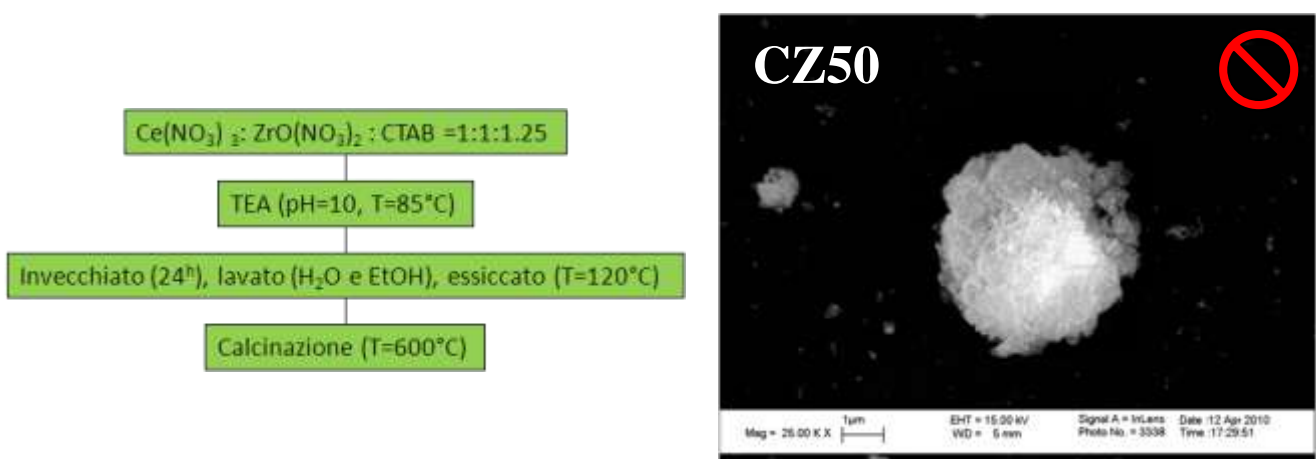


Figura6. a) Diagramma a blocchi rappresentativo della procedura utilizzata per la sintesi delle polveri a base della soluzione solida CeZrO_4 ; b) Immagine SEM delle polveri che evidenzia la morfologia regolare a simmetria sferica e la loro agglomerazione a formare particelle di dimensioni non nanometriche.

La deposizione spray è stata eseguita mediante un air brush alla pressione di 1.5 bar posizionato a circa 10cm dal substrato. La dispersione nebulizzata di concentrazione 10 g/L è stata preparata disperdendo la polvere in 2-propanolo in un bagno ad ultrasuoni per circa 30 minuti. Il substrato anodico ricoperto è stato seccato in forno a 100°C per 2 ore, poi trattato in flusso di H_2 a 600°C per 1 ora. Il campione è stato, infine, raffreddato fino a temperatura ambiente in flusso di Argon per impedire l'ossidazione del substrato.

L'analisi morfologica di un tipico strato catalitico depositato mediante spray evidenzia come sia stato possibile depositare strati omogenei di dimensioni micrometriche. Tuttavia la ricopertura

risulta essere presente essenzialmente sulla faccia esterna del substrato metallico non coinvolgendo la struttura porosa sottostante.

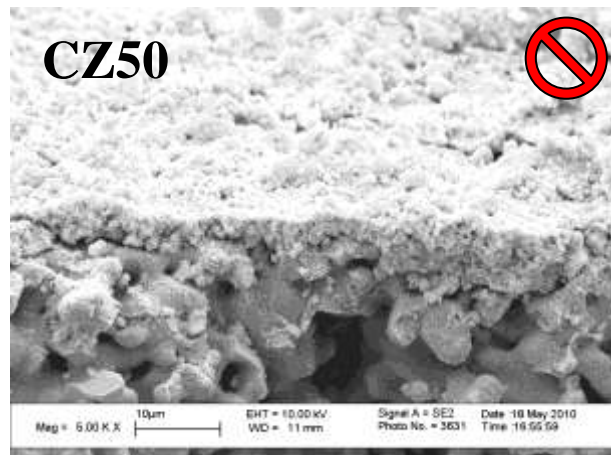


Figura7. Immagini SEM del substrato NiCr ricoperto utilizzando la sospensione alcolica di CZ50 dopo trattamento termico a 600°C per 1 ora. L'immagine mostra la sezione di un substrato ricoperto ed evidenzia la ricopertura superficiale omogenea e l'effetto "pore blockig" dovuto alle dimensioni elevate delle particelle aggregate.

Ne consegue che il metodo della coprecipitazione anche se consente l'ottenimento di particelle con morfologia regolare/simmetrica, non è utilizzabile per l'ottenimento di particelle nanometriche che consenta una dispersione omogenea anche all'interno dei pori del supporto.

Preparazione del coating da sol-gel

Per ottenere una ricopertura omogenea del substrato poroso è stato impiegato il metodo deep coating da sol-gel. In particolare sono stati usati i seguenti metodi sol-gel: metodo organic polymer-complex, metodo colloid-complex e metodo metal-complex.

Metodo polymer-complex

La ricopertura del substrato con il sol contenente i precursori di $CeZrO_4$ è stata eseguita con il metodo "organic polymer-complex" ed in particolare con i metodi "polymer-complex solution", PCS, e "in-situ polymerizable complex", IPC. In entrambi i casi, i sali utilizzati per ottenere il sol erano nitrato di cerio, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, e di osso nitrato di zirconio, $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$. In realtà è stato eseguita la medesima procedura e ottenendo risultati analoghi anche con altri sali, quali

ammonio nitrato di cerio, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, e zirconio acetato idrossido, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_x\text{Zr}(\text{OH})_y$ con $x+y=4$ (86).

Sono state pesate quantità opportune di precursori in modo da avere in soluzione il rapporto stechiometrico desiderato. Il metodo PCS si basa sull'idea di coordinare gli ioni metallici in soluzione con gli ossigeni del polimero e di reticolare detti polimeri mediante riscaldamento. Il metodo IPC si basa sull'idea di coordinare gli ioni metallici in soluzione con l'acido citrico il quale forma con l'etilenglicol un polimero reticolato mediante riscaldamento. In entrambi i casi la soluzione, il sol, iniziale forma un polimero organico reticolato, il gel.

Nel caso del PCS i sali di cerio e zirconia sono portati in soluzione con acqua (soluzione acquosa 0.2M) insieme a una quantità nota di polivinilalcol (PVA) di peso molecolare 2000. In particolare, il rapporto ponderale tra fase organica e fase inorganica è $\text{PVA}:\text{CZ50} \approx 1$.

Ce(NO₃)₃·6H₂O	5.48g
ZrO(NO₃)₂·H₂O	2.17g
Acido citrico	21.01g
Glicol etilenico	100ml

Tabella3. Componenti della soluzione colloidale da cui eseguire la deposizione mediante deep-coating da sol-gel tipo PCS

Nel caso del metodo IPC i sali di cerio e zirconio sono portati in soluzione con glicol etilenico (soluzione acquosa 0.2M) insieme a una quantità nota di acido citrico. In particolare, il rapporto molare tra i reagenti è $(\text{Ce}+\text{Zr}):\text{AC}:\text{EG} \approx 1:5:25$ e il rapporto ponderale tra fase organica e fase inorganica è $(\text{AC}+\text{EG}):\text{CZ50} \approx 40$.

Ce(NO₃)₃·6H₂O	5.48g
ZrO(NO₃)₂·H₂O	2.17g
PVA	2.95g
H₂O	100ml

Tabella4. Componenti della soluzione colloidale da cui eseguire la deposizione mediante deep-coating da sol-gel tipo IPC.

In entrambi i casi la soluzione è stata portata a 80°C in condizioni di agitazione continua mediante ancoretta magnetica per promuovere omogeneità e solubilizzazione dei sali. Nella soluzione così ottenuta è stato immerso il supporto di NiCr. La ricopertura è risultata essere marcatamente

inadeguata per la eccessiva viscosità della soluzione dovuta a una parziale gelificazione, che impediva la formazione di uno strato sottile e uniforme sulla superficie.

Metodo colloid-complex

La ricopertura del substrato con la soluzione solida CeZrO₄, costituita da ceria per il 50% in moli (CZ50), è stata ottenuta mediante deep-coating da sol-gel, metodo “colloid-complex”. Il metodo si divide in tre fasi: sintesi di idrossidi mediante coprecipitazione, preparazione di una soluzione colloidale degli stessi idrossidi mediante peptizzazione, formazione di un gel per interazione elettrostatica dei colloidali (87, 88).

I sali precursori utilizzati erano ammonio cerio nitrato, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, e acetato zirconio idrossido, (CH₃CO₂)_xZr(OH)_y con x+y~4. Per ottenere un sol contenente i precursori di CZ50 è stata preparata una soluzione acquosa 0.5 M contenente i sali nel corretto rapporto stechiometrico. La soluzione è stata mescolata per mezzo di un’ancoretta magnetica fino alla completa solubilizzazione dei sali. Quando la soluzione è divenuta trasparente, si è aggiunto ammoniaca al 30vol% per creare un ambiente fortemente alcalino, pH>10, e promuovere la formazione di idrossidi di cerio e zirconio, precipitato giallo. La soluzione è stata filtrata sotto vuoto utilizzando una carta da filtro con granatura 75g/m². Il precipitato è stato lavato ripetutamente con acqua distillata fino a pH neutro.

Alle polveri ottenute, idrossidi di cerio e zirconio, è stata poi aggiunta una quantità nota di acqua ed etanolo in rapporto molare H₂O:EtOH=1:1. Le polveri sono passate in soluzione solo dopo l’aggiunta di acido nitrico, il quale promuove la peptizzazione degli idrossidi. La soluzione così ottenuta aveva una concentrazione totale di Ce⁴⁺ e Zr⁴⁺ pari a 0.25 M. In particolare, la quantità di acido nitrico aggiunto alla soluzione era tale da avere un rapporto molare HNO₃:[Ce(OH)₄+Zr(OH)₄]=1:1.

(NH₄)₂Ce(NO₃)₆	34.26g
ZrO(NO₃)₂·H₂O	14.45g
NH₃ (30vol%)	q.b. per avere pH>10
H₂O	250ml

Tabella5. Componenti della soluzione dove coprecipitare gli idrossidi

Idrossidi sintetizzati	18.7g
HNO₃ (65vol%)	8.6ml
EtOH	250ml
NH₃	pH>10
H₂O	q.b. per avere soluzione 0.25M (500ml)

Tabella6. Componenti della soluzione colloidale degli idrossidi

Poiché la soluzione è acida, $\text{pH} < 2$, alcuni idrossidi sono protonati e, quindi, le particelle presentano una parziale carica positiva che ostacola la loro aggregazione per repulsione elettrostatica e promuove la loro dispersione. La carica positiva è controbilanciata dai nitrati, i quali formano un'ulteriore strato elettrico. Il doppio strato elettrico (Stern layer), formato da ioni idrossonio (H_3O^+) e nitrati (NO_3^-), impartisce una tale stabilità alle nanoparticelle disperse nel sol che la gelificazione è molto lenta ed avviene solo dopo diverse settimane. La soluzione appare trasparente, limpida e di colore giallo anche se essa non è una soluzione omogenea, ma una soluzione colloidale. La peptizzazione degli idrossidi in ambiente acido è ulteriormente promossa ponendo la soluzione in un bagno ad ultrasuoni a 60°C per 3 ore.

I substrati di NiCr, dopo essere stati lavati con etanolo, sono stati immersi per 3 minuti nella soluzione colloidale di idrossidi. Successivamente, i campioni sono stati asciugati all'aria, essiccati in forno a 80°C per 10 ore e calcinati in forno, prima a 350°C per 2 ore in ambiente ossidante per formare il film di ossido (aria) e dopo a 600°C per 2 ore in ambiente riducente ($\text{N}_2:\text{H}_2=97:3\text{vol}\%$) per ancorare il film alla superficie del supporto.

La prima isoterma del programma di temperatura per la calcinazione è stata scelta in modo da evitare l'ossidazione del substrato di NiCr, la quale avviene a temperature maggiori di 500°C in accordo con le analisi termogravimetriche (TGA) del substrato effettuate in aria.

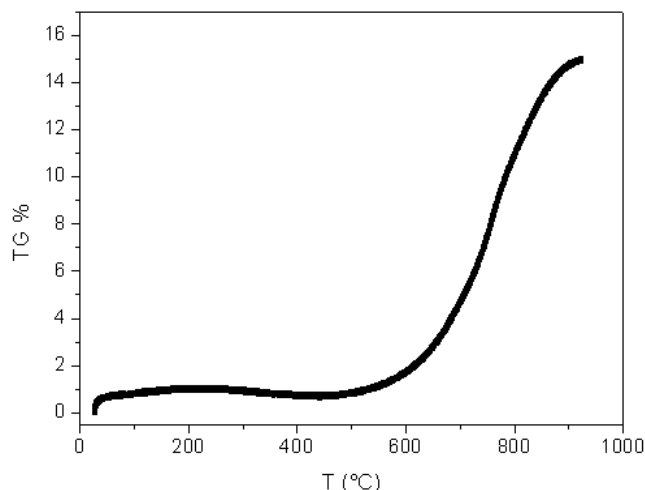


Figura8. TGA del substrato NiCr in aria (velocità di scansione $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

La seconda isoterma del programma di temperatura per la calcinazione è stata scelta in modo da evitare la dissoluzione del film di ossido nei carbonati fusi presenti nella cella a combustibile. Infatti, analisi elementari XRF, eseguita prima e dopo aver immerso il substrato NiCr ricoperto con CeZrO₂ in un bagno di Sali carbonati (Li₂CO₃:K₂CO₃=62:38mol%) fusi a 650°C, mostrano come il trattamento termico ad elevate temperature sia necessario per evitare perdite di ceramico.

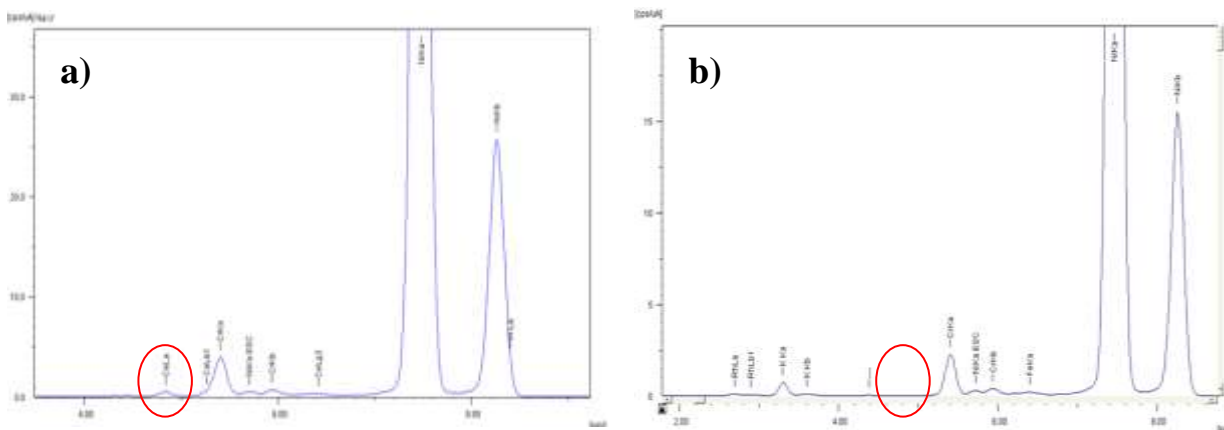


Figura9. Analisi XRF eseguita prima (a) e dopo (b) aver immerso in un bagno di sali carbonati (Li₂CO₃:K₂CO₃=62:38mol%) fusi a 650°C il substrato NiCr ricoperto con CeZrO₂ non trattato termicamente a 600°C.

L'analisi morfologica al SEM mostra che la ricopertura è omogenea e porosa, mentre l'analisi all'EDX mostra che essa presenta la composizione stechiometrica desiderata, CeZrO₄.

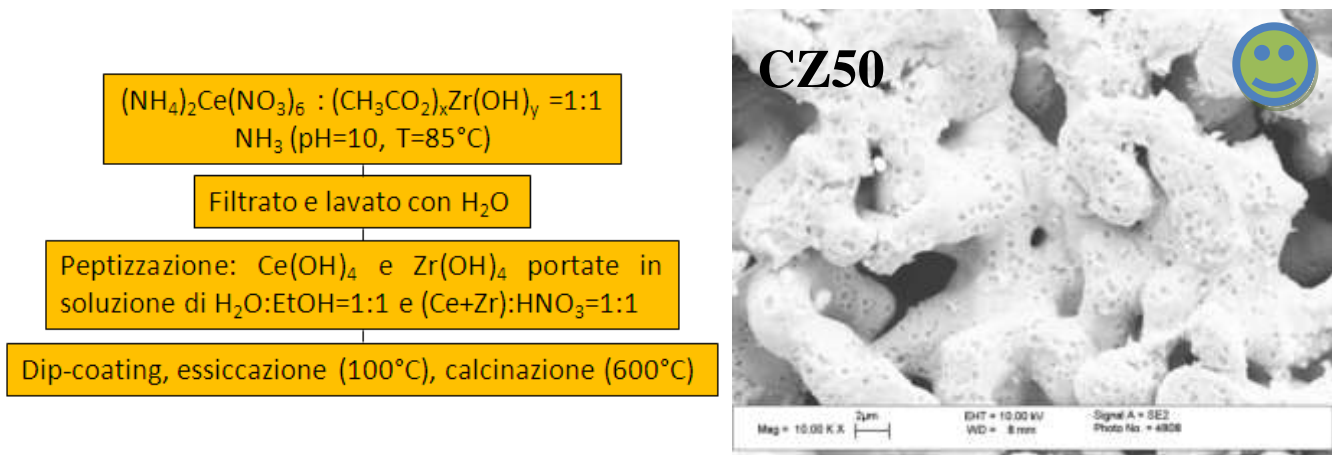


Figura10. a) Diagramma a blocchi rappresentativo della procedura “colloid-complex” utilizzata per la sintesi/preparazione del film protettivo a base della soluzione solida CeZrO₄; b) Immagine SEM del supporto ricoperto omogeneamente dal un film poroso. Nell'immagine è evidente la presenza della ricopertura anche all'interno dei pori.

Analogamente, anche la ricopertura del substrato con l'ossido semplice CeO₂, costituito da ceria per il 100% in moli (CZ100), è stata ottenuta mediante deep-coating da sol-gel, metodo “colloid-complex”. Il sale precursore utilizzato era ammonio cerio nitrato, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆.

Il sol è stato preparato portando in soluzione acquosa una quantità tale di sale da ottenere una concentrazione 0.5M. La soluzione è stata mescolata per mezzo di un'ancoretta magnetica fino alla completa solubilizzazione del sale. Quando la soluzione è divenuta trasparente, si è aggiunto ammoniaca al 30vol% per creare un ambiente fortemente alcalino, $\text{pH} > 10$, e promuovere la formazione di idrossidi di cerio, precipitato giallo. Il precipitato, filtrato sotto vuoto e lavato ripetutamente con acqua distillata fino a che l'acqua di lavaggio risultava avere un pH neutro.

Le polveri di cerio idrossido sono state nuovamente disciolte in soluzione acqua-etanolo ($\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}=50:50\text{mol}\%$) contenente acido nitrico (rapporto molare $\text{HNO}_3:\text{Ce}(\text{OH})_4=1:1$), il quale promuove la peptizzazione degli idrossidi. La peptizzazione degli idrossidi in ambiente acido è ulteriormente promossa ponendo la soluzione in un bagno ad ultrasuoni a 60°C per 3 ore. La soluzione così ottenuta aveva una concentrazione 0.25 M.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	68.52g
NH_3 (30vol%)	q.b. per avere $\text{pH} > 10$
H_2O	250ml

Tabella7.. Componenti della soluzione dove precipitare gli idrossidi

Idrossidi sintetizzati	21.8g
HNO_3 (65vol%)	8.6ml
EtOH	250ml
NH_3	$\text{pH} > 10$
H_2O	q.b. per avere soluzione 0.25M (500ml)

Tabella8. Componenti della soluzione colloidale degli idrossidi

I substrati di NiCr, dopo essere stati lavati con etanolo, sono stati immersi per 3 minuti nella soluzione colloidale di idrossidi. Successivamente, i campioni sono stati asciugati all'aria, essiccati in forno a 80°C per 10 ore e calcinati in forno, prima a 350°C in aria per 2 ore e dopo a 600°C in ambiente riducente ($\text{N}_2:\text{H}_2=97:3\text{vol}\%$) per 2 ore.

L'analisi morfologica al SEM mostra che la ricopertura è costituita da una film sottile (la porosità del substrato non è alterata), omogeneo e non poroso.

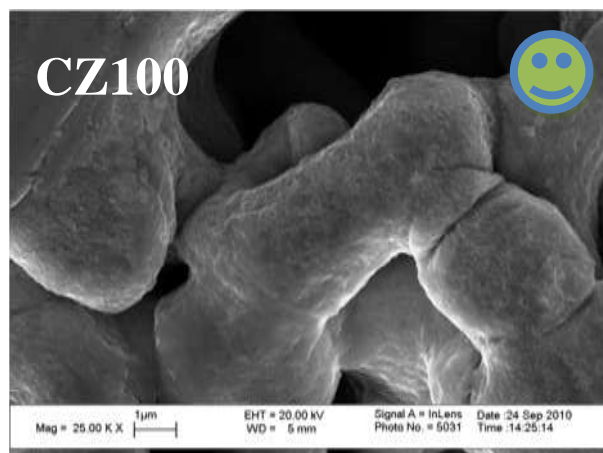
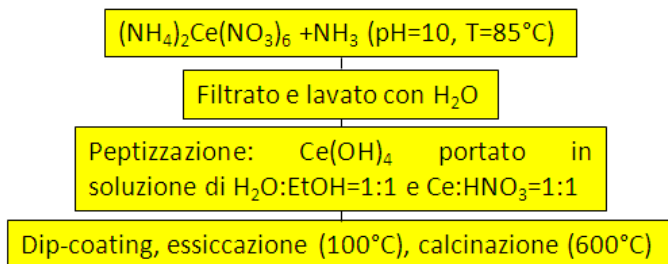


Figura11. a) Diagramma a blocchi rappresentativo della procedura “colloid-complex” utilizzata per la sintesi/preparazione del film protettivo a base di CeO_2 ; b) Immagine SEM del supporto ricoperto omogeneamente dal un film sottile non poroso.

Metodo metal-complex

La ricopertura del substrato con la soluzione solida CeZrO_4 , costituita da ceria per il 50% in moli (CZ50), è stata ottenuta mediante deep-coating da sol-gel, metodo “metal-complex” (89).

I sali precursori utilizzati erano ammonio cerio nitrato, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, e acetato zirconio idrossido, $(\text{CH}_3\text{COO})_x\text{Zr}(\text{OH})_y$ con $x+y\sim 4$. E’ stata preparata una soluzione etanolica 0.25M (concentrazione totale degli ioni Ce^{4+} e Zr^{4+}) contenente i sali nel corretto rapporto stechiometrico. Alla soluzione è stato aggiunto acido citrico in rapporto molare $(\text{Ce}^{4+}+\text{Zr}^{4+}):\text{AC}=1:2$ per complessare gli ioni metallici, formare nanoparticelle colloidali attraverso interazioni elettrostatiche di tipo van der Waals tra complessi e ottenere così un “sol” stabile, la cui lenta gelazione avviene in seguito a interazioni elettrostatiche di tipo van der Waals tra colloidi. Alla soluzione è stato aggiunto anche acido acetico per evitare l’idrolisi dello zirconio. La soluzione appare trasparente, limpida e di colore giallo anche se essa non è una soluzione omogenea, ma una soluzione colloidale.

(NH4)2Ce(NO3)6	9.28g
(CH3COO)xZr(OH)y	3.69g
Acido citrico	14.23g
Etanolo	q.b. per avere soluzione 0.25M (135ml)

Tabella9. Componenti della soluzione colloidale di complessi metallici.

I substrati di NiCr, dopo essere stati lavati con etanolo, sono stati immersi per 3 minuti nella soluzione colloidale di idrossidi. Successivamente, i campioni sono stati asciugati all'aria, essiccati in forno a 80°C per 10 ore e calcinati in forno, prima a 350°C in aria per 2 ore e dopo a 600°C in ambiente riducente (N₂:H₂=97:3vol%) per 2 ore.

L'analisi morfologica al SEM mostra che la ricopertura è costituita da una film sottile, omogeneo e non poroso.

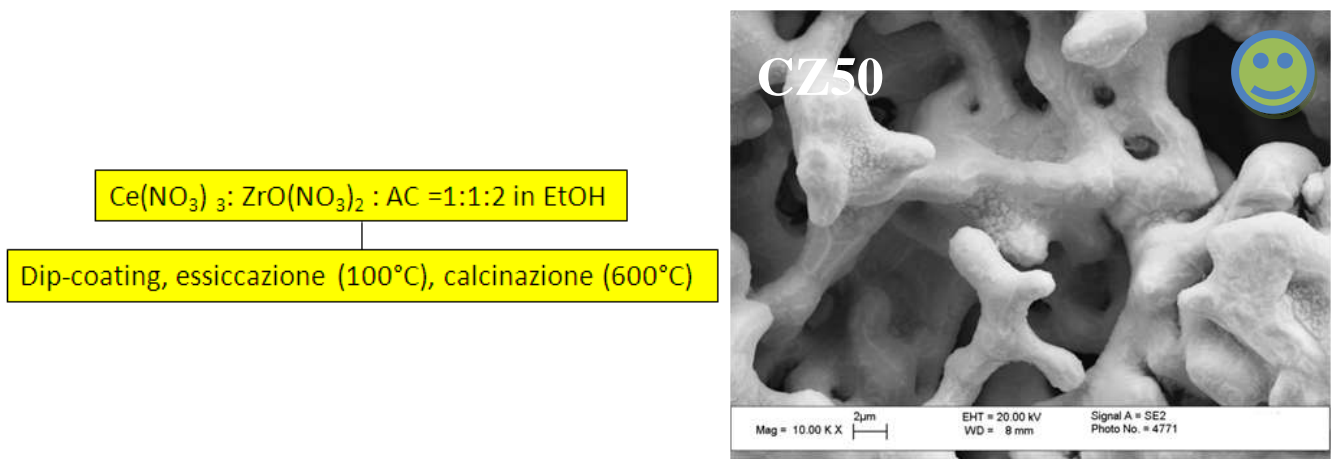


Figura12. a) Diagramma a blocchi rappresentativo della procedura “metal-complex” con acido acetico, utilizzata per la sintesi/preparazione del film protettivo a base della soluzione solida CeZrO₄; b) Immagine SEM del supporto ricoperto omogeneamente dal un film sottile non poroso.

Analogamente, anche la ricopertura del substrato con l'ossido semplice CeO₂, costituito da ceria per il 100% in moli (CZ100), è stata ottenuta mediante deep-coating da sol-gel, metodo “metal-complex”. Il sale precursore utilizzato era cerio nitrato, Ce(NO₃)₃·6H₂O. E' stata preparata una soluzione etanolica 0.25M di ioni Ce⁴⁺. Alla soluzione è stato aggiunto acido citrico in rapporto molare Ce⁴⁺:AC=1:2.

(NH₄)₂Ce(NO₃)₆	12.47g
Acido citrico	12.07g
Etanolo	q.b. per avere soluzione 0.25M (115ml)

Tabella10. Componenti della soluzione colloidale di complessi metallici.

I substrati di NiCr, dopo essere stati lavati con etanolo, sono stati immersi per 3 minuti nella soluzione colloidale di idrossidi. Successivamente, i campioni sono stati asciugati all'aria, essiccati in forno a 80°C per 10 ore e calcinati in forno, prima a 350°C per 2 ore in aria e dopo a 600°C in ambiente riducente (N₂:H₂=97:3vol%).

L'analisi morfologica al SEM mostra che la ricopertura è costituita da una film sottile, omogeneo e non poroso.

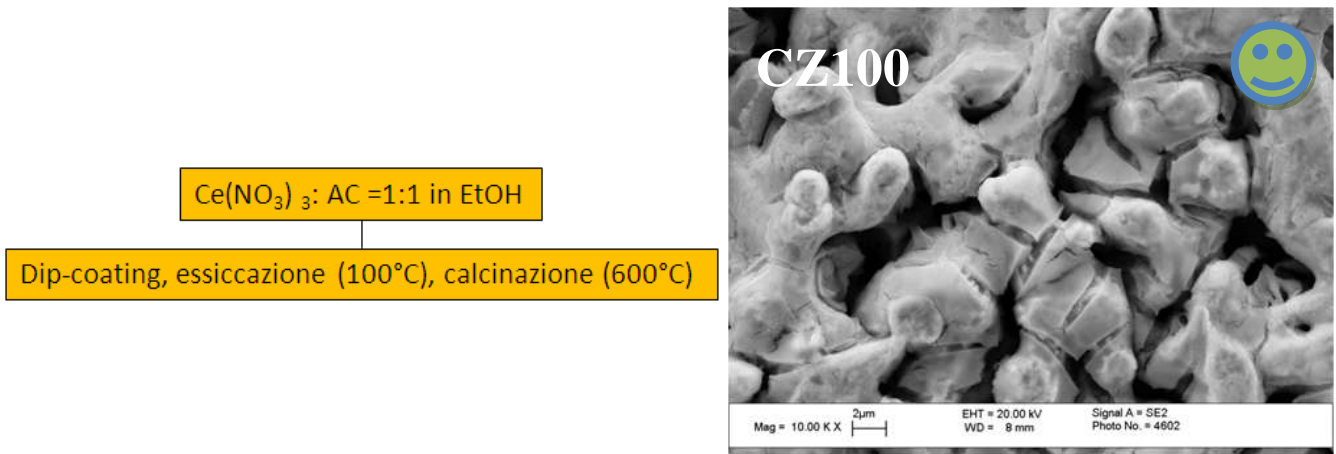


Figura13. a) Diagramma a blocchi rappresentativo della procedura “metal-complex” con acido acetico, utilizzata per la sintesi/preparazione del film protettivo a base di CeO₂; b) Immagine SEM del supporto ricoperto omogeneamente dal un film sottile non poroso.

Inoltre, è stata eseguita la medesima tecnica per la ricopertura da CeO₂ con un diverso agente chelante, l'acido ascorbico (ASC) in rapporto molare Ce⁴⁺:ASC=1:3 (90). Il sale precursore utilizzato era ammonio cerio nitrato, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. E' stata preparata una soluzione acquosa 0.25M. Alla soluzione è stato aggiunta ammoniaca per neutralizzare l' acidità ed avere, quindi, ione ascorbato per la coordinazione gli ioni metallici.

(NH₄)₂Ce(NO₃)₆	15.74g
Acido ascorbico	10.11g
acqua	q.b. per avere soluzione 0.25M (115ml)

Tabella11. Componenti della soluzione colloidale di complessi metallici.

I substrati di NiCr, ricoperti dalla soluzione per deep coating, sono stati calcinati.

L'analisi morfologica al SEM mostra che la ricopertura è costituita da una film sottile, omogeneo e non poroso. Inoltre, l'analisi elementare del campione, mediante mappatura EDX, mostra che la distribuzione del cerio è omogenea sia sulla superficie sia all'interno dei pori.

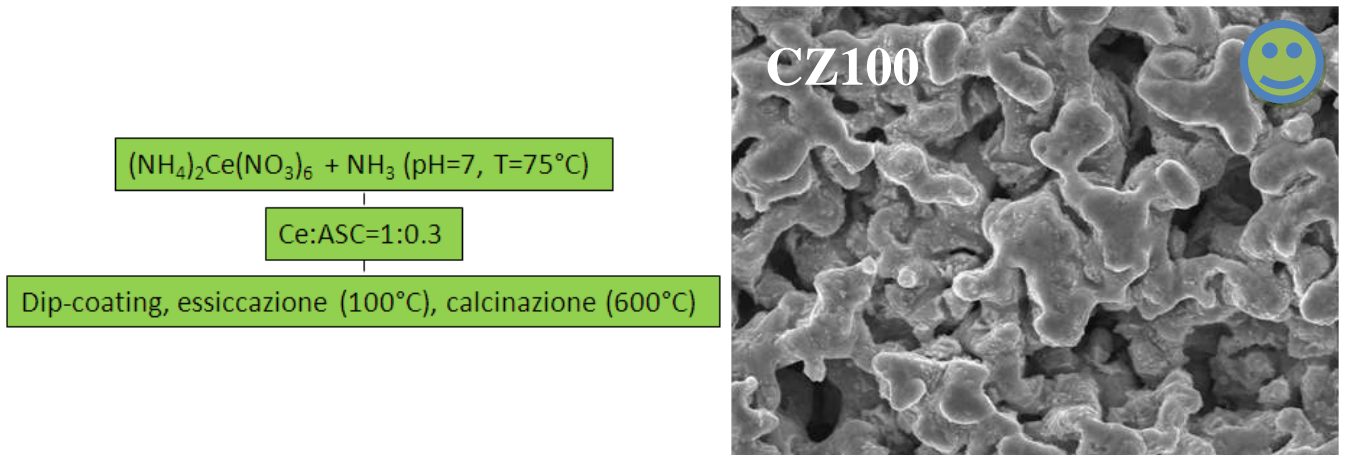


Figura14. a) Diagramma a blocchi rappresentativo della procedura “metal-complex” con acido ascorbico, utilizzata per la sintesi/preparazione del film protettivo a base di CeO_2 ; b) Immagine SEM del supporto ricoperto omogeneamente dal un film sottile non poroso.

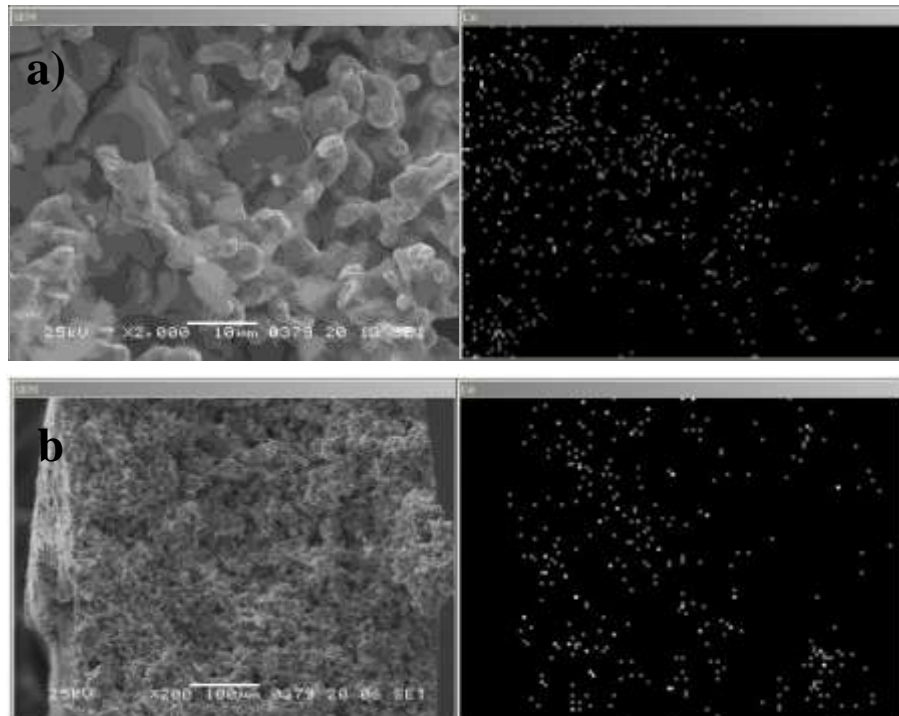


Figura15. Mappatura elementare della superficie (a) e della sezione (b) del substrato ricoperto con precursori di CeO_2 non calcinato. Il campione è stato ottenuto per deep-coating dal “sol” preparato con il metodo “metal-complex”, utilizzando acido ascorbico come agente chelante.

Capitolo 11

Analisi della struttura cristallina

La dipendenza della fase e della struttura cristallina dalla composizione della soluzione solida ceria-zirconia è stata oggetto di innumerevoli studi. Tuttavia, sussistono ancora oggi discrepanze che rendono incerto il diagramma di fase. Le ragioni di tali discrepanze sono la bassa cinetica per le transizioni di fase e l'esistenza di differenti fasi metastabili.

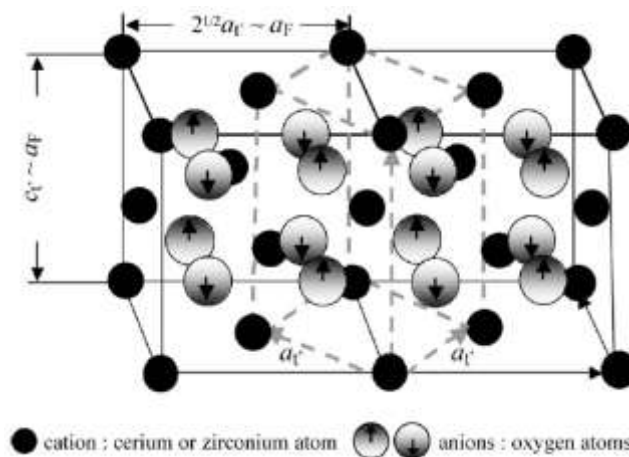


Figura1. Struttura cristallina la soluzione solida CeZrO4: le linee a tratto pieno indicano due celle pseudo cubiche tipo-fluorite da cui deriva la cella tetragonale definita dalle linee tratteggiate. In figura sono indicate anche le relazioni matematiche tra i parametri di cella della struttura tetraedrica e quelli della struttura pseudo-cubica tipo-fluorite. I pallini neri rappresentano i cationi (Ce e Zr) mentre i pallini grigi indicano l'ossigeno. Le frecce indicano gli spostamenti dell'ossigeno che causano la transizione cubico-tetragonale.

In generale, tali ossidi possono avere una struttura cubica tipo fluorite, una struttura monoclinica o una struttura tetragonale. Esistono tre fasi tetragonali e sono indicate con le seguenti sigle: t, t' e t''. La forma t della fase tetragonale è stabile, mentre le forme t' e t'' sono metastabili. Queste tre fasi appartengono allo stesso gruppo spaziale ($P4_2/nmc$), ma hanno una differente distorsione: il

rapporto tra le dimensioni della cella pseudo-cubica tipo fluorite, $c_f/a_f = c_t/(a_t\sqrt{2})$ è rispettivamente 1.02, 1.001-1.02 e 1.

Le proprietà chimico-fisiche degli ossidi a base di cerio sono fortemente dipendenti dalla struttura cristallina. In particolare, c'è un forte interesse nell'ottenere materiali con una composizione tale da avere forme metastabili della fase tetragonale, materiali sono largamente usati come per le loro proprietà di oxygen storage capacity. La dipendenza della fase e struttura cristallina dalla composizione della soluzione solida $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ è stata oggetto di innumerevoli studi. Tuttavia, sussistono ancora oggi discrepanze che rendono ancora incerto il diagramma di fase CeO_2-ZrO_2 . Tali discrepanze sono dovute alla bassa cinetica delle reazioni di transizione di fase e all'esistenza di differenti fasi metastabili, i campi di esistenza dei quali dipendono fortemente dalle dimensioni dei cristalliti e dai metodi di sintesi utilizzati (91-93). Il più largamente accettato diagramma di fase è quello riportato in figura.

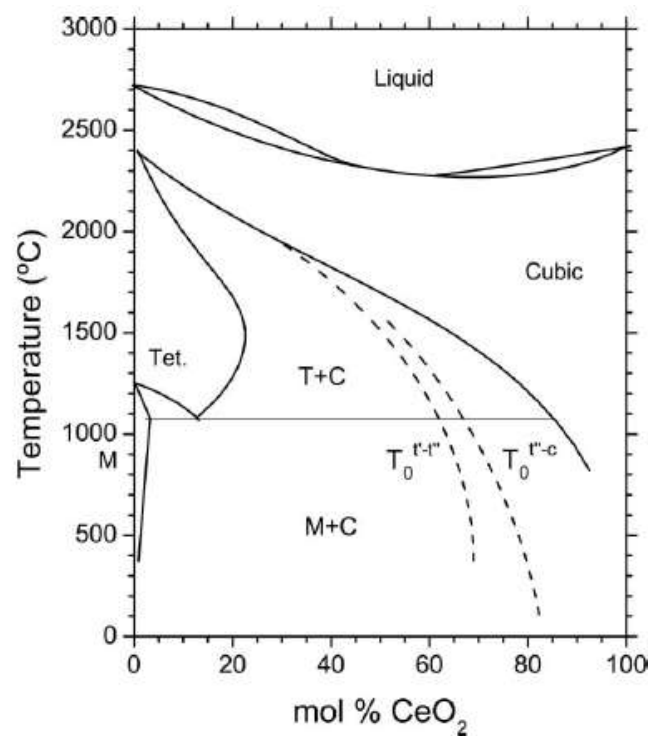


Figura2. Diagramma di fase del sistema binario CeO₂-ZrO₂. Le linee a tratto pieno rappresentano il confine tra fasi stabili, le linee tratteggiate rappresentano il confine tra fasi metastabili.

Inoltre, è noto in letteratura che la soluzione solida ceria-zirconia con rapporto molare CeO₂:ZrO₂=50:50mol% (CeZrO₄), presenta una elevata attività catalitica con particolari proprietà redox. Di qui l'interesse di studiare la struttura cristallina del materiale sintetizzato.

Determinazione della struttura

Poiché la diffrazione di raggi x non consente di effettuare studi di film sottili, l'analisi con i raggi x per la determinazione dello stato di ossidazione dell'ossido di cerio e della struttura cristallina è stata effettuata su polveri. In modo da avere polveri rappresentativi del film protettivo, il trattamento termico programmato per la calcinazione delle polveri ottenute da processi sol-gel è lo stesso di quello utilizzato per la preparazione del substrato ricoperto: calcinazione in forno a 350°C in ambiente ossidante (aria) e 600°C in ambiente riducente ($N_2:H_2=97:3\text{vol}\%$)

I campioni sono stati analizzati attraverso la diffrazione di raggi x da polveri (XRPD), usando il diffrattometro Rigaku Miniflex con la radiazione Cu- K_{α} . (voltage 30kV e corrente 15mA) e analizzando un campo di scansione da $2\theta=3\text{grad}$ a $2\theta=90\text{grad}$ (passo 0.02grad e velocità 2grad/min). I dati sperimentali sono stati corretti mediante algoritmi matematici: smoothing mediante il metodo di Savitzky; eliminazione della linea di base mediante il metodo di Sonneveld; eliminazione dei picchi dovuti alla radiazione $K_{\alpha 2}$.

La struttura cristallina e il gruppo spaziale di CeO_2 e della soluzione solida $CeZrO_4$ sono state determinate eseguendo una ricerca bibliografica nel database PCPDF-win. Dall'analisi risulta che l'ossido di cerio CeO_2 presenta una struttura cubica tipo-fluorite con gruppo di simmetria Fm3m, mentre la soluzione solida $CeZrO_4$ presenta una struttura cubica tetragonale con gruppo spaziale $P4_2/nmc$.

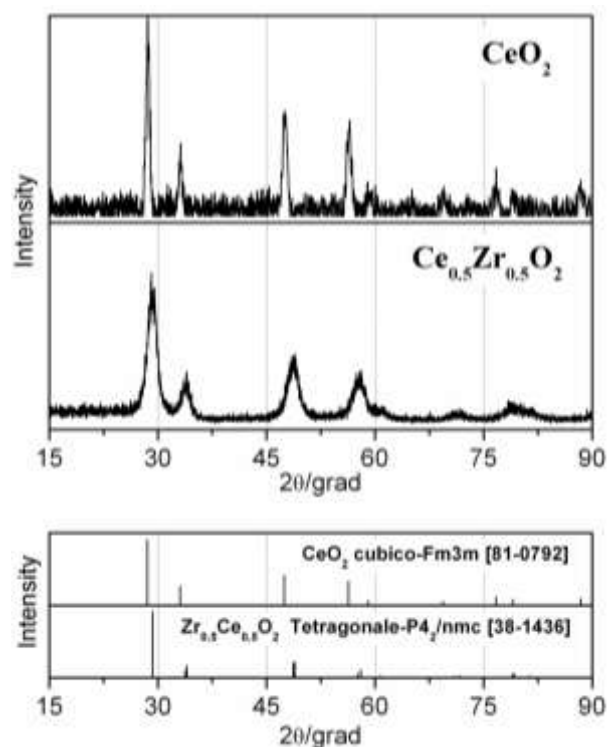


Figura3. Analisi XRPD delle polveri di CeO_2 e $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.

Lo spettro ottenuto dalla soluzione solida ceria-zirconia presenta un profilo molto simile a quello ottenuto dall'ossido di cerio. Tuttavia, $CeZrO_4$ non presenta una struttura cubica perché tale simmetria è persa in seguito a movimenti interni alla cella degli atomi di ossigeno (92, 94): la sostituzione di alcuni atomi di cerio (raggio ionico = 0.97\AA) con atomi di zirconio (raggio ionico = 0.84\AA) più piccoli provoca una distorsione della struttura in seguito al movimento degli atomi di ossigeno verso gli atomi di zirconio.

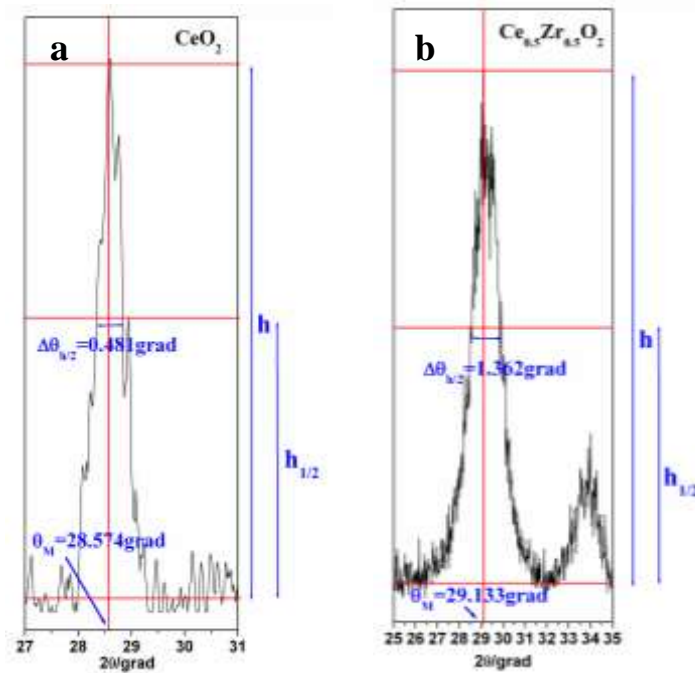


Figura4. a) Porzione del diffrattogramma ottenuto da CeO_2 ; b) Porzione del diffrattogramma ottenuto da $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. In figura sono indicati i valori sperimentali da utilizzare nell'equazione di Scherrer.

Dai diffrattogrammi ottenuti sono state calcolate le dimensioni medie dei cristalliti delle nano particelle mediante l'equazione dei Scherrer.

$$D = \frac{k \cdot \lambda_{Cu}}{\beta \cdot \cos \theta_M}$$

$$\beta = \Delta \theta_{h/2} \frac{2\pi}{360}$$

dove D è la dimensione media dei cristalliti, k è una costante correlata a β e allo strumento ($K=0.9$), λ_{Cu} è la lunghezza d'onda della radiazione X incidente ($\lambda_{Cu} = 1.541874 \text{\AA}$), β e $\Delta \theta_{h/2}$ sono

l'ampiezza a mezza altezza del picco espressa in radianti e in gradi rispettivamente, θ_M è l'angolo di diffrazione corrispondente al massimo del picco.

Le dimensioni medie dei cristalliti di CeO_2 e $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ risultano essere rispettivamente 188\AA e 67\AA , ovvero circa 10-20nm.

Affinamento della struttura mediante Rietveld

L'affinamento della struttura è stato effettuato mediante il metodo di Rietveld, utilizzando il programma GSAS. Il processo di affinamento è stato eseguito in diverse fasi.

Inizialmente sono stati inseriti i dati noti del campione (struttura cristallina, gruppo spaziale e posizione atomiche) e quelli relativi allo diffrattometro. Inseguito è stata impostata una funzione polinomiale a 5 termini per l'interpolazione della linea di base, i coefficienti della quale sono stati affinati

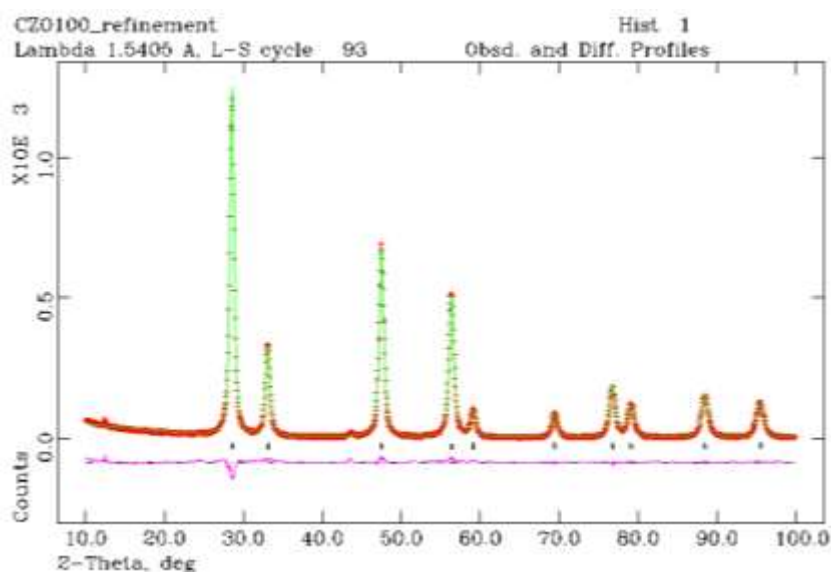


Figura5. Affinamento della struttura di CeO_2 , eseguito con il metodo Rietveld mediante il programma GSAS: in nero sono indicate le posizioni teoriche delle riflessioni per la struttura cubico tipo fluorite e il gruppo spaziale $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$; in verde è il diffrattogramma calcolato in base ai parametri affinati; in rosso è il diffrattogramma sperimentale; in viola è la differenza tra il diffrattogramma sperimentale e quello calcolato.

Per il calcolo del profilo dei picchi è stata utilizzata, invece, una funzione pseudo-Voigt, i cui contributi gaussiani e lorentziani sono stati affinati quando risultava evidente una differenza di forma tra i picchi calcolati e quelli sperimentali. Infine, sono stati affinati i parametri reticolari

quando risultava evidente l'errato posizionamento dei picchi calcolati e le posizioni atomiche (con origine $\bar{1}$) quando risultava evidente una loro errata intensità (95).

Il diffrattogramma sperimentale e quello calcolato dell'ossido di cerio (CeO_2) sono riportati in figura5; mentre, nella tabella 1 sono riportati i valori dei parametri che indicano la bontà dell'interpolazione: R_{wp} (fattore di residuo), e R_p (fattore pesato di residuo) e χ^2 (chi quadro).

R_p	0.0520
R_{pw}	0.0743
χ^2	0.2629 (11 variabili)

Tabella1. Indici indicanti la bontà dell'affinamento.

Tramite il programma VESTA è possibile visualizzare la cella elementare affinata della struttura del campione analizzato.

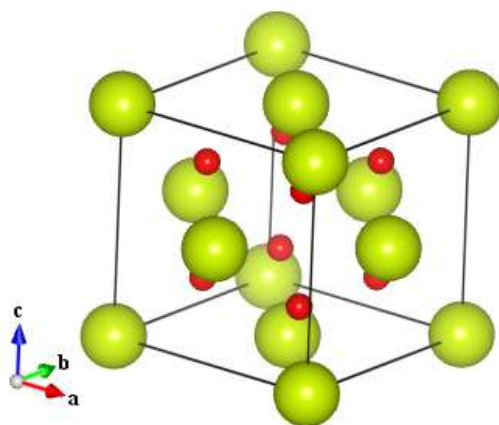


Figura6. Rappresentazione grafica della cella unitaria di CeO_2 eseguita con il programma VESTA.

Sono riportate tabelle seguenti i parametri geometrici delle celle unitarie, le posizioni spaziali degli atomi e le distanze di legame.

$a=b=c$	5.409Å
$\alpha=\beta=\gamma$	90°
Volume	158.275Å ³
Densità	7.223g/cm ³

Tabella2. Parametri di cella.

Ce-Ce	O-O
5.409Å	2.705Å
3.825Å	—

Tabella3. Lunghezze di legame

Ce	O
x=0.00	x=0.25
y=0.00	y=0.25
z=0.00	z=0.25

Tabella4. Posizioni atomiche

La densità elettronica a simmetria sferica degli atomi di cerio, evidente nella mappatura di Fourier lungo il piano cristallino 001, denota il carattere prevalentemente ionico dei legami chimici presenti nella ceria.

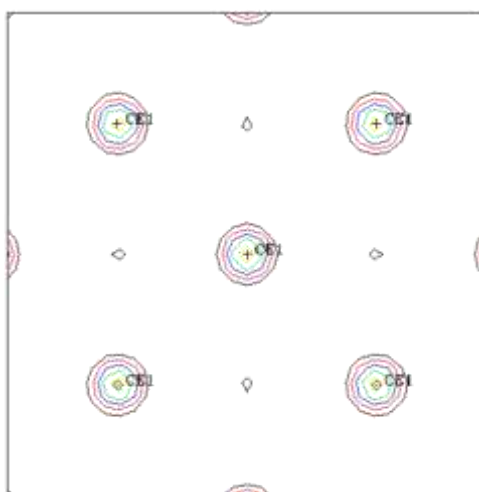


Figura7. mappatura di Fourier lungo il piano cristallino 001 di CeO₂.

Nella tabella5 sono riportati i valori dei parametri che indicano la bontà dell'interpolazione: R_{wp} (fattore di residuo), e R_p (fattore pesato di residuo) e χ^2 (chi quadro).

Il diffrattogramma sperimentale e quello calcolato della soluzione solida ceria-zirconia (Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂) sono riportati in figura8.

R_p	0.1054
R_{pw}	0.1491
χ^2	1.205 (4 variabili)

Tabella5. Indici indicanti la bontà dell'affinamento.

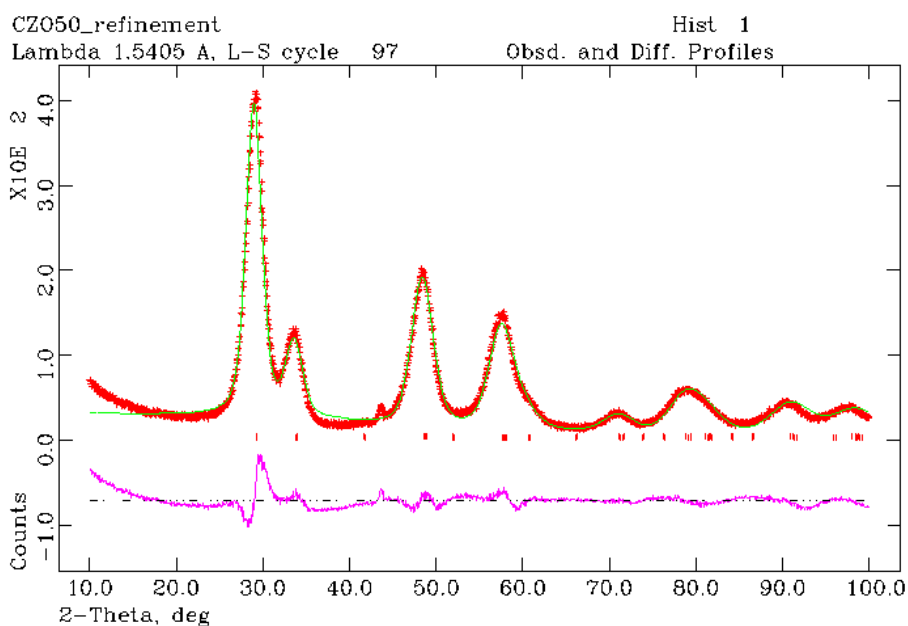


Figura8. Affinamento della struttura di CeZrO_4 , eseguito con il metodo Ritveld mediante il programma GSAS: in nero sono indicate le posizioni teoriche delle riflessioni per la struttura tetragonale e il gruppo spaziale $P4_2/nmc$; in verde è il dittrattogramma calcolato in base ai parametri affinati; in verde è il diffrattogramma sperimentale; in viola è la differenza tra il diffrattogramma sperimentale e quello calcolato.

I parametri di cella raffinati mostrano come la struttura tetragonale della soluzione solida CeZrO_4 ha la forma metastabile t' (96).

$$\frac{c_f}{a_f} = \frac{c_t}{a_t\sqrt{2}} = 1.01$$

Tramite il programma VESTA è possibile visualizzare la cella elementare affinata della struttura del campione analizzato.

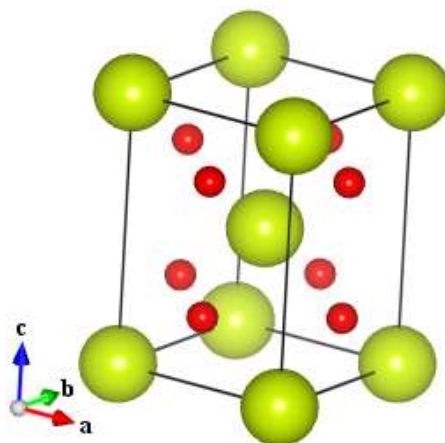


Figura9. Rappresentazione grafica della cella unitaria di $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ eseguita con il programma VESTA.

Sono riportate tabelle seguenti i parametri geometrici delle celle unitarie, le posizioni spaziali degli atomi e le distanze di legame.

a=b	3.7164Å
c	5.3406Å
$\alpha=\beta=\gamma$	90°
Volume	73.761Å ³
Densità	6.649g/cm ³

Tabella6. Parametri di cella.

M-M	O-O
3.716Å	2.628Å
5.341Å	2.670Å

Tabella7. Lunghezze di legame: M rappresenta sia Ce sia Zr.

M	O
x=0.750	x=0.250
y=0.250	y=0.250
z=0.250	z=0.048

Tabella8. Posizioni atomiche: M rappresenta sia Ce sia Zr.

La densità elettronica a simmetria sferica degli atomi di cerio e di zirconia, evidente nella mappatura di Fourier lungo il piano cristallino 101, denota il carattere prevalentemente ionico dei legami chimici presenti nella soluzione solida ceria-zirconia.



Figura10. Mappatura di Fourier lungo il piano cristallino 101 di $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Me indica indistintamente Ce e Zr.

Capitolo 12

Analisi strumentale sull'effetto del biogas

Effetto del monossido di carbonio

Il monossido di carbonio può subire diverse reazioni all'interno della cella combustibile a carbonati fusi: reazione elettrodica, reazione di water gas shift e reazione di Boduard.

Reazione elettrodica: $\text{CO} + \text{CO}_3^{\ominus} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

Reazione di water gas shift: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Reazione di Boduard: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ (4)

Grazie alla reazione elettrodica, il CO ha un effetto positivo sulle prestazioni di cella perché esso agisce direttamente come combustibile. Inoltre, grazie alla reazione di water gas shift, il CO ha un effetto positivo perché il sistema CO/H₂O agisce come riserva di idrogeno. Tuttavia, a causa della reazione di Boduard, il CO ha anche un effetto negativo perché produce particolato carbonioso che, ostruendo i pori dell'elettrodo, compromette le prestazioni di cella. In realtà, la reazione diretta di ossidazione del CO è cineticamente proibita a causa di sovratensioni e, quindi, l'effetto globale del CO sulle prestazioni di cella dipende dalla relativa efficacia della reazione di water gas shift e della reazione di Boduard. Di conseguenza, la composizione del gas anodico è un parametro importante nel valutare l'effetto del CO perché agisce sull'equilibrio delle reazioni, modificando la loro efficacia relativa.

Per analizzare l'effetto del CO sulle prestazioni di cella, sono state eseguite misure cronoamperometriche su una cella a combustibile costituita da un catodo a base di ossido di nichel

litiato (NiO-Li₂O), un elettrolita a base di una miscela eutettica di carbonati di litio e potassio (Li₂CO₃:K₂CO₃=62:38mol%) e un anodo a base di una lega nichel-cromo (Ni:Cr=95:5wt%). L'area geometrica della cella è di 55cm², ma l'area attiva è di diversi ordini di grandezza superiore grazie all'elevato grado di porosità degli elettrodi. Le condizioni di esercizio sono quelle convenzionalmente utilizzate per ottimizzare le prestazioni di cella: temperatura 650°C, pressione 1atm, gas catodico O₂:N₂:CO₂=14.4:54.2:31.4vol%, gas anodico contenete CO e diversi rapporti H₂:CO₂ (1.7, 6.7 e 13.4)

In figura sono riportati i dati cronoamperometrici ottenuti quando la cella è all'equilibrio (OCV=Open Circuit Voltage). E' interessante notare che la presenza nel gas anodico di specie chimiche riducenti (H₂) possono far retrocedere la reazione di water gas shift ed esaltare, quindi, gli effetti negativi di CO dovuti alla razione di Boduard

Viceversa, la presenza nel gas anodico di specie chimiche ossidanti (CO₂) possono inibire gli effetti negativi della reazione di Boduard perché ossidano il particolato carbonioso:

Reazione di Boduard (inversa): $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

In definitiva, gli effetti positivi di CO sono favoriti quando nel gas anodico sono presenti basse quantità di H₂ e elevate quantità di CO₂, ovvero bassi valori del rapporto H₂:CO₂. Viceversa elevati valori del rapporto H₂:CO₂ promuovono gli effetti negativi di CO.

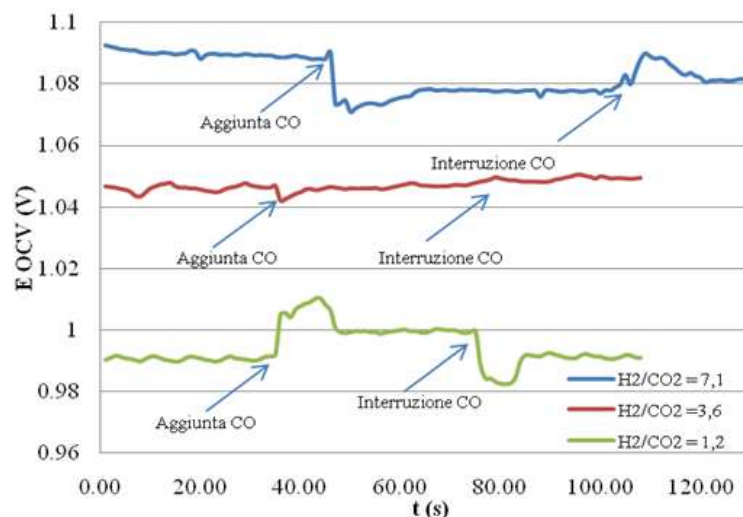


Figura1. Tensione di cella in funzione del tempo, con diversi rapporti idrogeno/anidride carbonica prima durante e dopo aggiunta di ossido di carbonio (H₂:CO₂=7.1; H₂:CO₂=3.6; H₂:CO₂=1.25).

Sono state eseguite misure cronoamperometriche anche durante l'erogazione di corrente da parte della cella. Dai dati ottenuti si nota come a correnti elevate diminuisce l'effetto negativo di CO

perché dalla reazione elettrodica si formano specie chimiche ossidanti (CO₂ e H₂O) che inibiscono la reazione di Boduard perché ossidano il particolato carbonioso:

Reazione di Boduard (inversa): $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

Reazione del gas d'acqua: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

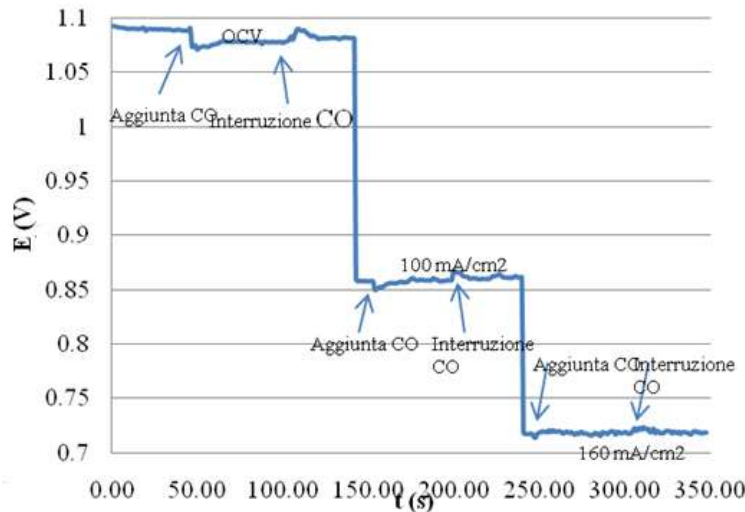


Figura2. Tensione di cella in funzione del tempo, ad OCV, 100 e 160 mA/cm² prima durante e dopo aggiunta di ossido di carbonio

Effetto dell'acido solfidrico

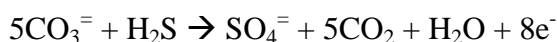
La cella a combustibile a carbonati fusi utilizzata per studiare l'avvelenamento da acido solfidrico è stata assemblata con un catodo poroso a base di ossido di nichel litiato, un anodo poroso a base di nichel-cromo e un tile costituito da una matrice porosa in alluminato di litio contenente una soluzione binaria di sali carbonato a composizione eutettica (Li₂CO₃:K₂CO₃=62:38mol%). L'area geometrica della superficie degli elettrodi è stata calcolata essere 55cm². Le condizioni sperimentali sono state le seguenti: temperatura 650°C; pressione 1 atm; composizione del gas catodico in ingresso O₂:N₂:CO₂=14.41:54.22:31.37vol%; composizione del gas anodico in ingresso H₂:N₂:CO₂=47.6:47.6:4.8vo%, 40.5:54.7:4.8vol% e 33.3:61.9:4.8vol%. Sono stati utilizzati gas anodici sia secchi sia umidi. Facendo gorgogliare il gas anodico all'interno di un umidificatore scaldato a diverse temperature (65°C e 75°C), sono stati ottenuti gas anodici umidi contenenti diverse quantità di vapor acqueo. Varie quantità di acido solfidrico (2ppm, 26ppm e 95ppm) sono

state introdotte nel gas anodico, sostituendo parte del flusso di azoto puro con il flusso di una opportuna miscela binaria certificata costituita da azoto e acido solfidrico.

Dopo 1100 ore dallo start-up, la cella è stata alimentata alternativamente con gas anodico pulito e con gas inquinato da diverse quantità di acido solfidrico. Ciascun gas anodico ha alimentato la cella per circa 30 ore, tempo necessario per raggiungere le condizioni stazionarie evidenziate dalla stabilità del potenziale di cella misurato a varie densità di corrente.

Meccanismo di avvelenamento

Dalle curve di polarizzazione di celle alimentate con gas anodico contenente differenti quantità di acido solfidrico, è evidente che il valore del potenziale di cella a circuito aperto (OCV) dipende dalla concentrazione di H₂S a causa di reazioni elettrodiche parassite che competono con l'ossidazione dell'idrogeno.



Le reazioni riportate corrispondono alle reazioni elettrodiche parassite che comportano rispettivamente l'ossidazione dell'idrogeno con formazione di solfuri e l'ossidazione dello zolfo con formazione di solfati. Il potenziale elettrodico standard rispetto all'elettrodo di riferimento (Au, O₂:CO₂=33:67vol%, in Li₂CO₃:K₂CO₃=62:38mol%) di tali reazioni sono rispettivamente -1.037 e -0.986.

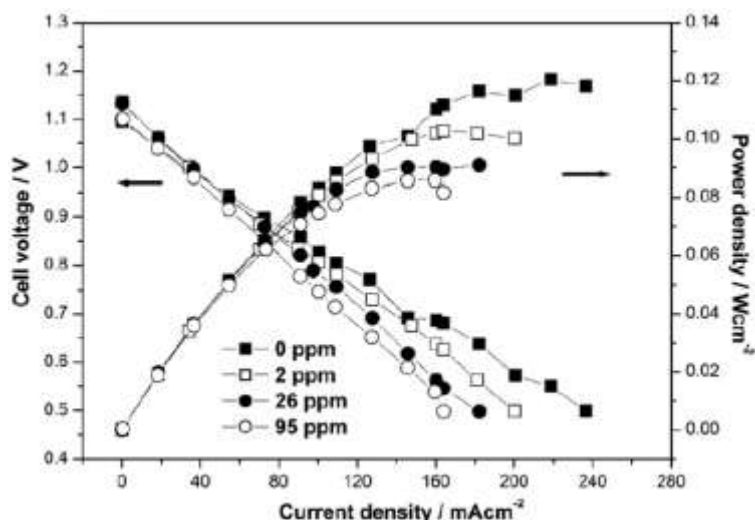


Figura3. Curve di polarizzazione per celle alimentate con gas anodici contenenti diverse quantità di H₂S: 0, 2, 26 e 95 ppm

A bassi valori di densità di corrente, l'effetto dell'acido solfidrico è trascurabile perché le reazioni termodinamicamente permesse non sono quelle di formazione in bulk dei solfuri di nichel, ma sono quelle di adsorbimento sia fisico che chimico sulla superficie dell'anodo e quelle di dissoluzione nell'elettrolita. Queste, però, sembrano avere un trascurabile effetto sulle prestazioni di cella.

Viceversa, l'effetto dell'acido solfidrico è evidente quando la densità di corrente è elevata, perché le reazioni elettrodiche formano solfuri di nichel che bloccano i siti elettrocatalitici dell'anodo. Il meccanismo elettrochimico per l'avvelenamento da zolfo è maggiormente evidente nella figura seguente, dove viene riportato il decremento del potenziale di cella per effetto dell'avvelenamento ("salto di potenziale") in funzione della densità di corrente.

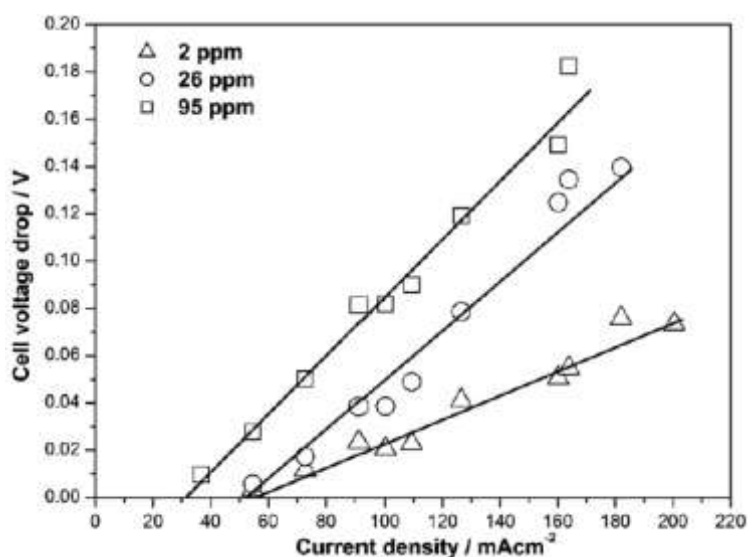
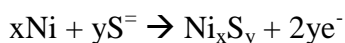


Figura4. Salto di potenziale in funzione della densità di corrente per celle alimentate con gas anodici contenenti differenti quantità di H₂S: 2, 26, 95 ppm.

Il salto di potenziale aumenta repentinamente a partire da 30 mA/cm² quando H₂S è 95ppm e a partire da 50 mA/cm² quando H₂S è 2ppm o 26ppm. Il valore della densità di corrente oltre il quale avviene l'avvelenamento elettrochimico dipende dalla concentrazione di acido solfidrico perché maggiore è la concentrazione di acido solfidrico nel gas, maggiore sarà la concentrazione di ioni solfuro disciolti nell'elettrolita e, quindi, per l'equazione di Nernst, minore sarà il potenziale di formazione dei solfuri di nickel, reazione (18).



$$E = E^0 - \frac{RT}{2xF} \ln[\text{S}^{2-}]^y$$

Il salto di potenziale aumenta con la densità di corrente perché l'avvelenamento da zolfo avviene mediante un meccanismo elettrochimico. Inoltre, poiché la dipendenza tra salto di potenziale e densità di corrente è lineare, è possibile formulare la seguente equazione:

$$\begin{aligned} \Delta V &= A \cdot \theta = A \cdot \frac{S_c}{S_T} = A \cdot \frac{S_c^{sp}}{S_T} \cdot n^{H_2S} = A \cdot \frac{S_c^{sp}}{S_T} \cdot \frac{n_e^{H_2S}}{2} = \\ &= A \cdot \frac{S_c^{sp}}{S_T} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{I^{H_2S} \cdot t}{F} = \frac{A \cdot S_c^{sp} \cdot t}{2 \cdot F} \cdot i^{H_2S} = \frac{A \cdot S_c^{sp} \cdot t}{2 \cdot F} \cdot (i - i^{H_2}) \end{aligned}$$

dove ΔV è il salto di potenziale; A e F sono rispettivamente una costante di proporzionalità e la costante di Faraday; θ è la frazione di area superficiale coperta dai solfuri; S_T , S_c e S_c^{sp} sono rispettivamente l'area superficiale anodica totale, l'area superficiale anodica ricoperta e l'area superficiale anodica ricoperta da una mole di H_2S ; n^{H_2S} e $n_e^{H_2S}$ sono rispettivamente il numero totale delle moli di S^- reagite elettrochimicamente e il numero delle moli di elettroni generate; t è il tempo di avvelenamento sotto carico elettrico, I^{H_2S} è la corrente generata dalla formazione di solfuri di nickel, i , i^{H_2S} e i^{H_2} sono rispettivamente la densità di corrente misurata, la densità di corrente generata dalla formazione di solfuri di nickel e la densità di corrente generata dalla scarica di H_2 .

Nella figura seguente sono mostrati il potenziale anodico e catodico in funzione della corrente applicata. Ad elevati valori di corrente il potenziale anodico raggiunge il valore teorico calcolato per la deposizione di Ni_3S_2 (-0.83 V vs E_{CO_2/O_2}).

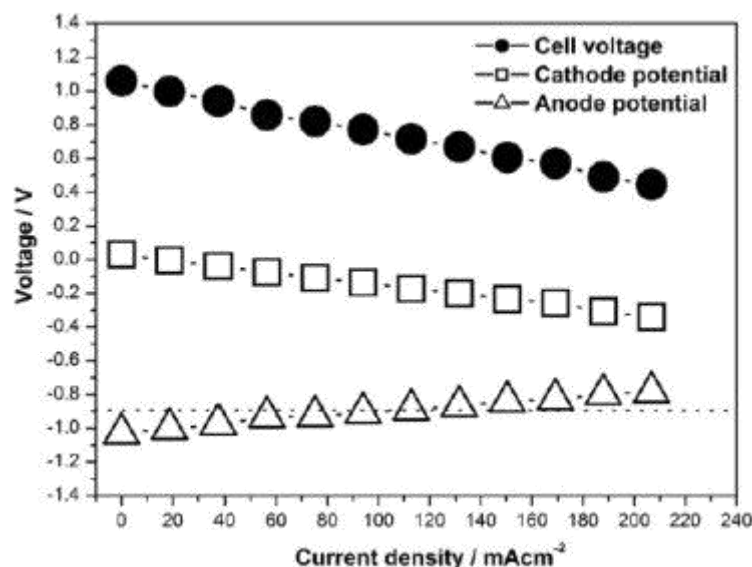


Figura5. Andamento del potenziale di cella e dei potenziali elettrodi in funzione della densità di corrente per una cella alimentata con un gas anodico non inquinato con H_2S .

Dalle precedenti curve di polarizzazione, si può osservare, inoltre, che le prestazioni di cella diminuiscono all'aumentare della concentrazione dell'acido solfidrico. Riportando in grafico il salto di potenziale a 100 mA/cm^2 in funzione della concentrazione di H_2S si nota come il salto di potenziale aumenta progressivamente fino al raggiungimento di un valore limite dovuto alla saturazione dell'anodo. Il valore limite del salto di potenziale corrisponde alla costante di proporzionalità, A , della equazione proposta per descrivere la relazione lineare tra salto di potenziale e densità di corrente.

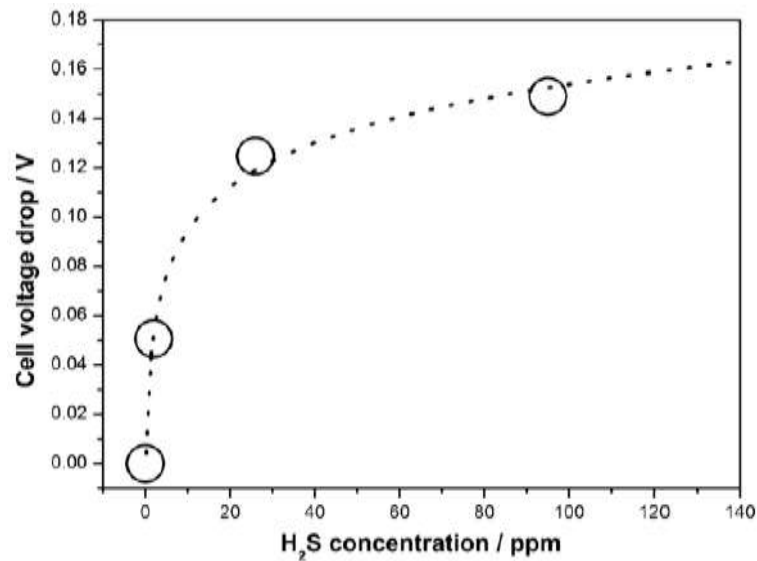


Figura6. Salto di potenziale in funzione della concentrazione di H_2S per celle che erogano 160 mA/cm^2 .

Nelle condizioni in cui la perdita di Nernst dovuta ai gradienti di pressioni parziali nei comparti elettrolici è trascurabile, il potenziale di cella può essere espresso con la seguente espressione:

$$V = E - \eta_{\Omega} - \eta_p$$

dove V è il potenziale di cella misurato, E è il potenziale di cella a circuito aperto, η_{Ω} è la perdita ohmica e η_p è la perdita di polarizzazione. In base a tale equazione sono stati calcolati i valori delle diverse sovratensioni. Nella figura7, sono rappresentati graficamente i contributi delle sovratensioni al potenziale di cella, quando viene applicata una corrente di 160 mA/cm^2 .

Dal grafico si nota che la sovratensione di polarizzazione aumenta all'aumentare della concentrazione di acido solfidrico perché i solfuri di nichel formati influenzano sia la polarizzazione di attivazione, bloccando i siti elettrocatalitici, sia la polarizzazione di

concentrazione, alterando le proprietà strutturali dell'anodo e la sua bagnabilità verso i carbonati. Inoltre, è evidente che la perdita ohmica è costante.

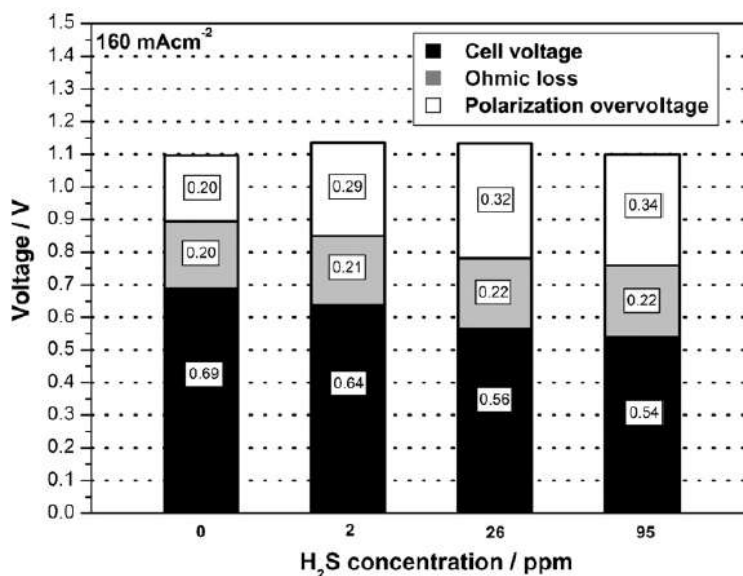


Figura7. Sovratensioni di celle che erogano 160mA/cm² con gas anodici contenenti 0, 2, 26 e 95 ppm di H₂S.

Ciò sta ad indicare che l'acido solfidrico non influenza la conducibilità ionica dell'elettrolita, anche se nell'elettrolita parte degli ioni carbonato sono sostituiti da ioni solfuro e solfato, né la conducibilità elettrica dell'anodo, anche se sulla superficie del metallo si formano composti ceramici a base di zolfo. Infatti, riportando in grafico, figura8, l'evoluzione temporale della resistenza interna, si nota che essa presenta lo stesso valore, prima e durante l'avvelenamento

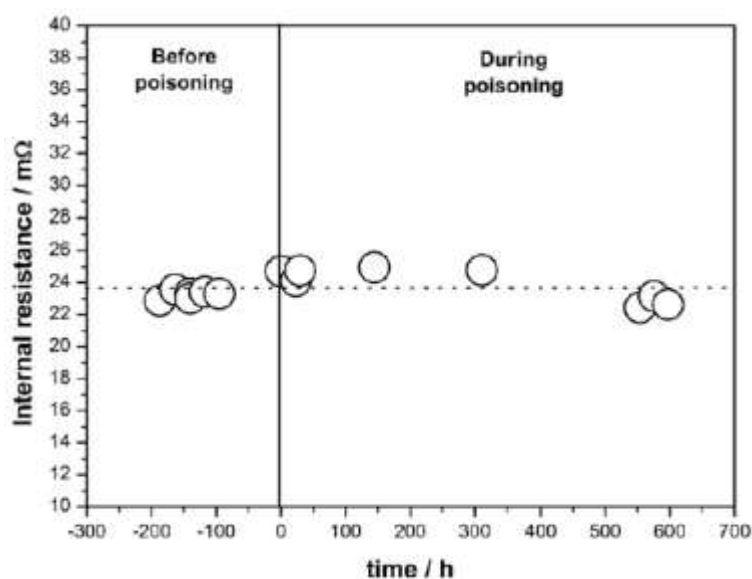


Figura8. Evoluzione temporale della resistenza interna misurata prima e durante l'avvelenamento con 95ppm di H₂S.

Sono stati eseguite analisi cromatografiche del gas anodico in uscita per una cella polarizzata a 160 mA/cm² e alimentata prima con un gas anodico pulito e dopo con un gas anodico contenete 2ppm di H₂S.

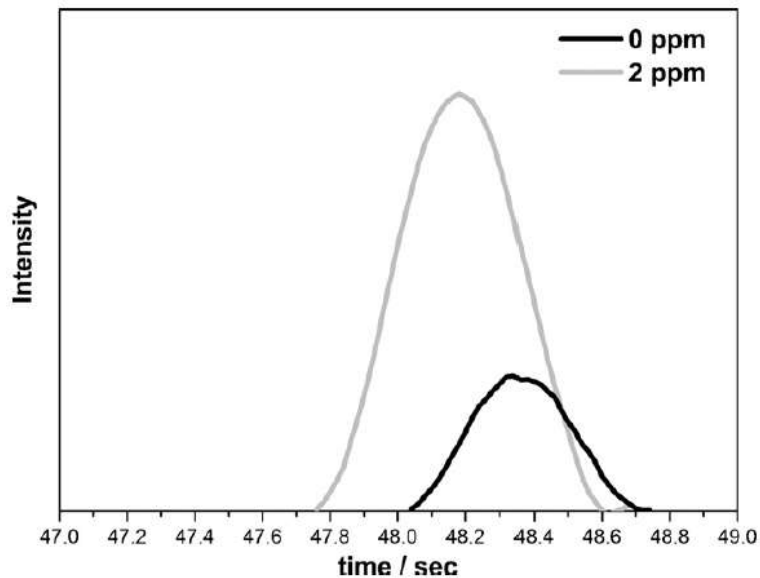


Figura9. Cromatogramma del gas anodico in uscita di celle che erogano 100mA/cm², alimentate con gas contenenti 0 e 2 ppm di H₂S: particolare del picco relativo a H₂ residuo

Dai cromatogrammi ottenuti, figura9, risulta evidente che la quantità di idrogeno residuo presente nel gas anodico in uscita è maggiore quando la cella è alimentata con il gas inquinato. Tale evidenza sperimentale è riconducibile al fatto che gli elettroni provengono sia dalla reazione di scarica di H₂ sia dalle reazioni di formazione dei solfuri.

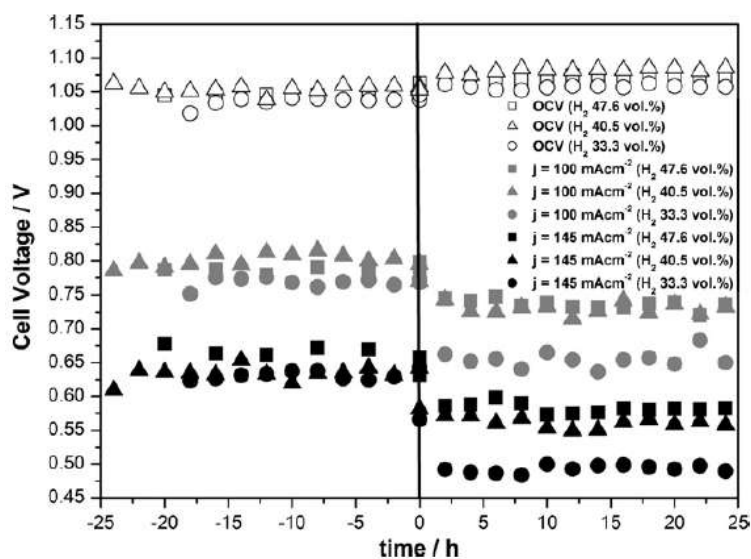


Figura10. Evoluzione temporale del potenziale di cella per sistemi alimentati con gas anodici contenenti 95ppm di H₂S e diverse quantità di H₂: 33.3, 40.5 e 47.6 %vol.

Da studi ulteriori, si è notato che lo stesso idrogeno influenza il grado di avvelenamento. L'effetto dell'idrogeno sulla capacità di avvelenamento dell'acido solfidrico è evidente riportando in grafico l'evoluzione temporale del potenziale di celle alimentate con gas contenenti diverse quantità di idrogeno e 95ppm di acido solfidrico, figura10. Dal grafico si nota che il salto di potenziale è maggiore quando la quantità di idrogeno è minore.

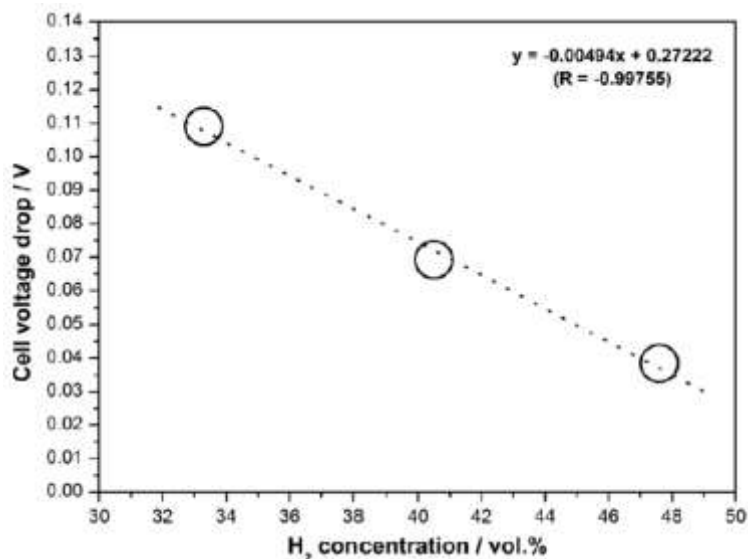


Figura11. Salto di potenziale in funzione della concentrazione di H₂ per celle alimentate con gas anodici contenuti 95ppm di H₂S.

Questa evidenza sperimentale è riconducibile a due cause: l'adsorbimento di H₂S dipende dal rapporto tra la pressione parziale dell'idrogeno e la pressione parziale dell'acido solfidrico; la deposizione elettrochimica dei solfuri di nichel dipende dalla competizione tra idrogeno presente nel gas anodico e solfuri disciolti nell'elettrolita. Riportando in grafico il salto di potenziale a 100 mA/cm² in funzione della concentrazione di idrogeno, si evidenzia una reciproca dipendenza lineare. Questo è un andamento aspettato perché dalla equazione precedentemente proposta per descrivere la relazione lineare tra salto di potenziale e densità di corrente sappiamo che sussista una relazione di linearità tra salto di potenziale (ΔV) e corrente generata dalla scarica di H₂ (i^{H_2}), la quale è direttamente proporzionale alla quantità di H₂ disponibile.

Meccanismo di rigenerazione

Anche se l'avvelenamento da acido solfidrico deteriora drasticamente le prestazioni di cella, il suo effetto è reversibile. L'umidità presente nel gas di alimentazione ha un ruolo importante nel processo rigenerativo. L'effetto dell'acqua sulle capacità rigenerative delle prestazioni di cella è mostrato nelle figure seguenti. In particolare, è riportata l'evoluzione temporale del salto di

potenziale prima, durante e dopo l'avvelenamento con 95ppm di H₂S. La rigenerazione è stata eseguita prima con un gas pulito secco e dopo con un gas pulito umido.

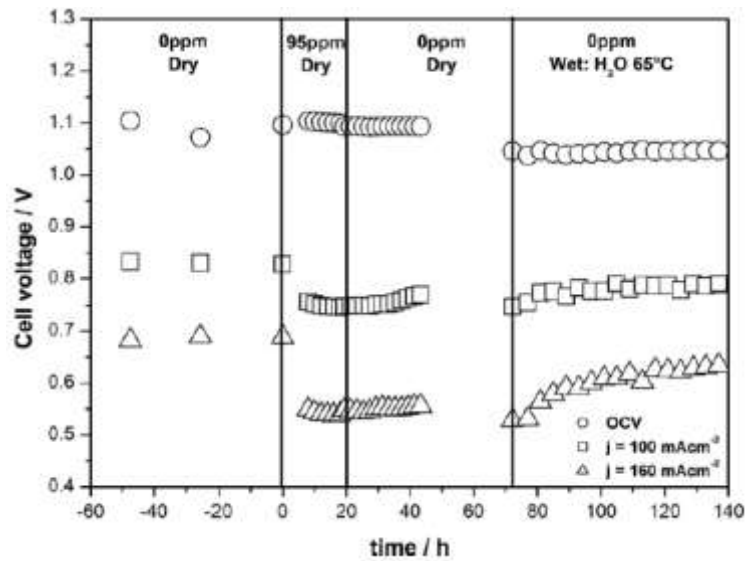
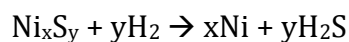


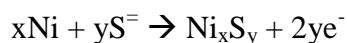
Figura12. Evoluzione temporale del potenziale di cella prima, durante e dopo l'avvelenamento con 95ppm di H₂S. La rigenerazione è stata eseguita prima con un gas pulito secco e successivamente con un gas pulito umido.

Con il gas pulito secco, si osserva solo una trascurabile rigenerazione a causa di due reazioni competitive di effetto opposto:

- Desolforazione dell'anodo indotta dall'idrogeno presente nel gas anodico (reazioni inverse di chemiassorbimento e solforazione chimica in bulk)

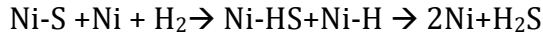
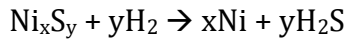


- Solforazione dell'anodo indotta dai solfuri ancora disciolti nell'elettrolita

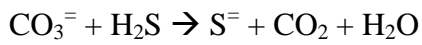


Viceversa, con il gas pulito umido, le prestazioni di cella sono quasi totalmente rigenerate a causa di due reazioni di effetto sinergico:

- Desolfurazione dell'anodo indotta dall'idrogeno presente nel gas anodico (reazioni inverse di chemiassorbimento e solfoforazione chimica in bulk)



- Desolfurazione dell'elettrolita indotta dall'acqua presente nel gas anodico



La figura seguente mostra, invece, l'evoluzione temporale del potenziale di cella prima, durante e dopo l'avvelenamento con 95ppm di acido solfidrico, quando la rigenerazione è stata eseguita con due gas puliti umidi con diverse quantità di vapore acqueo. Il diverso grado di umidità è stato ottenuto impostando per l'umidificatore due temperature diverse, 65°C e 75°C. Si osserva che elevate quantità di acqua aiutano la rigenerazione perché è favorita la desolfurazione mediante la reazione (9) inversa.

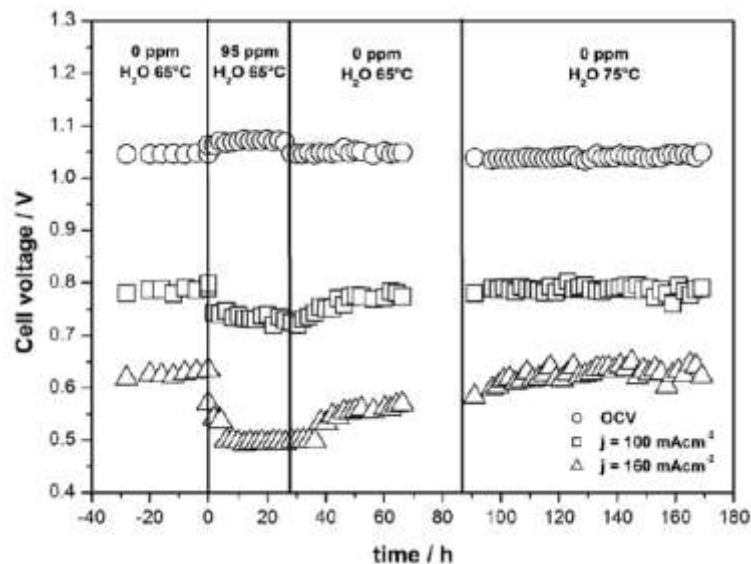


Figura13. Evoluzione temporale del potenziale di cella prima, durante e dopo l'avvelenamento con 95ppm di H₂S. La rigenerazione è stata eseguita con due gas anodici puliti aventi diverso grado di umidità.

Avvelenamento irreversibile

Un anodo prima avvelenato con diverse quantità di H_2S e dopo rigenerato con un gas anodico pulito umido è stato analizzato sia mediante microscopio elettronico e dalla diffrazione dei raggi X. Le analisi rivelano che, in realtà, la rigenerazione non è mai completa a causa di effetti irreversibili dell'avvelenamento per la formazione di solfuri di nichel termodinamicamente stabili.

L'analisi al SEM-EDX rileva, infatti, la presenza di composti di zolfo sulla superficie anodica e l'analisi XRD indica che la composizione chimica di tali composti è Ni_3S_2 , come aspettato dall'analisi del diagramma di fase del sistema binario nichel-zolfo.

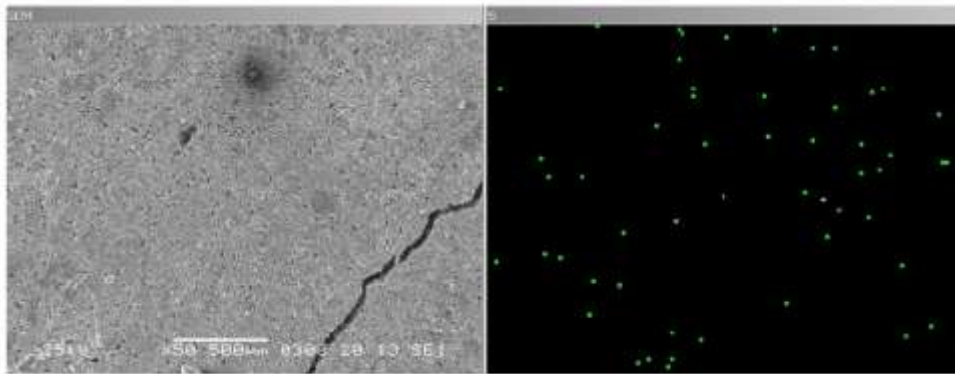


Figura14. Analisi al SEM-EDX di un anodo avvelenato con diverse quantità di H_2S e successivamente rigenerato con un gas anodico pulito umido: a) ingrandimento elettronico della superficie anodica; b) mappatura dello zolfo elementare sulla superficie anodica.

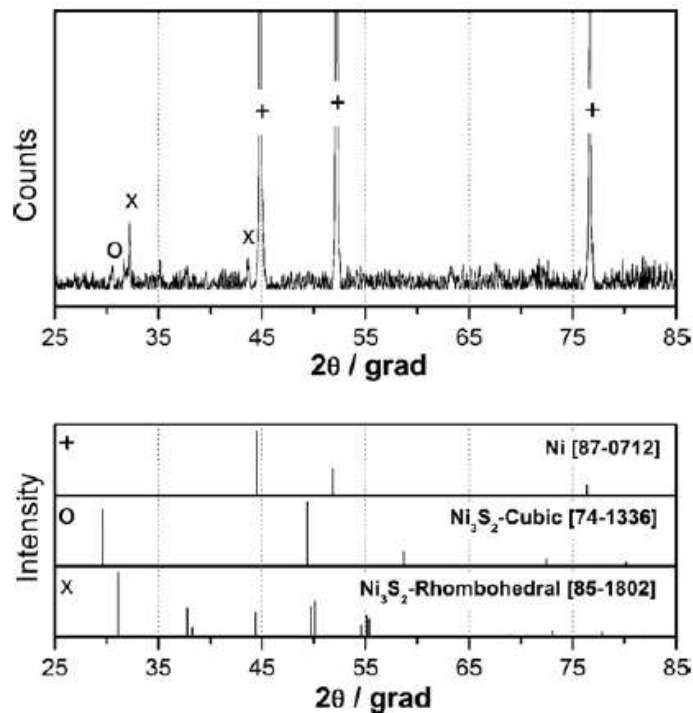


Figura15. Diffrazione dei raggi X di un anodo avvelenato con differenti quantità di H_2S e successivamente rigenerato con un gas anodico pulito umido.

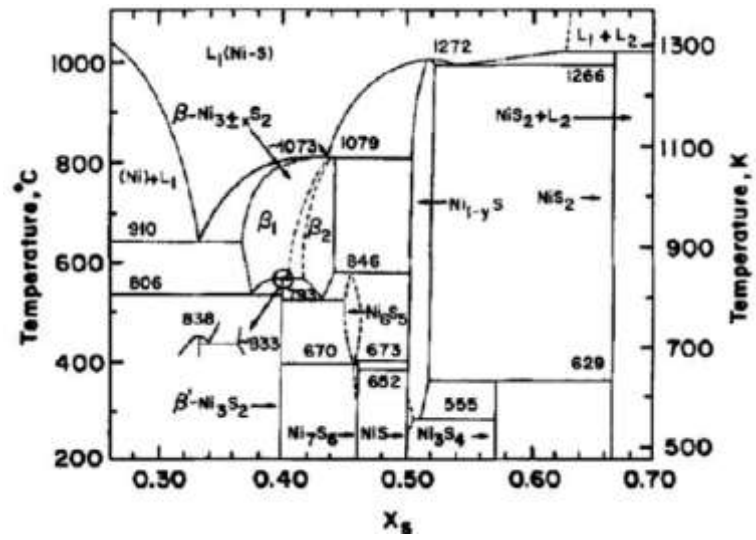


Figura 16. Diagramma di fase del sistema binario Ni-S.

Capitolo 13

Analisi computazionale sull'effetto del biogas

Il monossido di carbonio e l'acido solfidrico prendono parte a varie reazioni, ciascuna delle quali può diversamente condizionare le prestazioni della cella. Poiché l'efficacia di ogni singola reazione è dipendente dalle condizioni al contorno e poiché tali reazioni sono influenzate da gruppi di variabili diversi, è possibile determinare le reazioni predominanti nelle condizioni di esercizio della cella eseguendo un'analisi multivariata.

Infatti, i coefficienti della funzione polinomiale, utilizzata come modello multivariato per interpolare i dati sperimentali, sono un indice dell'effetto diretto delle singole variabili e del grado di mutua interazione tra le variabili. In questo modo, è possibile relazionare i valori relativi dei coefficienti statisticamente significativi all'efficacia di ogni singola reazione.

Lo scopo di questa analisi non è di determinare un modello predittivo, ma è quello di eseguire una semplice analisi comparativa dei coefficienti polinomiali relativi all'effetto diretto e alla mutua interazione delle variabili in modo da determinare l'efficacia e l'effetto di ogni singola reazione. Di conseguenza, è possibile effettuare l'analisi in un ristretto dominio sperimentale e utilizzare come modello una funzione polinomiale lineare.

La cella a combustibile a carbonati fusi utilizzata è stata assemblata con un catodo poroso a base di ossido di nichel litiato, un anodo poroso a base di nichel-cromo e un tile costituito da una matrice porosa in alluminato di litio contenente una soluzione binaria di sali carbonato a composizione eutettica ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=62:38\text{mol}\%$). L'area geometrica della superficie degli elettrodi è stata calcolata essere 55cm^2 . Le condizioni sperimentali sono state le seguenti: temperatura 650°C ; pressione 1 atm; composizione del gas catodico in ingresso $\text{O}_2:\text{N}_2:\text{CO}_2=14.4:54.2:31.4\text{vol}\%$; composizione del gas anodico in ingresso $\text{H}_2=16\div 28\text{vol}\%$, $\text{CO}_2=2\div 10\text{vol}\%$ $\text{CO}=2\div 6\text{vol}\%$, $\text{H}_2\text{S}=2\div 95\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O}=25\text{vol}\%$ e N_2 la restante parte.

Il dominio sperimentale è stato scelto in base alla tipica composizione del biogas. Inoltre, come già accennato, il limitato dominio sperimentale giustifica l'assunzione di una relazione lineare tra le

performance di cella e le concentrazioni degli inquinanti (CO e H₂S). In questo modo, è stato possibile studiare il meccanismo di interazione tra i principali inquinanti del biogas e i componenti di cella, utilizzando un modello polinomiale lineare, che non contenga i termini quadratici, ma solo i termini lineari relative all'effetto diretto dei fattori e i termini prodotto relativi alla mutua interazione tra differenti fattori sperimentali. Il disegno sperimentale utilizzato è il full factorial experimental design con tre variabili e due livelli.

I dati sperimentali utilizzati per l'analisi multivariate sono stati estratti dalle curve di polarizzazione riportate nelle figure seguenti.

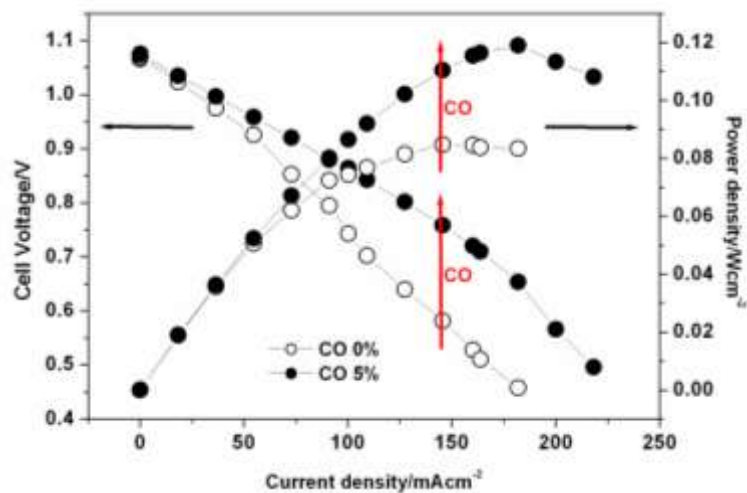


Figura1. Curve di polarizzazione ottenute alimentando la cella con un gas anodico di composizione H₂:H₂O:CO₂:N₂=25.0:25.0:3.6:46.4vol% e successivamente con un gas anodico di composizione anodica H₂:H₂O:CO₂:N₂:CO=25.0:25.0:3.6:41.4:5.0vol%.

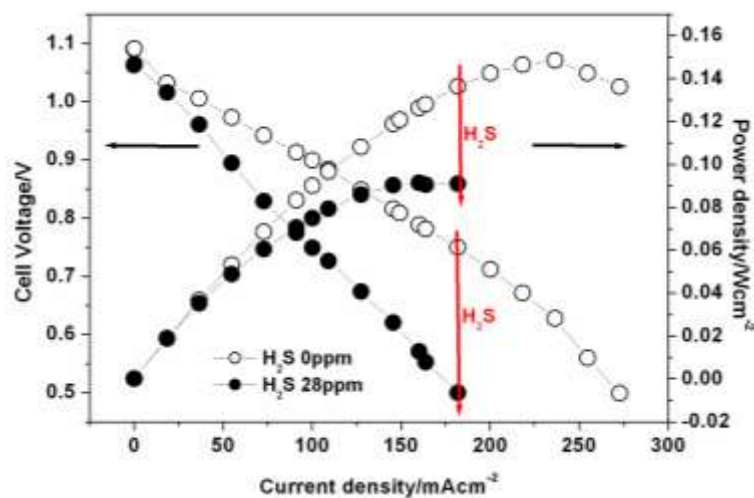


Figura2. Curve di polarizzazione ottenute alimentando la cella con un gas anodico di composizione H₂:H₂O:CO₂:N₂=25.0:25.0:3.6:46.4vol% a cui sono state aggiunti, successivamente, 28ppm di acido solfidrico.

Come evidenziato dal confronto delle curve di polarizzazione, ottenute da una cella alimentata prima con un gas anodico privo di CO e dopo con un gas anodico contenente CO, l'effetto del monossido di carbonio è positivo. Infatti, anche se il rapporto molare H₂:CO₂ nel gas anodico di alimentazione favorisce la reazione di Boduard, sotto carico elettrico si produce CO₂ e H₂O. Entrambi inibiscono la reazione di Boduard, in seguito all'ossidazione del carbonio (reazione di Boduard inversa e reazione del gas d'acqua), e favoriscono la reazione di water gas shift.

Reazione di Boduard (inversa): $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

Reazione del gas d'acqua: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

Al contrario, dal confronto delle curve di polarizzazione, ottenute da una cella alimentata prima con un gas anodico privo di H₂S e dopo con un gas anodico contenente H₂S, si osserva un effetto negativo dell'acido solfidrico, che deteriora drasticamente le prestazioni di cella anche con una concentrazione di soli 28 ppm.

Effetto dell'acido solfidrico

Le variabili da utilizzare nel modello multivariato sono quelle selezionate come parametri maggiormente influenti nelle reazioni di avvelenamento da acido solfidrico: concentrazione di acido solfidrico, densità di corrente e concentrazione di idrogeno. I dati estratti dalle curve di polarizzazione ed utilizzati per l'analisi multivariate sono tali da definire il seguente dominio sperimentale e di validità del modello: densità di carica da 50 mA/cm² (gli effetti dell'avvelenamento da zolfo sono trascurabili a valori di densità di corrente inferiori) fino a 160 mA/cm² (i componenti di cella sono irreversibilmente deteriorati quando la tensione raggiunge valori eccessivamente basse in seguito all'erogazione di densità di correnti superiori); concentrazione di idrogeno da 16 vol% (la caduta di tensione della cella dovuta a limitazioni catodiche maschera l'effetto dell'avvelenamento a valori di concentrazione di idrogeno inferiori perché il rapporto H₂:O₂ è inferiore al valore stechiometrico) fino a 28 vol% (tipico valore di concentrazione di idrogeno utilizzato nelle MCFC); concentrazione di acido solfidrico da 0 ppm fino a 6 ppm.

In accordo al multi-level design, le variabili reali sono normalizzate in modo da ottenere le corrispondenti variabili surrogate, i cui valori sono compresi tra -1 e +1. I valori delle variabili reali

e quelle delle variabili surrogate, da cui si sviluppano rispettivamente la matrice sperimentale e la matrice del modello, sono riportati nella tabella seguente.

exp	experimental matrix			model matrix			Response
	H2S(ppm)	J(mA/cm ²)	H2(%)	X1	X2	X3	Cell voltage drop (V)
1	0	0	16	-1	-1	-1	0.00000
2	6	0	16	1	-1	-1	0.01961
3	0	100	16	-1	1	-1	0.00000
4	6	100	16	1	1	-1	0.17728
5	0	0	28	-1	-1	1	0.00000
6	6	0	28	1	-1	1	0.02334
7	0	100	28	-1	1	1	0.00000
8	6	100	28	1	1	1	0.06398

Tabella1. Experimental matrix e relativa model matrix.

La funzione polinomiale lineare utilizzata è la seguente:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

dove Y è la caduta di tensione della cella (Volts) dovuto all'avvelenamento da zolfo, ovvero la differenza tra la tensione della cella alimentata con un gas privo di H₂S e la tensione della cella alimentata con un gas contenente H₂S:

$$\Delta V = V_{senza\ H_2S} - V_{con\ H_2S}$$

X1, X2 e X3 sono variabili ausiliarie, i cui limiti estremi sono -1 e +1. Essi sono relativi rispettivamente alla concentrazione di acido solfidrico (ppm), alla densità di corrente (mA/cm²) e alla concentrazione di idrogeno (vol%). Inoltre, b₀ è una costante; b₁, b₂, b₃ sono coefficienti relativi agli effetti diretti della concentrazione di acido solfidrico, della densità di corrente e della concentrazione di idrogeno; b₁₂, b₁₃, e b₂₃ sono coefficienti relativi alla reciproca interazione tra coppie di variabili.

In figura3 sono rappresentati mediante un diagramma a barre i valori dei coefficienti della regressione multipla non-lineare con le corrispondenti significatività. I coefficienti il cui valore è inferiore all'intervallo di confidenza non sono significativi. Inoltre maggiore è il valore di un coefficiente, maggiore sarà l'influenza del fattore corrispondente.

Dalla figura si può notare che b1, b2 e b3 sono statisticamente significativi. Ciò sta ad indicare che la concentrazione di idrogeno, la densità di corrente e la concentrazione di acido solfidrico influenzano l'avvelenamento.

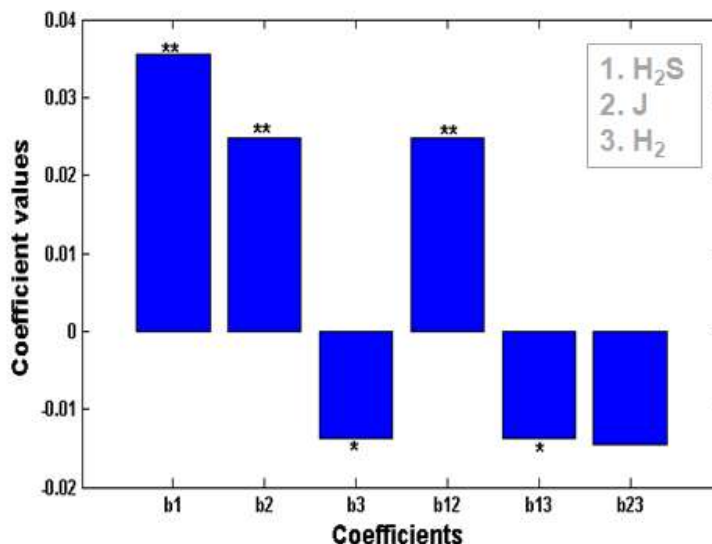


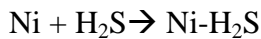
Figura3. Coefficienti della regressione multipla lineare con le corrispondenti significatività: “nessun asterisco” indica nessuna significatività, “un asterisco” $p < 0.05$, “due asterischi” $p < 0.01$, “tre asterischi” $p < 0.001$. I coefficienti b1, b2 e b3 sono relativi alla concentrazione di acido solfidrico, alla densità di corrente e alla concentrazione di idrogeno rispettivamente; mentre i coefficienti b12, b13, e b23 sono relativi alla mutua interazione tra coppie di variabili.

Il valore di b2 è elevato. Questo significa la reazione elettrochimica dell'acido solfidrico



ha un ruolo fondamentale nel processo di avvelenamento. Il valore del coefficiente è positivo perché la reazione di avvelenamento elettrochimico è favorita all'aumentare della corrente aumenta. Il coefficiente relativo all'effetto diretto della concentrazione di solfuro di idrogeno, b1, è positivo perché l'effetto dell'avvelenamento aumenta all'aumentare della quantità del veleno. Il valore del coefficiente è leggermente superiore di b2 perché l'acido solfidrico non solo partecipa alle reazioni elettrochimiche di avvelenamento, ma partecipa anche a reazioni chimiche in bulk, a reazioni di chemiassorbimento e a interazioni fisiche di adsorbimento.

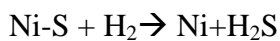
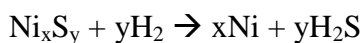




Durante l'analisi si considerano solo le interazioni tra acido solfidrico e materiale anodico perché l'avvelenamento da zolfo dell'elettrolita non ha effetti negativi significativi sulle prestazioni di cella.

La differenza tra b_1 e b_2 è comunque trascurabile. Ciò significa che i meccanismi di avvelenamento attraverso le reazioni chimiche, chemiassorbimento e adsorbimento fisico sono poco efficaci rispetto al meccanismo di avvelenamento elettrochimico. In altre parole, l'avvelenamento da zolfo avviene principalmente per processi elettrochimici.

I coefficienti relativi all'effetto diretto della concentrazione di idrogeno, b_3 , è negativo poiché l'idrogeno favorisce la desolforazione mediante le seguenti reazioni chimiche:



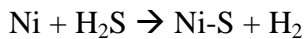
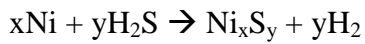
In valore assoluto, b_3 è minore di b_1 e b_2 . Infatti, b_3 è relazionata con le reazioni chimiche di avvelenamento/desolforazione che abbiamo dimostrato essere poco efficaci.

Il coefficiente b_{12} , relativo alla mutua interazione tra la concentrazione di acido solfidrico e la densità di corrente, è significativo e positivo. Ciò sta ad indicare che tali variabili reali interferiscono tra loro. Infatti essi prendono parte alla medesima reazione: nella reazione elettrodica di avvelenamento sono presenti sia acido solfidrico sia elettroni.



Inoltre, il valore di b_{12} è positivo perché entrambe le variabili accentuano l'effetto dell'avvelenamento promuovendo la solforazione dell'anodo.

Il coefficiente b_{13} , relativo alla mutua interferenza tra la concentrazione di acido solfidrico e la concentrazione di idrogeno, è statisticamente significativo ed ha un valore negativo. Il coefficiente è statisticamente significativo perché l'acido solfidrico e l'idrogeno prendono parte alla medesima reazione chimica di avvelenamento



Il coefficiente è negativo perchè la concentrazione di l'idrogeno e la concentrazione di acido solforico hanno un opposto effetto sull'equilibrio della reazione.

Inoltre, il valore di b_{12} è maggiore di quello di b_{13} preso in valore assoluto. Ciò sta ad indicare che la reazione elettrochimica di avvelenamento è più importante di tutte le reazioni chimiche di avvelenamento nel loro complesso. In questo senso, la differenza tra b_{12} e b_{13} è una conferma che l'avvelenamento avviene principalmente attraverso un meccanismo elettrochimico.

Il coefficiente b_{23} , relativo alla mutua interazione tra densità di corrente e concentrazione di idrogeno, non è statisticamente significativo. Infatti, l'idrogeno e gli elettroni non partecipano alla stessa reazione di avvelenamento.

Effetto del monossido di carbonio

Le variabili da utilizzare nel modello multivariato sono quelle selezionate come parametri maggiormente influenti e non direttamente correlate ad ogni reazione del monossido di carbonio: concentrazione dell'idrogeno, dell'anidride carbonica e del monossido di carbonio. I dati estratti dalle curve di polarizzazione ed utilizzati per l'analisi multivariate sono tali da definire il seguente dominio sperimentale e di validità del modello: concentrazione di idrogeno da 16vol% (la caduta di tensione della cella dovuta a limitazioni catodiche maschera l'effetto dell'avvelenamento a valori di concentrazione di idrogeno inferiori perchè il rapporto $\text{H}_2:\text{O}_2$ è inferiore al valore stechiometrico) fino a 28vol% (tipico valore di concentrazione di idrogeno utilizzato nelle MCFC); concentrazione di anidride carbonica da 2vol% (le prestazioni di cella sono irreversibilmente compromesse dall'evaporazione dell'elettrolita a concentrazioni inferiori) fino a 10vol% (tipica percentuale di anidride carbonica nel biogas riformato); concentrazione di monossido di carbonio da 2vol% fino a 6vol% (tipici valori di monossido di carbonio presenti nel biogas riformato).

Analogamente a prima, le variabili reali sono normalizzate in modo da ottenere le corrispondenti variabili surrogate comprese tra -1 e +1. Dai valori delle variabili reali e da quelle delle variabili surrogate si ottengono la matrice sperimentale e la matrice del modello rispettivamente, tabella2.

La funzione polinomiale lineare è la stessa di prima, ma le variabili surrogate X_1 , X_2 e X_3 indicano variabili reali diversi.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

dove Y è la tensione della cella misurata (Volts); X1, X2 e X3 sono variabili ausiliarie relative rispettivamente alla concentrazione di idrogeno (vol%), alla concentrazione di anidride carbonica (vol%) e alla concentrazione di monossido di carbonio (vol%). Inoltre, b0 è una costante; b1, b2, b3 sono coefficienti relativi agli effetti diretti della concentrazione di idrogeno, anidride carbonica e monossido di carbonio rispettivamente; b12, b13, e b23 sono coefficienti relativi alla reciproca interazione tra coppie di variabili.

exp	experimental matrix			model matrix			Response
	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO(%)	X1	X2	X3	Cell voltage(V)
1	16	2	2	-1	-1	-1	0.70093
2	28	2	2	1	-1	-1	0.72842
3	16	10	2	-1	1	-1	0.64996
4	28	10	2	1	1	-1	0.70062
5	16	2	6	-1	-1	1	0.70213
6	28	2	6	1	-1	1	0.72030
7	16	10	6	-1	1	1	0.66571
8	28	10	6	1	1	1	0.71151

Tabella2. Experimental matrix e relativa model matrix.

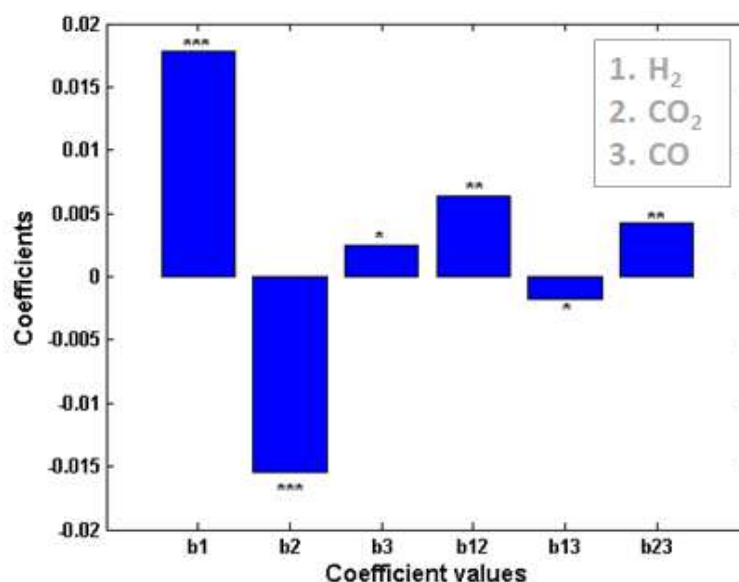


Figura4. Coefficienti della regressione multipla lineare con le corrispondenti significatività: “nessun asterisco” indica nessuna significatività, “un asterisco” p<0.05, “due asterischi” p<0.01, “tre asterischi” p<0.001. I coefficienti b1, b2 e b3 sono relativi alla concentrazione di idrogeno, anidride carbonica e monossido di carbonio rispettivamente; mentre i coefficienti b12, b13, e b23 sono relativi alla mutua interazione tra coppie di variabili.

In figura4 sono rappresentati mediante un diagramma a barre i valori dei coefficienti della regressione multipla non-lineare con le corrispondenti significatività. Il coefficiente b1 è statisticamente significativo e positivo. Ciò è dovuto al fatto che l'idrogeno influenza la tensione di cella perché esso il combustibile, la specie elettrochimicamente attiva che si ossida sulla superficie anodica. Il coefficiente è positivo perché, come intuitivamente aspettato e secondo l'equazione di Nernst, l'idrogeno aumenta la tensione di cella.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{(P_{CO_2})_{anodo}}{(P_{CO_2})_{catodo}}$$

Il coefficiente b2 è significativo e negativo. Tale coefficiente è significativo perché, essendo presente nella reazione elettrodica, la sua concentrazione influenza l'efficacia dell'ossidazione dell'idrogeno. In particolare, il suo valore è negativo perché, come atteso dal principio di Le Chatelier (CO₂ si trova nei prodotti della reazione elettrodica) e secondo l'equazione di Nernst, un aumento della concentrazione di anidride carbonica fa retrocedere la reazione elettrodica e fa diminuire la tensione di cella.

Il coefficiente b3 è significativo e positivo. Ciò significa che il monossido di carbonio ha un effetto positivo sulle prestazioni di cella, anche se il gas di alimentazione contiene un rapporto H₂:CO₂ che favorisce la reazione di Boduard e, quindi, l'ostruzione dei pori dell'elettrodo. Una spiegazione del dato ottenuto può derivare dalla considerazione che i prodotti della reazione elettrodica (CO₂ e H₂O) fanno retrocedere la reazione di Boduard, ossidando il particolato carbonioso secondo la reazione inversa di Boduard e la reazione del gas d'acqua.

Il coefficiente b12 è significativo perché c'è una mutua interazione tra idrogeno e anidride carbonica. Essi, infatti, prendono parte alle medesime reazioni, quali la reazione elettrodica di ossidazione dell'idrogeno e la reazione di shift dell'acqua.

Il coefficiente b13 è significativo. La mutua interazione tra idrogeno e monossido di carbonio deriva dal fatto che essi prendono entrambe parte alla reazione di shift dell'acqua. Il valore di b13 è negativo perché come si è detto in precedenza, un ambiente riducente favorisce l'effetto negativo di CO perché promuove la reazione di Boduard.

Infine, il coefficiente b23 è significativo perché l'anidride carbonica e il monossido di carbonio sono presenti contemporaneamente sia nella reazione di shift dell'acqua sia nella reazione elettrodica di ossidazione del monossido di carbonio. Il valore di b23 è positivo perché come si è detto in precedenza, gli agenti ossidanti come CO₂ (e H₂O) favoriscono l'effetto positivo di CO perché, ossidando il particolato carbonioso, inibiscono la reazione di Boduard.

Il valore del coefficiente b_{12} è maggiore di quello del coefficiente b_{13} perché entrambi sono correlati alla reazione di shift dell'acqua, ma b_{12} è correlato anche alla reazione elettroica dell'idrogeno.

Il valore del coefficiente b_{13} è equipollente al valore del coefficiente b_{23} , anche se quest'ultimo, oltre ad essere correlato alla reazione di shift dell'acqua come b_{13} , è correlato anche alla reazione elettroica del monossido di carbonio. Ciò significa che la reazione elettroica di ossidazione del monossido di carbonio è poco efficace, come aspettato dalle note elevate sue sovratensioni che rendono tale reazione cineticamente proibita .

Interazione tra monossido di carbonio e acido solfidrico

Le variabili da utilizzare nel modello multivariato sono quelle che possono meglio descrivere le interazione tra monossido di carbonio e acido solfidrico: densità di corrente, concentrazione del monossido di carbonio e concentrazione dell'acido solfidrico. I dati estratti dalle curve di polarizzazione ed utilizzati per l'analisi multivariate sono tali da definire il seguente dominio sperimentale e di validità del modello: concentrazione di acido solfidrico 0-6ppm; concentrazione di anidride carbonica da 2-10vol%; concentrazione di monossido di carbonio da 2-6vol%.

Analogamente a prima, le variabili reali sono normalizzate in modo da ottenere le corrispondenti variabili surrogate comprese tra -1 e +1. Dai valori delle variabili reali e da quelle delle variabili surrogate si ottengono la matrice sperimentale e la matrice del modello rispettivamente.

exp	experimental matrix			model matrix			Response
	J (mA/cm ²)	CO (%)	H ₂ S (ppm)	X ₁	X ₂	X ₃	Cell voltage(V)
1	72	2	0	-1	-1	-1	0.911489
2	160	2	0	1	-1	-1	0.704276
3	72	6	0	-1	1	-1	0.911736
4	160	6	0	1	1	-1	0.709431
5	72	2	6	-1	-1	1	0.783357
6	160	2	6	1	-1	1	0.487829
7	72	6	6	-1	1	1	0.845741
8	160	6	6	1	1	1	0.499677

Tabella3. Experimental matrix e relativa model matrix.

La funzione polinomiale lineare è la seguente:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

dove Y è la tensione della cella misurata (Volts); X1, X2 e X3 sono variabili ausiliarie relative rispettivamente alla densità di corrente (mA/cm^2), alla concentrazione di monossido di carbonio (vol%) e alla concentrazione di acido solfidrico (ppm). Inoltre, b_0 è una costante; b_1 , b_2 , b_3 sono coefficienti relativi agli effetti diretti della densità di corrente, del monossido di carbonio e dell'acido solfidrico rispettivamente; b_{12} , b_{13} , e b_{23} sono coefficienti relativi alla reciproca interazione tra coppie di variabili.

In figura5 sono rappresentati mediante un diagramma a barre i valori dei coefficienti della regressione multipla non-lineare con le corrispondenti significatività. Il coefficiente b_1 è significativo e negativo. Infatti il potenziale di cella dipende dalla corrente erogata perché l'erogazione della corrente genera sovratensioni che abbassano la tensione di cella.

Il coefficiente b_2 è significativo perché il monossido di carbonio influenza il potenziale di cella in diversi modi: reazione elettrodica, reazione di shift dell'acqua e reazione di Boduard. Il valore del coefficiente è leggermente positivo ad indicare che la reazione di Boduard è inibita, ma differenza del modello precedente in cui la corrente era mantenuta costante a $100\text{mA}/\text{cm}^2$ ora la corrente è unavaribile nel dominio $0\text{-}100\text{mA}/\text{cm}^2$. L'effetto del monossido di carbonio è, quindi, un effetto mediato all'interno di questo dominio.

Infine, il coefficiente b_3 è significativo e negativo perché l'acido solfidrico ha una effetto marcatamente negativo contro le prestazioni di cella.

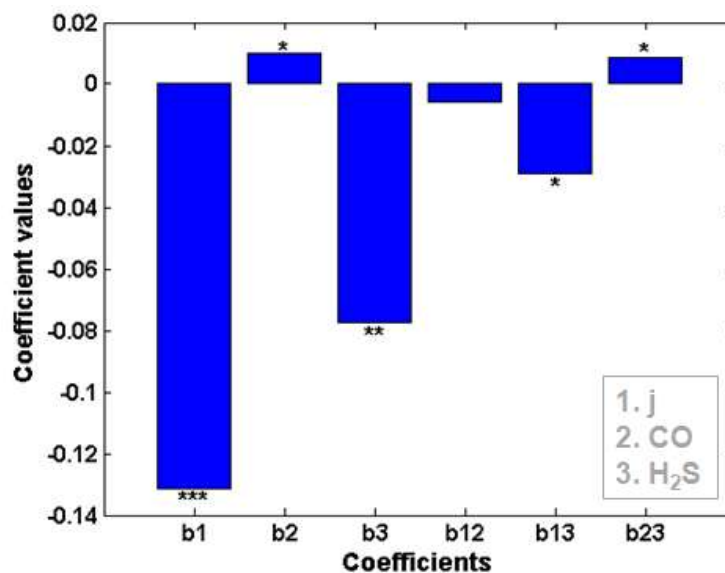
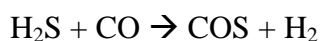


Figura5. Coefficienti della regressione multipla lineare con le corrispondenti significatività: “nessun asterisco” indica nessuna significatività, “un asterisco” $p < 0.05$, “due asterischi” $p < 0.01$, “tre asterischi” $p < 0.001$. I coefficienti b_1 , b_2 e b_3 sono relativi alla densità di corrente, alla concentrazione di monossido di carbonio e alla concentrazione di acido solfidrico; mentre i coefficienti b_{12} , b_{13} , e b_{23} sono relativi alla mutua interazione tra coppie di variabili.

Per quanto concerne i coefficienti relativi alle mutue interazioni, è interessante notare che b_{12} non è significativo perché la reazione elettroica di ossidazione del monossido di ossigeno è trascurabile per motivi cinetici. Il coefficiente b_{13} , invece, è significativo e negativo perché, come si è già osservato in precedenza l'avvelenamento è un processo principalmente elettrochimico ed è accentuato ad elevate correnti. In fine, il coefficiente b_{23} è significativo e positivo. Ciò significa che con elevati valori di monossido di carbonio l'effetto dell'acido solfidrico diviene addirittura positivo. È possibile giustificare questo dato sperimentale osservando la reazione che intercorre tra acido solfidrico e monossido di carbonio.



Oltre al solfuro di carbonile, tanto dannoso quanto l'acido solfidrico, tra i prodotti di reazione c'è anche l'idrogeno. Di conseguenza, poiché l'effetto positivo dell'idrogeno maschera quello negativo de solfuro di carbonile, l'effetto netto dovuta all'interazione tra acido solfidrico e monossido di carbonio è positivo.

Capitolo 14

Modello predittivo per l'avvelenamento

L'avvelenamento da acido solfidrico è un processo multivariato. Esso, infatti, dipende da diverse variabili, come la concentrazione di acido solfidrico, la concentrazione di idrogeno, la concentrazione di anidride carbonica, la densità di corrente applicata, la temperatura, la pressione. Di conseguenza si è utilizzato un metodo chemiometrico per studiare il meccanismo di avvelenamento e formulare un modello con proprietà predittive.

Le variabili investigate sono state la densità di corrente, la concentrazione di acido solfidrico e la concentrazione di idrogeno, mentre la risposta misurata era la caduta di tensione della cella dovuta all'avvelenamento da zolfo. Il modello polinomiale proposto non solo conteneva i termini lineari e quelli quadratici per determinare le relazioni lineari e non tra le variabili sperimentali e la risposta, ma conteneva anche i termini misti per determinare le interferenze tra le diverse variabili.

Disegno sperimentale

Per il disegno sperimentale è stato utilizzato il Full factorial experimental design. L'intervallo di studio della densità di corrente è da 50mA/cm^2 (perché gli effetti dell'avvelenamento da zolfo non sono significativi a valori inferiori) a 160mA/cm^2 (perché oltre tale valore la tensione di cella decade a valori inferiori della soglia di sicurezza di 500mV). La concentrazione di idrogeno investigata è da $33.3\text{vol}\%$ (perché al di sotto di tale concentrazione il rapporto $\text{H}_2:\text{O}_2$ è inferiore al valore stechiometrico e, quindi, la caduta di tensione della cella è dovuta sia all'avvelenamento sia al gas catodico). La concentrazione dell'acido solfidrico esplorata è da 2ppm a 95ppm .

I dati utilizzati per l'analisi sono quelli relativi alle curve di polarizzazione precedentemente discusse e riportate nuovamente di seguito.

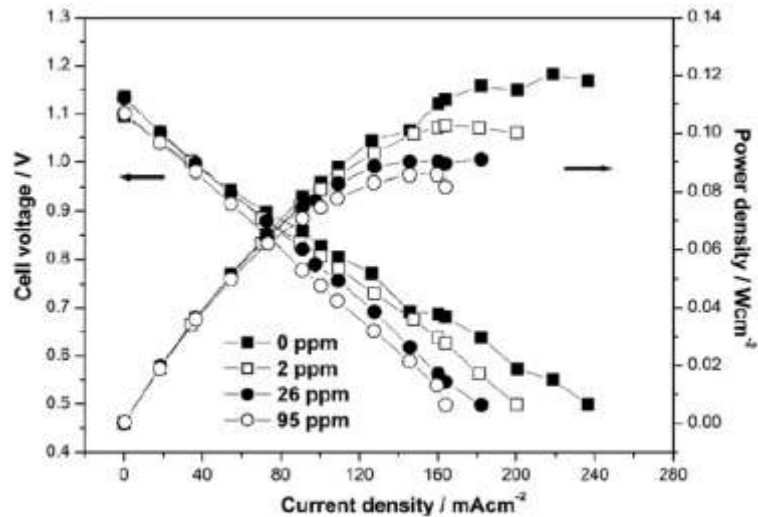


Figura1. Curve di polarizzazione per celle alimentate con gas anodici contenenti diverse quantità di H₂S: 0, 2, 26 e 95 ppm

In accordo al multi-level design, le variabili reali sono normalizzate in modo da ottenere le corrispondenti variabili surrogate, i cui valori sono compresi tra -1 e +1. I valori delle variabili reali e quelle delle variabili surrogate, da cui si sviluppano rispettivamente la matrice sperimentale e la matrice del modello, sono riportati nella tabella seguente.

exp	experimental matrix			model matrix			Response
	H ₂ S(ppm)	j(mA/cm ²)	H ₂ (%)	X ₁	X ₂	X ₃	Cell voltage drop (V)
1	0	54.6	40.5	-1.00	-1.00	0.01	0.0000
2	2	54.6	40.5	-0.96	-1.00	0.01	0.0034
3	26	54.6	40.5	-0.45	-1.00	0.01	0.0057
4	95	54.6	40.5	1.00	-1.00	0.01	0.0278
5	0	72.8	40.5	-1.00	-0.66	0.01	0.0000
6	2	72.8	40.5	-0.96	-0.66	0.01	0.0116
7	26	72.8	40.5	-0.45	-0.66	0.01	0.0173
8	95	72.8	40.5	1.00	-0.66	0.01	0.0501
9	0	100.2	40.5	-1.00	-0.14	0.01	0.0000
10	2	100.2	40.5	-0.96	-0.14	0.01	0.0206
11	26	100.2	40.5	-0.45	-0.14	0.01	0.0387
12	95	100.2	40.5	1.00	-0.14	0.01	0.0819
13	0	160.2	40.5	-1.00	1.00	0.01	0.0000
14	2	160.2	40.5	-0.96	1.00	0.01	0.0506
15	26	160.2	40.5	-0.45	1.00	0.01	0.1248
16	95	160.2	40.5	1.00	1.00	0.01	0.1492
17	95	54.6	47.6	1.00	-1.00	1.00	0.0000
18	95	72.8	47.6	1.00	-0.66	1.00	0.0178
19	95	100.2	47.6	1.00	-0.14	1.00	0.0384
20	95	160.2	47.6	1.00	1.00	1.00	0.0916
21	95	54.6	33.3	1.00	-1.00	-1.00	0.0460
22	95	72.8	33.3	1.00	-0.66	-1.00	0.0683
23	95	100.2	33.3	1.00	-0.14	-1.00	0.1109
24	95	126.5	33.3	1.00	0.36	-1.00	0.1496

Tabella1. Experimental matrix e relativa model matrix.

Regressione multipla non-lineare

Anche se il modello utilizzato è correlato a un Central Composite Design irregolare, il leverage calcolato all'interno del dominio sperimentale risulta essere molto basso. La funzione polinomiale non-lineare utilizzata come modello matematico multivariato è la seguente:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (11)$$

dove Y è la caduta di tensione della cella (Volts) dovuto all'avvelenamento da zolfo, ovvero la differenza tra la tensione della cella alimentata con un gas privo di H₂S e la tensione della cella alimentata con un gas contenente H₂S:

$$\Delta V = V_{\text{senza H}_2\text{S}} - V_{\text{con H}_2\text{S}}$$

X₁, X₂ e X₃ sono variabili ausiliarie, i cui limiti estremi sono -1 e +1. Essi sono relativi rispettivamente alla concentrazione di acido solfidrico (ppm), alla densità di corrente (mA/cm²) e alla concentrazione di idrogeno (vol%). La funzione polinomiale include altri termini, i parametri bi: b₀ è una costante; b₁, b₂, b₃ sono coefficienti relativi agli effetti diretti della concentrazione di acido solfidrico, della densità di corrente e della concentrazione di idrogeno; b₁₁, b₂₂ e b₃₃ sono i coefficienti relativi alla dipendenza non lineare tre variabili e risposta; b₁₂, b₁₃, e b₂₃ sono coefficienti relativi alla reciproca interazione tra coppie di variabili.

Come si può osservare dalla figura2, i coefficienti b₁, b₂, b₃, b₁₂, b₁₃ e b₂₃ presentano lo stesso valore relativo ottenuto mediante il modello lineare precedentemente proposto per affrontare l'analisi multivariata in un dominio sperimentale limitato e con dati sperimentali differenti. Di conseguenza, le precedenti considerazioni sul significato fisico dei valori di tali coefficienti sono validi anche in questo caso.

Per quanto riguarda i termini quadratici, si nota che b₁₁ è l'unico coefficiente ad essere statisticamente significativo. Ciò evidenzia che sia la densità di corrente sia la concentrazione di idrogeno influenzano la caduta di tensione della cella in modo lineare. Viceversa la caduta di tensione è una funzione quadratica dell'acido solfidrico.

Il coefficiente b₁₁ è negativo perché ad elevate concentrazioni di acido solfidrico, il processo di avvelenamento è auto-inibito a causa della saturazione dell'elettrodo.

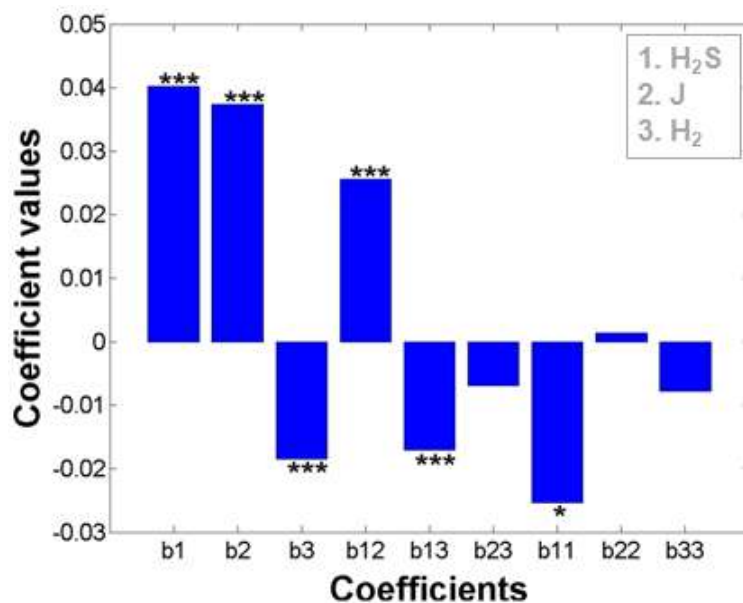


Figura2. Coefficienti della regressione multipla non-lineare con le corrispondenti significatività: “nessun asterisco” indica nessuna significatività, “un asterisco” $p < 0.05$, “due asterischi” $p < 0.01$, “tre asterischi” $p < 0.001$. Corrispondenza tra coefficienti e parametri reali: b1 e b11 sono relativi alla concentrazione di acido solfidrico; b2 e b22 sono relativi alla densità di corrente; b3 e b33 sono relativi alla concentrazione di idrogeno; b12, b13, e b23 sono coefficienti relativi alla reciproca interazione tra coppie di variabili.

Infatti, sotto carico elettrico costante, la caduta di tensione aumenta monotonamente all’aumentare della concentrazione di acido solfidrico; ma essa aumenta asintoticamente fino ad un valore costante relativo alla saturazione della superficie anodica da parte di solfuri di nichel.

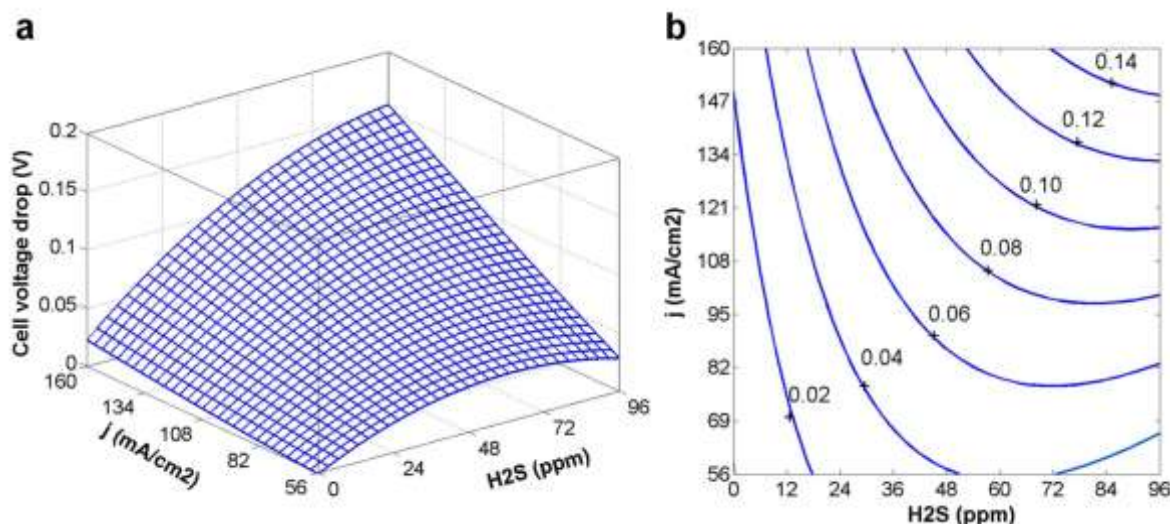


Figura3. Superficie di risposta e iso-linee per gli effetti di H₂S e densità di corrente nei confronti della caduta di tensione della cella. La concentrazione di H₂ è 40.5%.

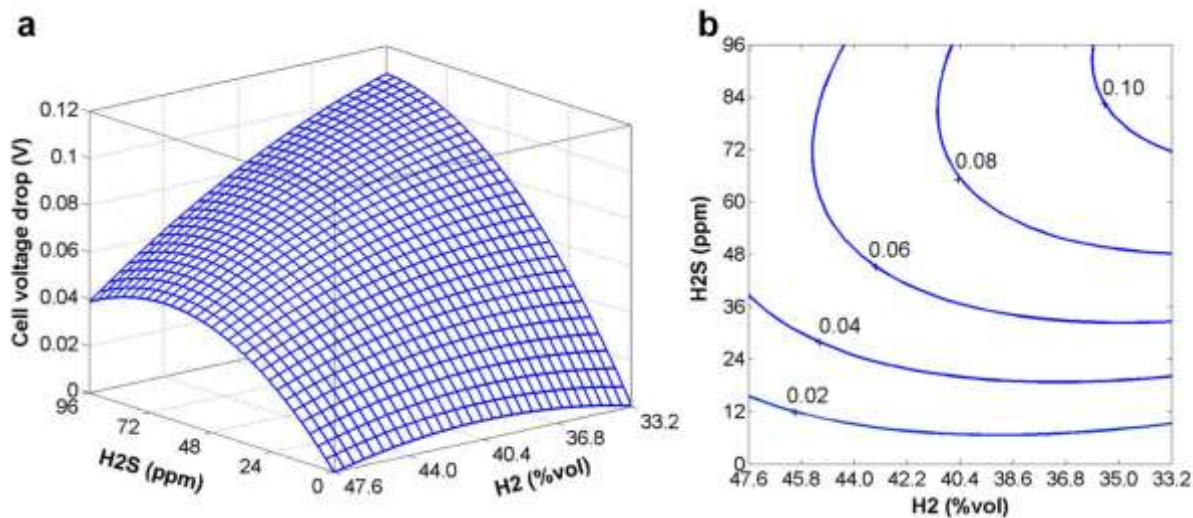


Figure 4. Superficie di risposta e isocline per gli effetti di H₂S e H₂ nei confronti della caduta di tensione della cella. La densità di corrente è 100mA/cm².

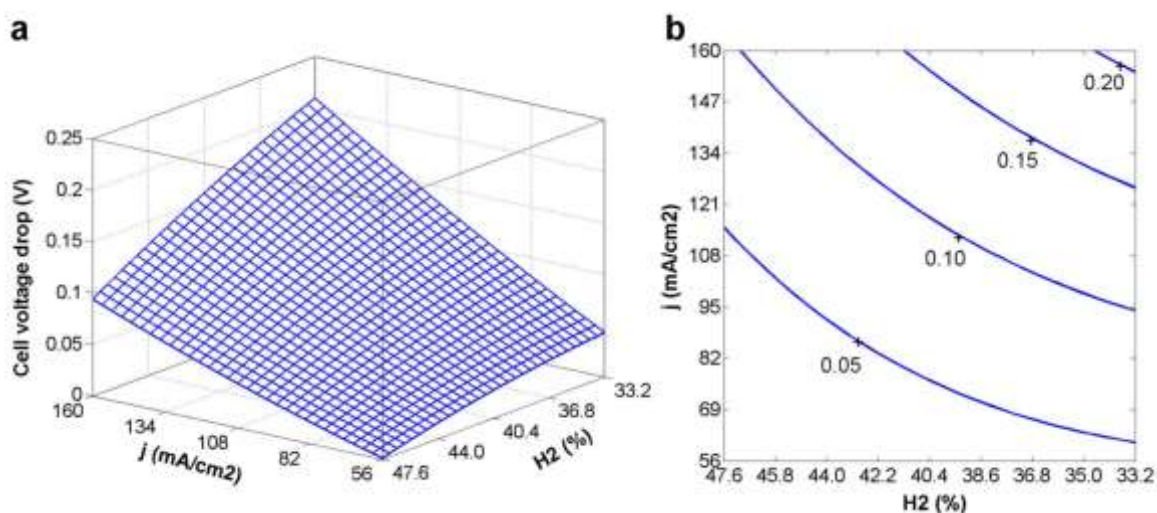


Figure 5. Superficie di risposta e isocline per gli effetti di H₂ e densità di corrente nei confronti della caduta di tensione della cella. La concentrazione di H₂S è 95ppm.

Le superfici di risposta riportate in figura sono riportano la caduta di tensione della cella in funzione della concentrazione di acido solfidrico, della densità di corrente e della concentrazione di idrogeno. Dalle superfici di risposta è possibile osservare che la caduta di tensione aumenta all'aumentare della concentrazione di acido solfidrico, come aspettato secondo le reazioni di solforazione, e tra loro sussiste una dipendenza quadratica, come aspettato secondo il coefficiente b₁₁, statisticamente significativo. Infatti, la caduta di tensione aumenta asintoticamente verso un valore massimo, corrispondente alle condizioni di stato stazionario dinamico dell'avvelenamento.

Inoltre, la caduta di tensione aumenta all'aumentare della densità di corrente, come aspettato dalla reazione elettrodica di avvelenamento, e sussiste una relazione lineare tra essi, come aspettato dal coefficiente b_{22} , statisticamente non significativo.

Infine, la caduta di tensione della cella diminuisce all'aumentare della concentrazione di idrogeno, come aspettato secondo le reazioni chimiche di avvelenamento, e sussiste una relazione lineare tra essi, come aspettato dal coefficiente b_{33} , statisticamente non significativo.

Le isocline, ricavate dalle corrispondenti superfici di risposta, sono utili strumenti per evidenziare le mutue interazioni tra i parametri sperimentali indipendenti e per eseguire studi predittivi. In particolare, dalle isocline riportate in figura, è possibile confermare l'assenza di interazione tra idrogeno e densità di corrente perché le linee di contorno sono parallele. Viceversa, l'interazione tra acido solfidrico e densità di corrente è confermata da linee di contorno curve e a distanze reciproche monotonamente variabili: l'effetto dell'acido solfidrico è maggiore ad elevate densità di corrente, mentre l'effetto della densità di corrente è maggiore a concentrazioni elevate di acido solfidrico. Allo stesso modo, l'interazione tra acido solfidrico e idrogeno è confermata da linee di contorno curve con distanze reciproche monotonamente variabili: l'effetto dell'acido solfidrico è maggiore a basse concentrazioni di idrogeno, mentre l'effetto dell'idrogeno è maggiore a elevate concentrazioni di acido solfidrico.

La predizione della caduta di tensione per effetto dell'avvelenamento, può essere effettuata utilizzando sia la funzione polinomiale sia i grafici delle isocline. Il confronto tra i valori stimati e i valori sperimentali consente la validazione del modello matematico formulato, il quale presenta buone capacità predittive all'interno del suo dominio sperimentale.

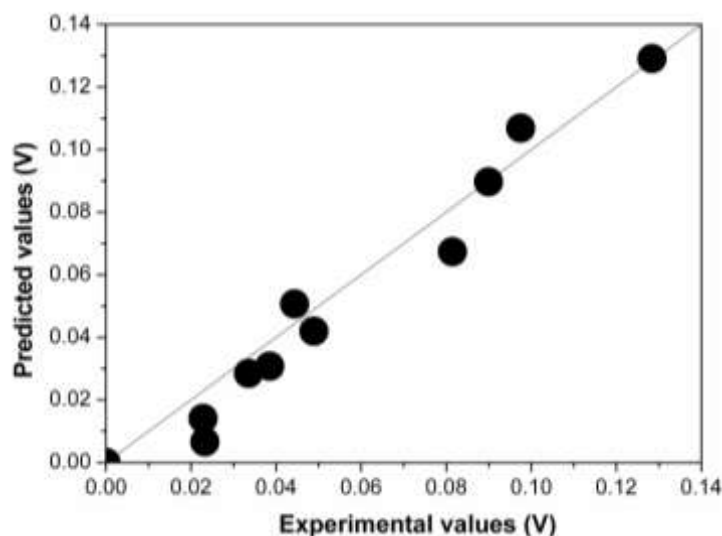


Figure6. Confronto tra le cadute di tensione calcolate e le cadute di tensione misurate sperimentalmente.

Dai risultati ottenuti si può affermare che l'analisi multivariata è utilizzabile con successo per studiare l'avvelenamento da zolfo perché consente di definire i principali meccanismi di avvelenamento e di formulare un modello matematico predittivo. Tale analisi, inoltre, definisce per ogni variabile indipendente il suo contributo pesato al processo di avvelenamento e mette in evidenza l'esistenza di nascoste interferenze mutue tra le diverse variabili.

In particolare, l'analisi computazionale eseguita conferma che il decremento delle prestazioni di una cella MCFC alimentata con un gas anodico contenente H_2S , è causato essenzialmente dalla formazione di solfuri di nichel per via elettrochimica.

Capitolo 15

Caratterizzazioni elettrochimiche

Misure di conducibilità

I campioni ricoperti con ceria sono stati sottoposti a misure di conducibilità a 650°C in atmosfera riducente ($N_2:H_2=97:3\text{vol}\%$.) eseguite con la tecnica a quattro punte di Van Der Pauw. Lo scopo era di controllare che lo strato di ossido formato in superficie non aumenti la resistenza dell'elettrodo. In figura è stata riportata la resistenza in funzione del tempo dell'anodo tradizionale NiCr e dell'anodo innovativo NiCr rivestito con un film protettivo di ceria. I dati sperimentali mostrano che il valore medio della resistenza rimane costante nel tempo per entrambi i campioni. Inoltre, l'anodo di nichel-cromo rivestito di ceria presenta una resistenza più alta dell'anodo di nichel-cromo. Tuttavia, il valore della resistenza ohmica del anodo innovativo si mantiene su valori tollerabili: tale valore, infatti, è dello stesso ordine di grandezza di quello della resistenza ohmica dell'anodo convenzionale ($0.88\text{m}\Omega$ e $0.85\text{m}\Omega$ rispettivamente).

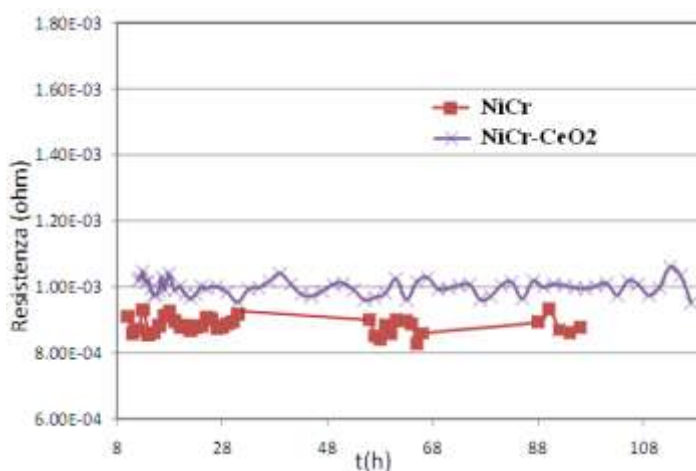


Figura1. Andamento della resistenza elettrica in funzione del tempo a 650°C in atmosfera riducente ($N_2:H_2=97:3\text{vol}\%$.) per anodi di: NiCr e NiCr ricoperto di ceria.

L'influenza dell'H₂S sulla resistenza elettrica dell'anodo di NiCr ricoperto di ceria è stata studiata aggiungendo in successione quantità crescenti di H₂S (2, 4 e 6 ppm) e registrando le variazioni della resistenza. L'aggiunta di H₂S, tuttavia, non comporta alcuno effetto sulla resistenza elettrica di entrambi i campioni. Tale evidenza sperimentale conferma il meccanismo elettrochimico di avvelenamento da zolfo della lega NiCr.

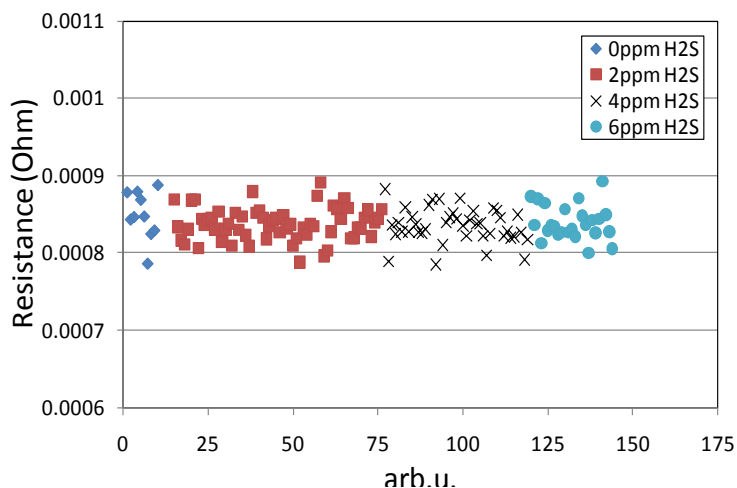


Figura2. Andamento della resistenza elettrica in funzione del tempo a 650°C in atmosfera di N₂+ H₂ al 3% e quantità diverse di H₂S per l'anodo di NiCr ricoperto di Ceria.

Nella figura seguente sono riportati i grafici di Arrhenius ottenuti dalle misure di conducibilità a diverse temperature.

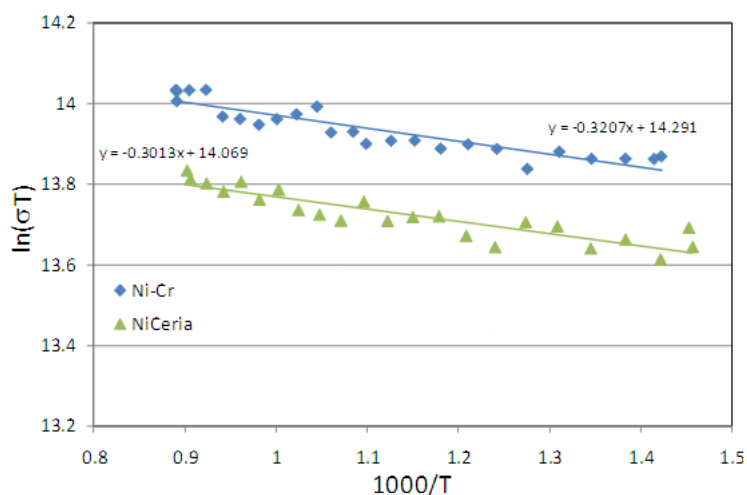


Figura3. Grafico di Arrhenius per la conducibilità elettrica per anodi di: NiCr, e NiCr ricoperto di ceria

Dalla pendenza della retta, è possibile ricavare l'energia di attivazione, E_a , del processo di conduzione tramite la relazione:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

I valori di E_a per i campioni di NiCr e NiCr-CeO₂ sono riportati nella seguente tabella. Esse risultano essere tra loro comparabili: 0.0277eV e 0.0260eV rispettivamente.

Campione	E_a (eV)
NiCr	0.0277
NiCr-CeO ₂	0.0260

Tabella1. Valori dell'energia di attivazione E_a per i campioni di NiCr e NiCr ricoperto di ceria.

Curve di polarizzazione

Sono effettuati studi comparativi sulle prestazioni di celle convenzionali e di celle innovative con un anodo costituito da un supporto catalitico a base di NiCr ricoperto da un film protettivo ceramico.

In particolare, le celle a combustibile esaminate sono entrambe costituite da un catodo a base di ossido di nichel litiato (NiO-Li₂O) e un elettrolita a base di una miscela eutettica di carbonati di litio e potassio (Li₂CO₃:K₂CO₃=62:38mol%). La cella convenzionale ha un anodo costituito da una lega nichel-cromo (Ni:Cr=95:5wt%), mentre la cella innovativa ha un anodo costituito da un supporto di nichel-cromo (Ni:Cr=95:5wt%) ricoperto da una lega nichel-cromo ricoperto da una film protettivo di ceria.

L'area geometrica delle celle è di 55cm², ma l'area attiva è di diversi ordini di grandezza superiore grazie all'elevato grado di porosità degli elettrodi.

Le condizioni di esercizio sono quelle convenzionalmente utilizzate per ottimizzare le prestazioni di cella: temperatura 650°C, pressione 1atm, gas catodico O₂:N₂:CO₂=14.4:54.2:31.4vol%, gas anodico H₂:H₂O:CO₂:N₂=25:25:4:46vol%. Al gas anodico di ingresso sono state aggiunte in successione diverse quantità di acido solfidrico, compensando con il flusso di azoto per mantenere inalterato il flusso totale di gas.

Dal confronto delle curve di polarizzazione riportate in figura si riesce ad eseguire una accurata analisi degli effetti positivi derivanti dall'utilizzo di un anodo con un rivestimento ceramico protettivo.

Gli effetti dell'avvelenamento per un anodo convenzionale sono significativi quando la concentrazione dell'acido solfidrico è superiore a 2ppm. Invece, per l'anodo innovativo a base di NiCr ricoperto da CeO₂, l'acido solfidrico non comporta alcun significativo effetto fino a 4ppm.

Il confronto delle curve di polarizzazione nel caso in cui le celle sono alimentate con un gas contenente una concentrazione di acido solfidrico (6ppm) recante effetti negativi per entrambe, la cella con l'anodo a base di NiCr-CeO₂ presenta un decremento delle prestazioni più accentuato di quello della cella con l'anodo NiCr. Inoltre, la cella con l'anodo NiCr-CeO₂ si rigenera completamente. Tali risultati confermano le proprietà peculiari della ceria, utili ad ottenere un materiale anodico con una resistenza all'acido solfidrico e una capacità rigenerativa maggiori di quelle del materiale convenzionale.

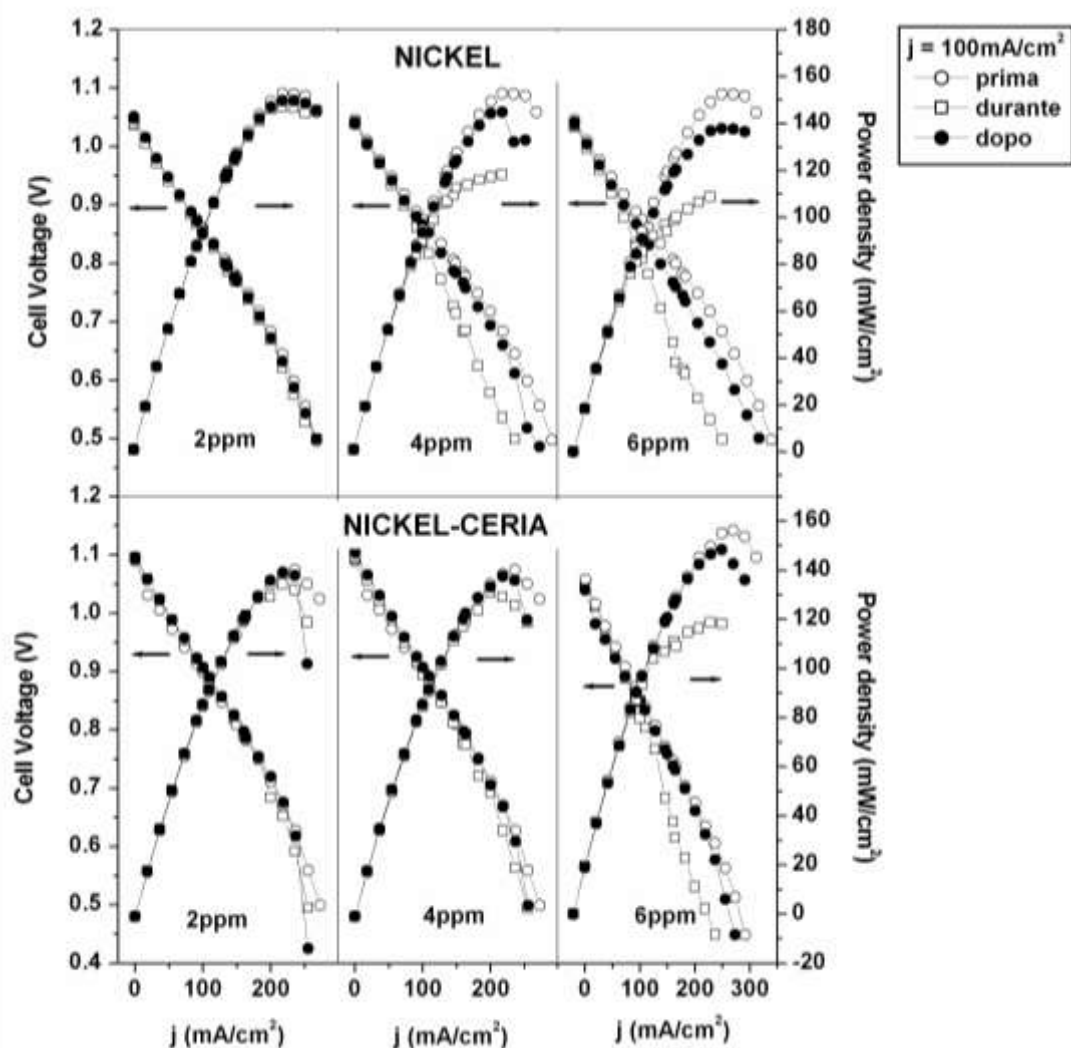


Figura4. Curve di polarizzazione per una cella con un anodo convenzionale NiCr e una cella con un anodo innovativo NiCr:CeO₂.

Spettri di impedenza della cella a combustibile

La Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) è stata utilizzata per eseguire una indagine dettagliata sugli effetti dell'acido solfidrico in diversi stadi della reazione elettrochimica. In particolare, sono stati messi a confronto l'incremento della resistenza al trasferimento di carica, l'incremento della resistenza alla trasporto delle specie elettroattive nello strato diffusivo adiacente alla superficie elettrochimica e l'incremento della resistenza ohmica totale della cella.

L'analisi è stata eseguita con un sistema integrato costituito da un potenziostato/galvanostato (per applicare alla cella un segnale stimolo sinusoidale ed eventualmente anche un segnale costante), un analizzatore di risposta in frequenza (per ottenere lo spettro di impedenza) e un booster (per amplificare l'eventuale segnale costante applicato).

E' stato utilizzato come segnale stimolo una corrente alternata con frequenza variabile e ampiezza costante. L'ampiezza dello stimolo sinusoidale è opportunamente scelto ($0.01\text{mA}/\text{cm}^2$) in modo tale da assicurare proporzionalità lineare tra corrente applicata e la tensione misurata. L'intervallo di frequenza studiato (1Hz-10kHz) è sufficientemente ampio da garantire l'acquisizione di uno spettro di impedenza completo. Alcune misure sono state effettuate applicando una corrente costante in aggiunta alla corrente alternata. In questo modo è stato possibile studiare il sistema nelle condizioni operative reali, ovvero quando il sistema cella eroga corrente.

La cella a combustibile esaminata è costituita da un catodo a base di ossido di nichel litiato ($\text{NiO-Li}_2\text{O}$), un elettrolita a base di una miscela eutettica di carbonati di litio e potassio ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=62:38\text{mol}\%$) e un anodo a base di una lega nichel-cromo ricoperto da una film protettivo di ceria. L'area geometrica della cella è di 55cm^2 , ma l'area attiva è di diversi ordini di grandezza superiore grazie all'elevato grado di porosità degli elettrodi.

Le condizioni di esercizio sono quelle convenzionalmente utilizzate per ottimizzare le prestazioni di cella: temperatura 650°C , pressione 1atm, gas catodico $\text{O}_2:\text{N}_2:\text{CO}_2=14.4:54.2:31.4\text{vol}\%$, gas anodico $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{N}_2=25:25:4:46\text{vol}\%$. Al gas anodico di ingresso sono state aggiunte in successione diverse quantità di acido solfidrico, compensando con il flusso di azoto per mantenere inalterato il flusso totale di gas.

Dai diagrammi di Nyquist è evidente come l'avvelenamento non è significativo quando la cella è in condizioni di equilibrio (quando non eroga corrente), viceversa è marcato quando la cella eroga corrente. Tale evidenza sperimentale conferma che l'avvelenamento da zolfo è un processo essenzialmente elettrochimico: esso avviene quando, in seguito al passaggio di corrente e alle relative sovratensioni, il potenziale anodico aumenta fino a raggiungere il potenziale di formazione dei solfuri di nichel. Inoltre, dal confronto degli spettri di impedenza ottenuti prima e dopo

l'immissione di acido solfidrico, si deduce che la rigenerazione non è completa anche se il gas utilizzato dopo l'avvelenamento è un gas pulito e umidificato al 25%.

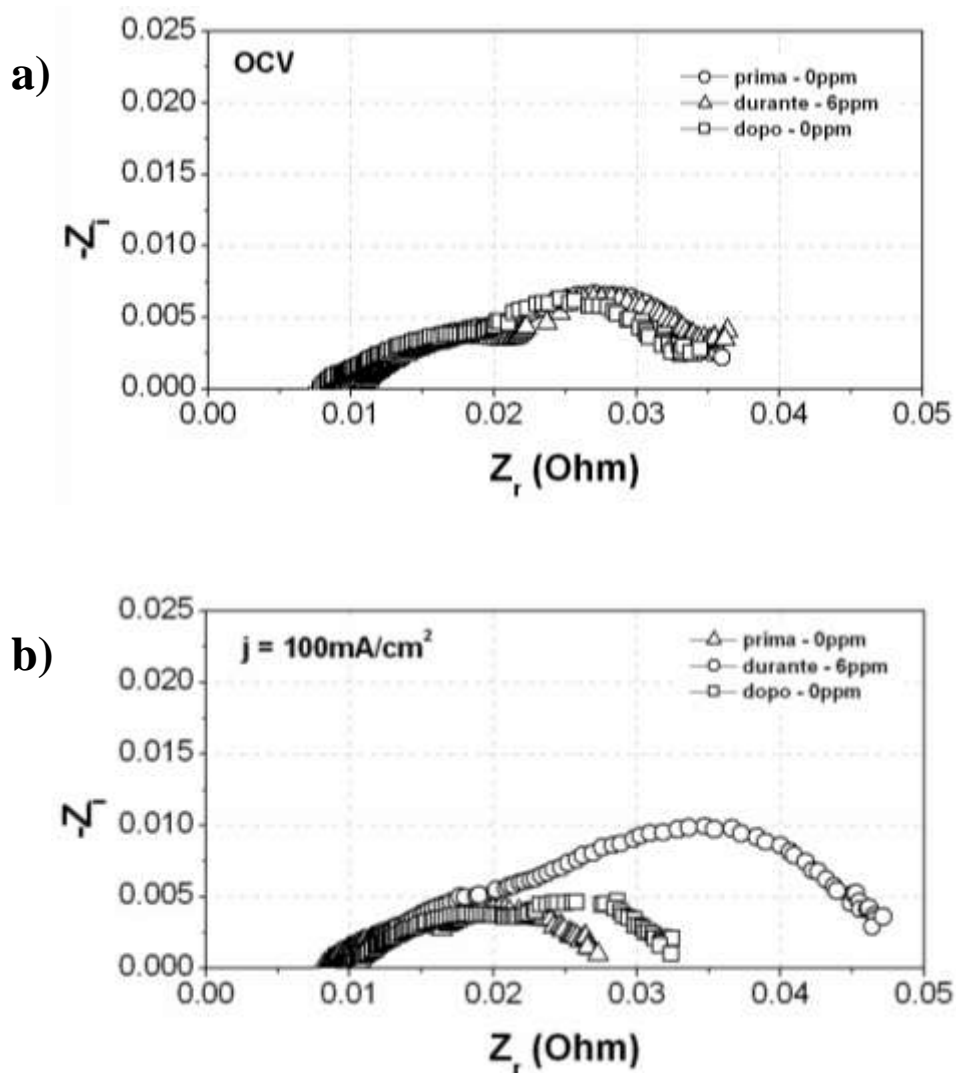


Figura5. Spettri di impedenza per una cella con anodo di NiCr-CeO₂. Le misure di impedenza sono state ottenute in diverse condizioni: a) OCV; b) sotto carico elettrico, impostando oltre allo stimolo sinusoidale, anche un bias di corrente costante pari a 100mA/cm².

Una cella elettrochimica può essere rappresentata con il circuito equivalente di Randles, un circuito elettrico le cui resistenze e capacità descrivono gli stadi del processo elettrochimico. Il circuito equivalente non solo deve avere la stessa risposta in frequenza della cella elettrochimica, ma deve anche avere le fondamenta in un modello fisico rappresentativo dei processi elettrochimici.

Nel nostro caso, il circuito equivalente proposto è costituito dai seguenti elementi resistivi (R) e capacitivi (C): R_b relativo alla resistenza ohmica dell'elettrolita; R_f relativa alla resistenza ohmica del film protettivo di ceria; R_{tc} relativo alla somma delle resistenze al trasferimento di carica nel

comparto anodico e catodico; R_d relativa alla somma delle resistenze alla diffusione delle specie attive sia verso l'anodo sia verso il catodo (tale elemento circuitale è rappresentato con W_s , impedenza di Warburg per uno strato diffusivo semi-infinito); C_{ds} relativa alla separazione di carica nel doppio strato di Helmholtz sia del comparto anodico sia del comparto catodico; C_f relativa alla polarizzazione del film ceramico.

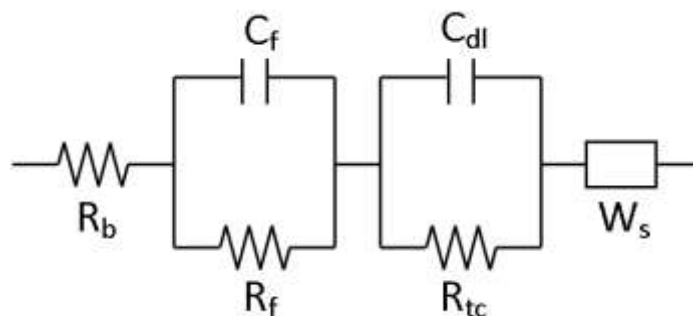


Figura6. Circuito equivalente per una cella elettrochimica con un elettrodo ricoperto da un film protettivo superficiale.

I valori degli elementi circuitali, rappresentativi dei parametri cinetici di ogni stadio del processo elettrochimico, sono stati determinati mediante un processo di affinamento progressivo utilizzando il programma Zplot.

In figura7, tali valori sono stati riportati in funzione della concentrazione di acido solfidrico. Dall'analisi dei dati ottenuti, è evidente che l'avvelenamento è significativo solo con una concentrazione di acido solfidrico maggiore di 4ppm.

E' interessante notare che la ricopertura ceramica è stabile, ovvero non si ha dissoluzione di ceria nell'elettrolita a carbonati fusi e la sua solforazione non comporta un significativo aumento di resistenza ohmica.

La resistenza al trasferimento di carica aumenta perché l' H_2S , formando solfuri di nichel, blocca i siti attivi del catalizzatore. Tuttavia, l'acido solfidrico grava principalmente sulla resistenza alla diffusione (polarizzazione di concentrazione) perché esso modifica sia la natura chimica sia la morfologica della superficie anodica, compromettendo la sua bagnabilità nei carbonati fusi. L'effetto dell'avvelenamento tende verso un limite massimo poiché la superficie anodica è progressivamente saturata dallo zolfo all'aumentare della concentrazione di acido solfidrico.

In figura8, si riportano in grafico i valori di R_b , R_f , R_{tc} e R_d ottenuti prima, durante e dopo l'avvelenamento con 6ppm di acido solfidrico mantenendo la cella in condizioni di non equilibrio ad una corrente di $100mA/cm^2$.

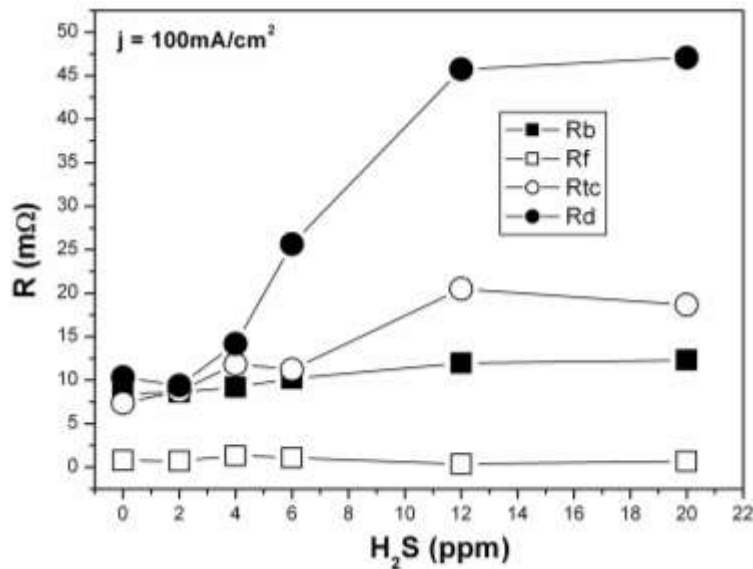


Figura7. Andamento dei i valori di R_b , R_f , R_{tc} e R_d in funzione della concentrazione di acido solfidrico per una cella sotto carico elettrico, $j=100\text{mA}/\text{cm}^2$.

Dall'istogramma è possibile fare le seguenti considerazioni: R_b aumenta monotonamente a causa della perdita di elettrolita non per la presenza di H_2S ; R_f ha un valore poco significativo grazie allo sottile spessore del film ceramico. Tale risultato conferma l'idea di utilizzare la ceria come materiale protettivo rigenerante. Inoltre, è interessante notare il ripristino del valore iniziale di R_f , che evidenzia la rigenerazione totale del film ceramico per merito delle proprietà redox della Ceria. Infine, R_{tc} e R_d aumentano entrambe per effetto dell'acido solfidrico, ma R_d presenta l'aumento più importante. La loro rigenerazione è circa del 90%.

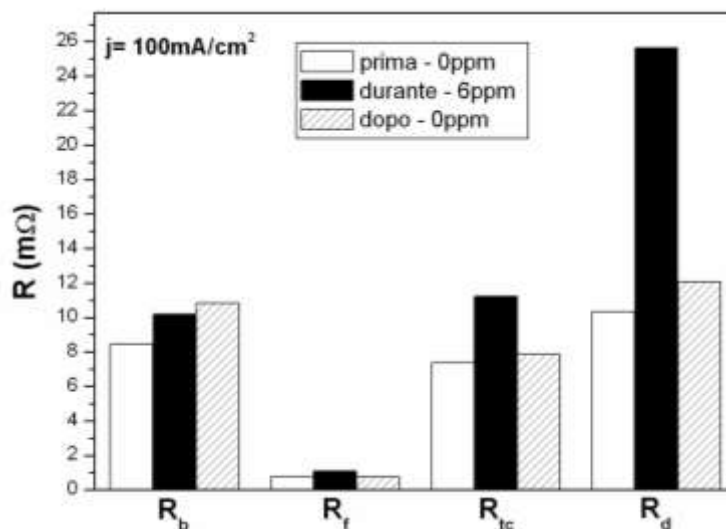


Figura8. Istogramma che confronta i valori di R_b , R_f , R_{tc} e R_d ottenuti prima, durante e dopo l'avvelenamento con 6ppm di acido solfidrico. Le misure di impedenza sono state ottenute impostando oltre allo stimolo sinusoidale, anche un bias di corrente costante pari a $100\text{mA}/\text{cm}^2$.

Spettri di impedenza della cella simmetrica

Sono state eseguite misure di impedenza elettrochimica di una cella simmetrica, i cui elettrodi sono entrambi costituiti dal medesimo materiale destinato alla funzione di anodo nelle cella a combustibile a carbonati fusi. Tale metodologia è stata utilizzata per ottenere uno spettro di impedenza utile per lo studio dell'avvelenamento anodico, evitando le interferenze associate alle impedenze del catodo. È stato utilizzato come segnale stimolo una corrente alternata con frequenza variabile (1Hz-10kHz) e ampiezza costante (0.01mA/cm²). Inoltre, è stata applicata una corrente costante (100mA/cm²) in aggiunta alla corrente alternata. In questo modo è stato possibile studiare il sistema non in condizioni di equilibrio (quando non c'è passaggio di corrente non si ha avvelenamento), ma in condizioni operative (cella sotto carico elettrico).

L'elettrolita delle celle a combustibile esaminate è costituito da una miscela eutettica di carbonati di litio e potassio (Li₂CO₃:K₂CO₃=62:38mol%). Il catodo e l'anodo sono costituiti dallo stesso materiale. In particolare, sono stati studiati due materiali elettrodici diversi: NiCr e NiCr-CeO₂.

Il comparto anodico e quello catodico sono stati alimentati con gas aventi la medesima composizione: H₂:H₂O:CO₂:N₂=25:25:4:46vol%. In un secondo tempo, al gas anodico di ingresso è stato aggiunto un quantità nota di acido solfidrico, regolando il flusso di azoto in modo da mantenere inalterato il flusso totale di gas entrante. L'area geometrica della cella è di 3cm², ma l'area attiva è di diversi ordini di grandezza superiore grazie all'elevato grado di porosità degli elettrodi. Le condizioni di operative sono quelle convenzionalmente utilizzate per ottimizzare le prestazioni di cella: temperatura 650°C, pressione 1atm.

Poiché i materiali elettrodici e i gas entranti nei due comparti sono identici, la tensione della cella all'equilibrio è nulla. Tuttavia, applicando una corrente si promuovono le reazioni elettrodiche: ossidazione dell'idrogeno nel comparto anodico e riduzione del carbonato nel comparto catodico.

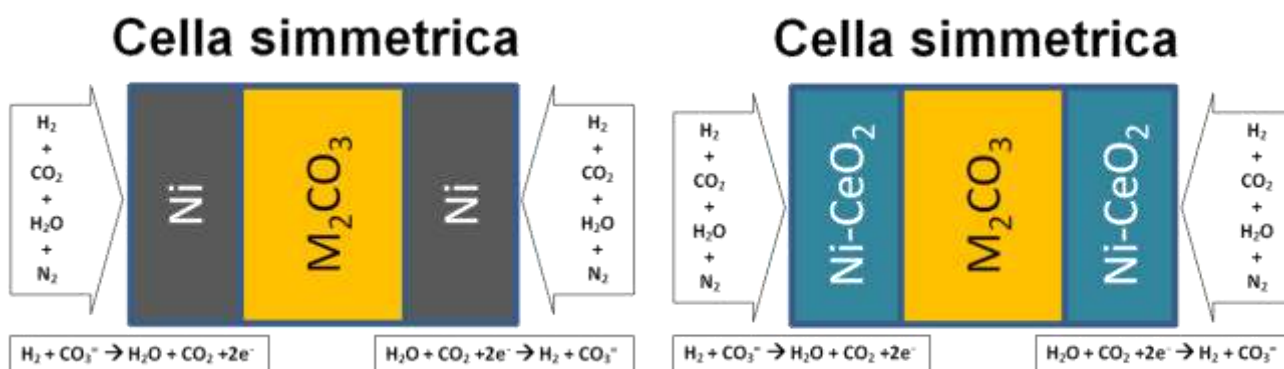


Figura9. Rappresentazione schematica di una cella simmetrica con elettrodi a base di NiCr e una cella simmetrica con elettrodi a base di NiCr:CeO₂.

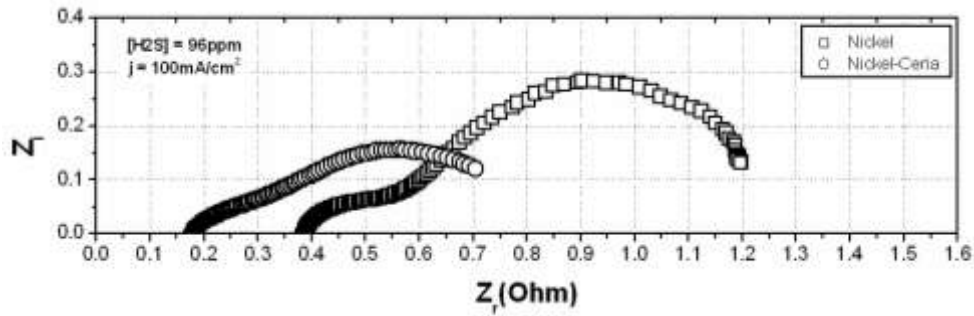


Figura10. Spettri di impedenza per una cella simmetrica con elettrodi NiCr e una cella simmetrica con elettrodi NiCr:CeO₂.

Gli spettri di impedenza ottenuti sperimentalmente sono stati interpolati con lo spettro di impedenza calcolato in base al circuito equivalente riportato in figura.

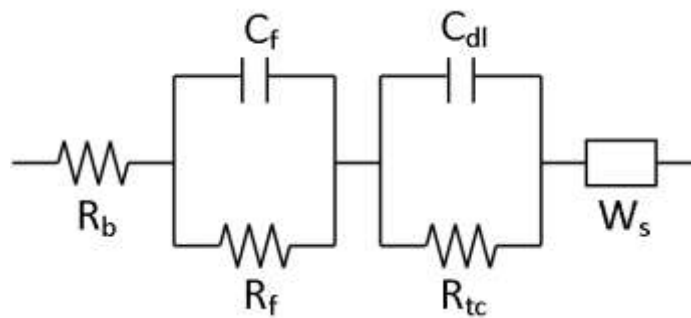


Figura11. Circuito equivalente

I valori degli elementi circuitali sono stati determinati con l'aiuto del programma ZPLOT. R_f , R_{tc} e R_d sono stati divisi per due in modo da ottenere il valore relativo ad un singolo elettrodo. Questa operazione è consentita proprio in virtù del fatto che la cella sotto esame è simmetrica (i materiali elettrolici e i gas entranti nei due comparti sono identici).

Il differente valore di R_b non è un effetto dell'avvelenamento, ma è dovuto alla non riproducibilità delle condizioni di assemblaggio, a difetti microstrutturali dei materiali e alla perdita dell'elettrolita.

Il valore di R_f è nullo per l'anodo NiCr perché non è presente un film superficiale protettivo.

Per una cella alimentata con un gas contenente acido solforico, la resistenza al trasferimento di carica (R_{tc}) e la resistenza alla diffusione (R_d) dell'anodo convenzionale a base di NiCr sono maggiori di quelli dell'anodo innovativo a base di NiCr ricoperto con un film di ceria. Tale risultato conferma l'idea di utilizzare la ceria come materiale protettivo per ottenere anodi resistenti alla corrosione da zolfo da utilizzare in celle a combustibile a carbonati fusi alimentate con biogas, contenete tracce di acido solfidrico.

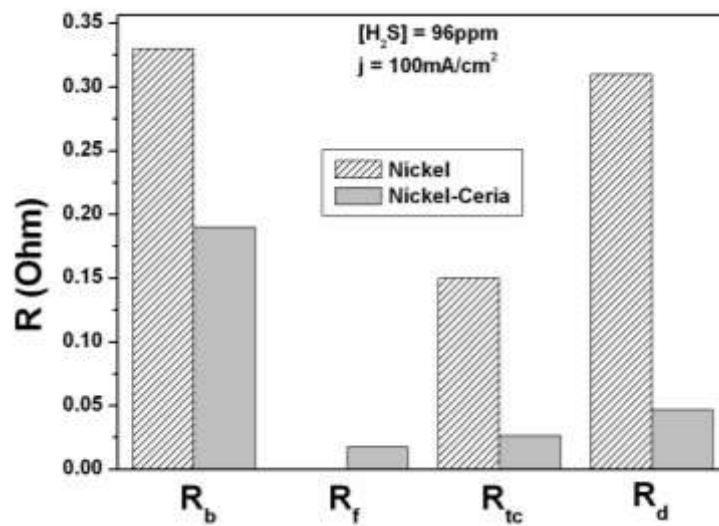


Figura12. Parametri resistivi circuitali ottenuti da una cella simmetrica con elettrodi NiCr e una cella simmetrica con elettrodi NiCr:CeO₂.

Conclusioni

Il biogas è un vettore energetico prodotto da una fonte energetica rinnovabile quale è la biomassa. I vantaggi dell'utilizzo del biogas come combustibile non solo sono riconducibili al suo elevato potere calorifico, ma anche ai benefici ambientali e socio-economici: smaltimento dei rifiuti, produzione controllata del metano (altrimenti prodotto dalla degradazione biologica spontanea dei rifiuti con aumento incontrollato dei gas serra), sicurezza energetica globale, indipendenza energetica locale e promozione dello sviluppo rurale.

In generale, i biocombustibili presentano un contenuto energetico inferiore a quello dei combustibili fossili. In particolare, il contenuto energetico del biogas (metano prodotto dalla digestione anaerobica della biomassa) è molto inferiore rispetto a quello del gas naturale (metano prodotto dai processi naturali di fossilizzazione della biomassa). Di conseguenza, cresce la necessità di estrarre l'energia contenuta nel biogas in modo efficace. Tra le diverse tecnologie per la conversione efficace dell'energia, le celle a combustibile presentano proprietà singolari.

Il lavoro di tesi si inserisce in una linea di ricerca dedicata allo sviluppo di nuove tecnologie per promuovere la sostenibilità della conversione energetica da fonti rinnovabili. In particolare, il lavoro è focalizzato sulla produzione di bioenergia mediante celle a combustibile alimentate con biogas.



Figura1. Ciclo energetico della biomassa.

In figura 1 è riportato uno schema generico che illustra il ciclo di vita della biomassa ad uso energetico: la biomassa subisce un processo di digestione anaerobica per la produzione di biogas, un vettore energetico utile per alimentare celle a combustibile ad alte temperature, in un sistema per la cogenerazione di elettricità e calore. Il vantaggio di un tale processo è il bilancio energetico, essendo l'energia utilizzata per la produzione di bioidrogeno inferiore alla bioenergia prodotta elettrochimicamente, e l'impatto ambientale, essendo i prodotti secondari del processo elettrochimico solamente acqua e anidride carbonica. Quest'ultimo, pur essendo un gas serra, non compromette la sostenibilità ambientale del processo globale perché la quantità di anidride carbonica prodotta non altera la composizione atmosferica: il ciclo di vita della biomassa è carbon neutral perché l'anidride carbonica prodotta dalla conversione energetica è assorbita per fotosintesi dalla vegetazione.

Specie chimica	Percentuale volumetrica
CH₄	55-60%
CO₂	30-45%
N₂	1-5%
H₂	1-5%
H₂S	<1%
CO	<1%

Tabella 1. Composizione del biogas

La composizione del biogas è costituita da metano, anidride carbonica e vari sottoprodotti del processo di digestione anaerobica, tabella 1. È interessante notare che i costituenti principali sono utili al funzionamento della MCFC: il metano può subire reforming esterno/interno per la produzione di idrogeno; l'anidride carbonica inibisce il processo di evaporazione dell'elettrolita, garantendo prestazioni di cella affidabili; l'azoto è un diluente inerte utile per variare la concentrazione di idrogeno nel gas anodico di alimentazione, ottimizzando il fattore di utilizzo.

Tuttavia, la conversione dell'energia chimica del biogas in energia elettrica tramite le celle a combustibile a carbonati fusi presenta ad oggi diverse problematiche ancora da risolvere. Infatti, anche se i componenti principali del biogas costituiscono essi stessi i reagenti dei processi chimici ed elettrochimici necessari al funzionamento della cella, tracce di altri componenti (monossido di carbonio e acido solfidrico) possono alterare le prestazioni della cella gravando sia sulla potenza erogata sia sulla affidabilità.

Dallo studio eseguito sugli effetti dei componenti secondari del biogas sulle prestazioni di cella, si è concluso che il monossido di carbonio ha un effetto globale positivo. Infatti, la reazione di Boudouard, che porterebbe alla formazione di particolato di carbonio con la conseguente ostruzione dei pori dell'elettrodo, non produce effetti negativi significativi: il valore della costante di equilibrio della reazione Boudouard è tale che le quantità di CO₂ presenti nel biogas fanno retrocedere la reazione. Inoltre, la presenza di acqua nel gas di alimentazione promuove la reazione di schift dell'acqua, che sottrae CO alla reazione di Boudouard. Oltre a sottrarre CO alla reazione di Boudouard, la reazione di schift dell'acqua produce idrogeno. In altre parole il sistema CO/H₂O è una riserva di idrogeno. Un altro motivo per cui il monossido di carbonio ha effetti positivi sulle prestazioni di cella è dovuto al fatto che esso può reagire direttamente sull'elettrodo come specie elettrochimicamente attiva. In altre parole CO è esso stesso un combustibile. Tuttavia, l'efficacia di questa reazione è molto inferiore a quella della reazione di water gas shift.

Reazione di Boudouard: $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$

Reazione di schift: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Reazione elettrodica: $\text{CO} + \text{CO}_3^- \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2e^-$

In definitiva, poiché la reazione di Boduard è termodinamicamente sfavorita e la reazione elettrodica del monossido di carbonio è cineticamente sfavorita, il CO ha effetti positivi sulle prestazioni di cella perché, attraverso la reazione di water gas shift, consente l'estrazione di idrogeno dall'acqua, aumentando, quindi, la quantità di combustibile disponibile all'interno della cella.

Viceversa, l'acido solfidrico ha un effetto nettamente negativo sulle prestazioni di cella. Esso compromette le prestazioni di cella anche quando la quantità presente è estremamente limitata.



Figura2. Schema di un impianto integrato per la conversione elettrochimica da biomassa

Un impianto generico per la produzione di bioenergia mediante l'utilizzo di celle a combustibile è costituita da una serie di unità aventi funzione diversa: un digestore anaerobico dedicato alla produzione di biogas da processi biochimici della biomassa; un sistema di clean-up dedicato alla desolforazione del biogas; un reformer dedicato alla produzione di idrogeno dalla ossidazione del metano; una cella a combustibile dedicata alla conversione energetica del bioidrogeno.

La ricerca scientifica è attualmente in opera per prevenire l'avvelenamento da acido solfidrico agendo in ogni sezione dell'impianto: ricerca e sviluppo di processo per massimizzare la produzione del biogas (sviluppo di nuove colture batteriche e ottimizzazione delle condizioni operative) e la sua purificazione (sviluppo di nuovi sistemi di clean-up e ottimizzazione delle condizioni operative); ricerca e sviluppo di materiali innovativi per minimizzare la corrosione da zolfo, garantendo prestazioni ottimali del reformer (sviluppo di nuovi catalizzatori) e della cella a combustibile (sviluppo di nuovi anodi).



Figura3. Cella a combustibile a carbonati fusi

Il lavoro di dottorato si inserisce in questo contesto focalizzandosi nei dettagli del sistema cella a combustibile. In particolare, è stato studiato il meccanismo di avvelenamento dell'acido solfidrico e sono stati sviluppati materiali innovativi da utilizzare come anodi alternativi resistenti alla corrosione da zolfo e rigenerabili. Gli anodi preparati, caratterizzati e provati in cella sono di tre tipologie diverse: l'anodo convenzionale (utilizzato come riferimento), costituito da un materiale poroso nano-strutturato a base di una lega nichel-cromo (5% in peso); l'anodo convenzionale ricoperto da un film sottile ceramico a base di ossido di cerio; l'anodo convenzionale ricoperto da un film sottile ceramico a base di una soluzione solida di ossido di cerio e ossido di zirconio.

Area elettro-attiva (cm²)	55
Anodo	NiCr; NiCr-CeO ₂ ; NiCr-Ce _x Zr _{1-x} O ₂
Catodo	Li _x Ni _{1-x} O
Elettrolita (%mol)	Li ₂ CO ₃ :K ₂ CO ₃ = 62:38
Matrice	γ-LiAlO ₂
Temperatura (°C)	650
Pressione (atm)	1
Gas anodico (%vol)	H ₂ :N ₂ :CO ₂ = 47.6:47.6:4.8
Gas catodico (%vol)	O ₂ :N ₂ :CO ₂ = 14:56:30

Tabella2. Componenti di una cella a combustibile a carbonati fusi e condizioni operative.

Analisi elettrochimiche hanno consentito la determinazione della sovratensione ohmica e la sovratensione di polarizzazione per una cella che eroga 160mA/cm₂. Dal confronto delle sovratensioni per celle alimentate con gas anodico contenete diverse quantità di acido solfidrico (0ppm, 2ppm, 26ppm, 96ppm) è evidente che la presenza di H₂S non condiziona la sovratensione ohmica, ma solo la sovratensione di polarizzazione.

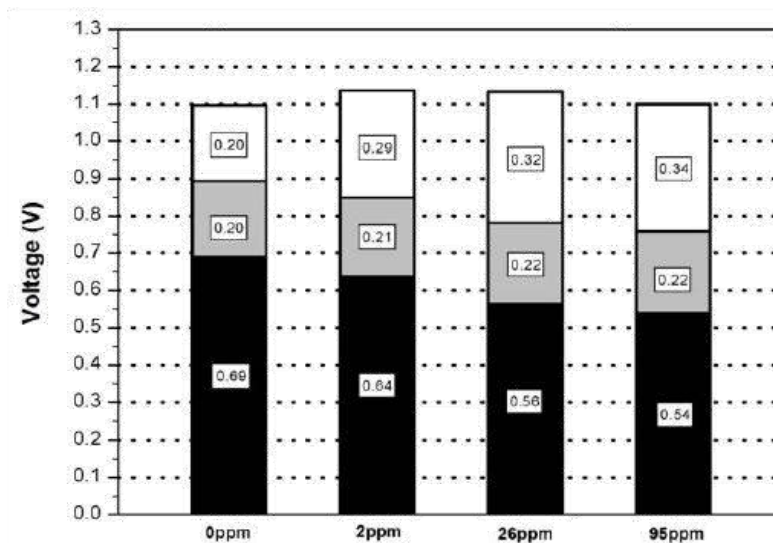
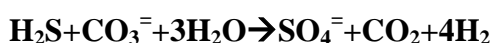


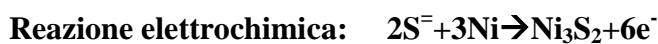
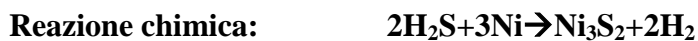
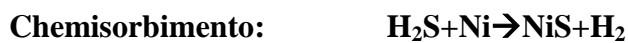
Figura4. Potenziale di cella e sovratensioni.

In effetti, la resistenza ohmica della cella è totalmente ascrivibile alla resistenza dell'elettrolita, il quale reagisce con l'acido solfidrico secondo le reazioni



senza modificare la propria conducibilità ionica perché non variano il numero di particelle cariche in soluzione. Inoltre, la mobilità degli ioni prodotti (solfati) non è molto diversa dalla mobilità degli ioni reagiti (carbonati).

Poiché solo la sovratensione di polarizzazione aumenta, ne consegue che il decremento delle prestazioni di una cella alimentata con biogas è causato dalla interazione tra il materiale anodico e l'acido solfidrico che porta alla formazione di solfuri di nichel. La sovratensione di polarizzazione è, infatti, direttamente collegata alla natura chimica dell'elettrodo perché la sovratensione per il trasferimento di carica è un processo dipendente dal potere catalitico dell'elettrodo e la sovratensione per la diffusione delle specie elettrochimicamente attive è un processo dipendente dallo spessore dello strato diffusivo e, quindi, dalla bagnabilità e porosità dell'elettrodo. Il meccanismo di avvelenamento è di varia natura:



Per definire il meccanismo principale si sono confrontate le curve di polarizzazione ottenute dalle celle alimentate con gas anodico contenete 0ppm, 2ppm, 26ppm e 96ppm. Il confronto ha messo in evidenza il predominante carattere elettrochimico dell'avvelenamento: le prestazioni di cella sono influenzate dalla presenza dell'acido solfidrico solamente ad elevate correnti, perché a tali valori di correnti il potenziale anodico raggiunge il potenziale di formazione dei solfuri di nichel.

In altre parole, poiché le reazioni di adsorbimento fisico ed di chemiassorbimento sono poco efficaci e le reazioni chimiche in bulk sono termodinamicamente proibite a basse concentrazioni di acido solfidrico e nelle condizioni operative della cella, l'avvelenamento è significativo solo quando la cella eroga corrente, quando il potenziale anodico è sufficientemente elevato da consentire la formazione elettrodica dei solfuri di nichel, figura5.

La formazione di solfuri di nichel è una reazione reversibile e, quindi, può essere effettuata la rigenerazione dell'anodo. Per il principio di Le Chatellier, la rigenerazione può essere ottenuta sottoponendo l'anodo avvelenato in un ambiente privo di acido solfidrico.

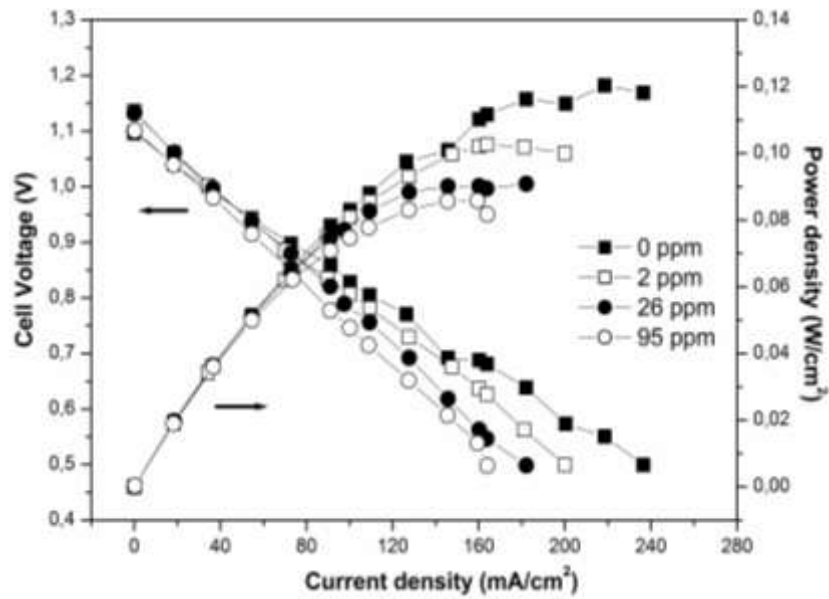


Figura5. Curve di polarizzazione per celle alimentate con gas anodici contenenti diverse quantità di acido solfidrico.

Tuttavia, si è osservato sperimentalmente in assenza di umidità la rigenerazione è praticamente inesistente: infatti, oltre ad avvenire la desolfurazione dell'anodo da parte del gas ricco di idrogeno, avviene anche la contemporanea sua solforazione da parte dell'elettrolita ricco di ioni solfuro, figura6.

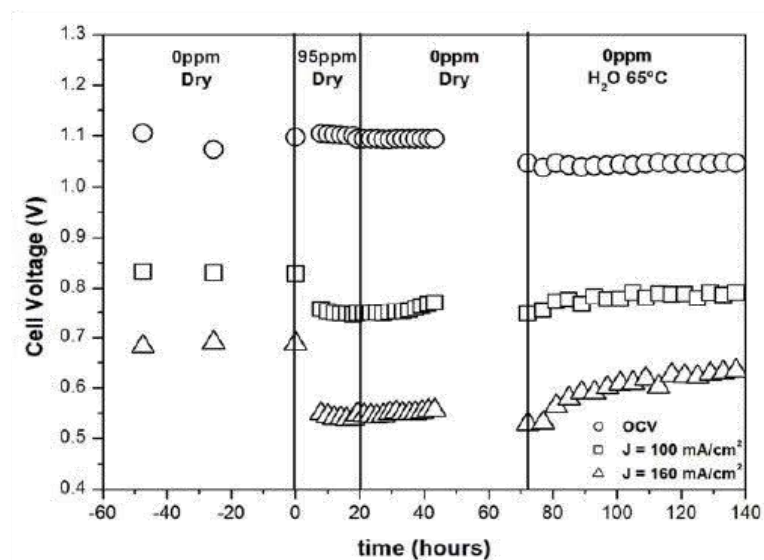


Figura6. Effetto dell'acqua sulla rigenerazione.

Viceversa, in presenza di umidità la rigenerazione è praticamente totale: infatti, oltre ad avvenire la desolfurazione dell'anodo da parte del gas ricco di idrogeno, avviene anche la desolfurazione dell'elettrolita da parte dell'acqua, figura6.

Desolfurazione anodo da parte di H₂: $\text{NiS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{S}$

Desolfurazione elettrolita da parte di H₂O: $\text{S}^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_3^{2-}$

In realtà la rigenerazione non è mai completa proprio perché la reazione di solforazione/desolfurazione è un equilibrio chimico. Nell'ipotesi di un flusso di gas e, quindi, di una continua sottrazione di H₂S prodotto dalla desolfurazione, la rigenerazione dovrebbe essere teoricamente quantitativa. Tuttavia, si è osservato sperimentalmente una parziale irreversibilità dell'avvelenamento riconducibile alla formazione di una solfuro di nichel termodinamicamente stabile, Ni₃S₂, figura7.

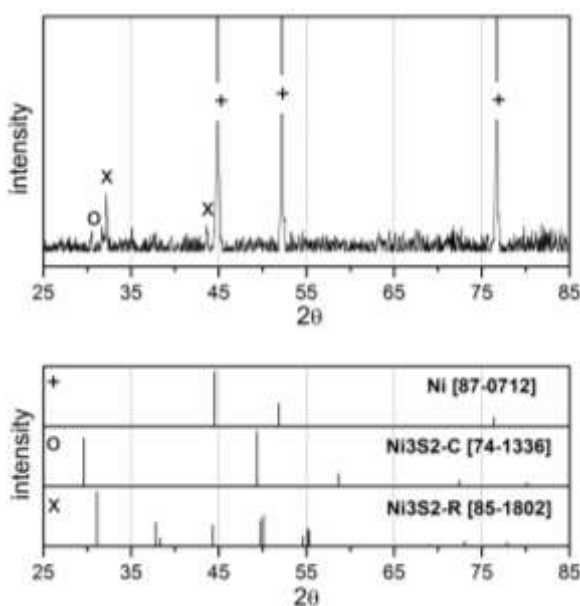


Figura7. RDX di un anodo rigenerato

In conclusione, il biogas è un gas di alimentazione ideale per le celle a combustibile a carbonati fusi, ma è necessario lo sviluppo di anodo innovativi costituiti da materiali resistenti alla corrosione elettrochimica da zolfo e facilmente rigenerabili. Sono stati proposti due tipologie di materiali anodici alternativi aventi alta resistenza allo zolfo e capacità rigenerative:

- Anodi ad un solo componente: l'anodo è costituito da un materiale elettrocatalitico innovativo, la cui resistenza all'avvelenamento da zolfo è maggiore rispetto quella dei materiali convenzionali.
- Anodi a due componenti: l'anodo è costituito da un materiale elettrocatalitico convenzionale e da un materiale redox per il sequestro reversibile dello zolfo.

Il lavoro di tesi è stato focalizzato nella preparazione, caratterizzazione e prova in cella di materiali anodici appartenenti alla seconda tipologia. In particolare, sono stati sviluppati due anodi diversi: un anodo costituito da un supporto in NiCr ricoperto da CeO_2 ; un anodo costituito da un supporto in NiCr ricoperto da $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, figura8.

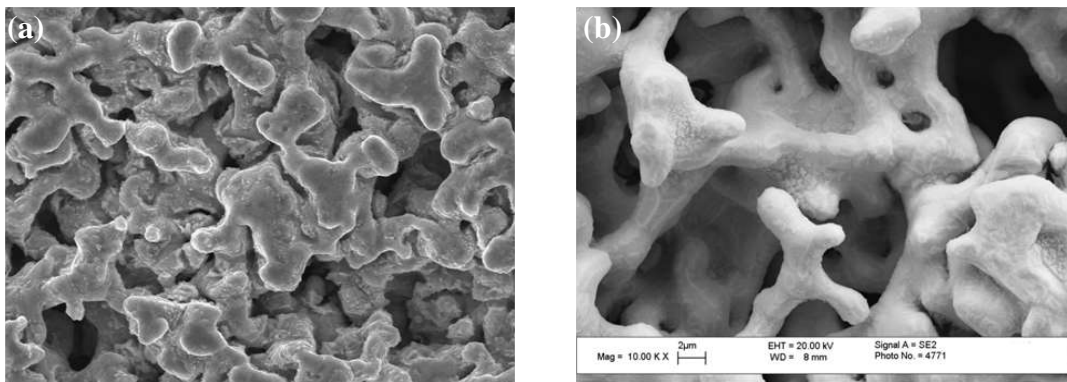


Figura8. Anodo NiCr ricoperto con CeO_2 (a) e con ZrCeO_4 (b)

La procedura migliore per la sintesi e preparazione di tali anodi è basata sulla tecnica di deposizione da sol-gel. Infatti, tale tecnica porta alla formazione di un film ceramico omogeneamente depositato sia sulla superficie sia all'interno dei pori. Essa, inoltre, consente di avere soluzioni solide con la composizione progettata perché rispecchia quella del "sol". Inoltre, tali soluzioni solide di ossidi sono ottenibili calcinando il campione a basse temperature grazie all'intimo mescolamento degli ioni metallici nel "gel" depositato. La struttura cristallina di CeO_2 e $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ è, rispettivamente, cubica tipo fluorite e tetragonale, forma metastabile t'.

L'anodo di NiCr ricoperto da CeO_2 è stato studiato in dettaglio ed, in particolare, dal confronto delle curve di polarizzazione di celle con anodo convenzionale NiCr con celle con anodo NiCr- CeO_2 è possibile mettere in evidenza le migliori prestazioni dell'anodo innovativo, figura9.

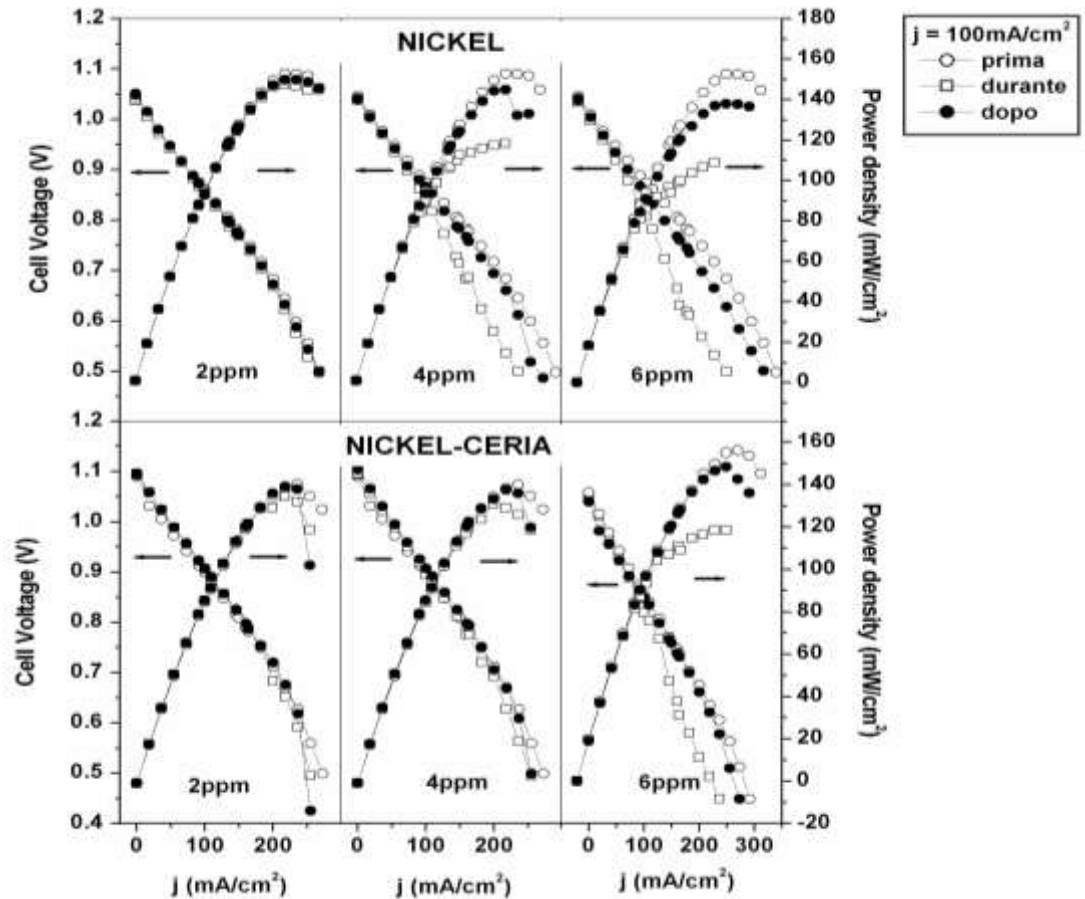


Figura9. Curve di polarizzazione per celle con anodo NiCr e NiCr-CeO₂, alimentate con gas anodici contenenti diverse quantità di acido solfidrico

In particolare, gli effetti dell'avvelenamento per l'anodo NiCr sono significativi già da 4ppm di H₂S, mentre per l'anodo NiCr-CeO₂ è necessario arrivare a 6ppm di H₂S. Inoltre, la rigenerazione è maggiore con l'anodo NiCr-CeO₂.

Dalla elaborazione e interpretazione delle misure ottenute mediante la Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica è possibile calcolare le resistenze correlate ai singoli processi che avvengono all'interno della cella. Una loro correlazione consente di definire meglio le prestazioni dell'anodo convenzionale e dell'anodo innovativo. I dati riportati nell'istogramma di figura 10 sono relativi a una cella con anodo convenzionale e una cella con anodo innovativo avvelenate entrambi con 96ppm di H₂S. Il differente valore di della resistenza di bulk, R_b , non è un effetto dell'avvelenamento, ma è dovuto all'assemblaggio della cella e alla perdita dell'elettrolita. La resistenza del film di CeO₂, R_f , è nullo per l'anodo NiCr perché non è presente un film superficiale coprente. Gli effetti di H₂S verso la resistenza al trasferimento di carica, R_{tc} , e la resistenza alla diffusione, R_d , sono più significativi in anodi NiCr senza la protezione ceramica. Inoltre, si nota che

la perdita di prestazione delle celle è riconducibile principalmente all'aumento della resistenza alla diffusione dovuto alla diversa bagnabilità dei solfuri di nichel nei carbonati fusi.

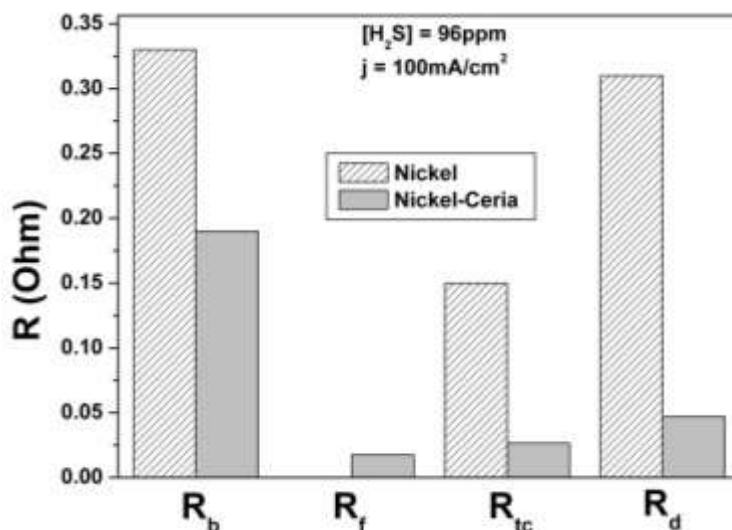


Figura10. Resistenza di bulk, R_b , del film ceramico, R_f , del trasferimento di carica, R_{tc} , e di diffusione, R_d , per celle con anodo NiCr e NiCr-CeO₂, alimentate con gas anodici contenenti 96ppm di H₂S.

In conclusione, le celle a combustibile a carbonati fusi alimentate con biogas sono un sistema ideale per la produzione sostenibile ed efficiente di bioenergia. Tuttavia, la presenza di acido solfidrico nel biogas rende necessario lo sviluppo di materiali innovativi resistenti alla corrosione da zolfo.

La scelta di tali materiali dipende dal meccanismo di avvelenamento, il quale è stato dimostrato avvenire principalmente attraverso un meccanismo elettrochimico. La solforazione è un processo reversibile, favorito in presenza di un gas anodico umido privo di acido solfidrico. Di qui l'idea di utilizzare un materiale sacrificale facilmente rigenerabile come CeO₂. La caratterizzazione elettrochimica del campione NiCr-CeO₂ ha confermato che la ceria ha un'azione desolforante reversibile capace di minimizzare gli effetti negativi dell'acido solfidrico e, quindi, è possibile affermare che il materiale composito, costituito da un supporto a base di una lega nichel-cromo (Ni:Cr=95:5wt%) e una deposizione ceramica a base di ossido di cerio, presenta promettenti caratteristiche per poter essere utilizzato come anodo in celle a combustibile a carbonati fusi alimentate da biogas.

Ringraziamenti

La combustione dell'idrogeno può avvenire per via chimica all'interno di un motore termico o per via elettrochimica all'interno di una cella a combustibile. In entrambi i casi, dall'idrogeno si ricava energia, ma mediante l'utilizzo delle celle a combustibile si ha una conversione efficiente dell'energia chimica in energia elettrica. In altre parole, a seconda dell'ambiente di reazione (motore termico o celle a combustibile) si è in grado di sfruttare al meglio le potenzialità dell'idrogeno.

Analogamente, l'operato di un uomo è frutto indubbiamente del proprio lavoro, impegno, sacrificio e dedizione; tuttavia, l'ambiente in cui egli vive e lavora è di fondamentale importanza per poter sfruttare al meglio le sue potenzialità. Per questo motivo il traguardo che ho raggiunto lo devo a coloro che mi sono stati più vicini. Ringrazio mia madre Adriana e mio padre Rafih per avermi continuamente incoraggiato. Ringrazio mia moglie Gilda e le mie due figlie Silvia e Flavia per aver sopportato difficili momenti di tensione e sacrificio. Infine, ringrazio il mio docente guida Prof. Mauro Pasquali per avermi aiutato ed insegnato a crescere professionalmente.

Bibliografija

1. J. Goldemberg, "Ethanol for a Sustainable Energy Future", *Science* **315**, 808 (2007).
2. P. C. Jain, "Greenhouse Effect and Climate Change: Scientific Basis and Overview", *Renewable Energy* **3**, 403 (2009).
3. T. Rehl, R. Friedrich, "Modelling Long-Term Oil Price and Extraction with a Hubbert Approach: the LOPEX Model", *Energy Policy* **34**, 2413 (2006).
4. K. Kaygusuz, "Biomass as a Renewable Energy Source for Sustainable Fuels", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* **31**, 535 (2009).
5. P. Mckendry, "Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass", *Bioresource Technology* **83**, 37 (2002).
6. B. M. Jenkins, L. L. Baxter, T. R. Miles, "Combustion Properties of Biomass", *Fuel Processing Technology* **54**, 17 (1998).
7. G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering", *Cheminform* **37**, No (2006).
8. A. Corma, S. Iborra, A. Vely, "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals", *Cheminform* **38**, No (2007).
9. P. Mckendry, "Energy Production from Biomass (Part 2): Conversion Technologies", *Bioresource Technology* **83**, 47 (2002).
10. M. Balat, H. Balat, "Biogas as a Renewable Energy Source Review", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* **31**, 1280 (2009).
11. M. Ošljaj, B. Muršec, "Biogas as a Renewable Energy Source", *Tehnicki Vjesnik* **17**, 109 (2010).
12. V. Nallathambi Gunaseelan, "Anaerobic Digestion Of Biomass For Methane Production: A Review", *Biomass and Bioenergy* **13**, 83 (1997).
13. D. Hinrichs, "Cogeneration", *Encyclopedia of Energy*, pp. 581-594 (2004).
14. J. M. Andújar, F. Segura, "Fuel Cells: History and Updating. a Walk Along Two Centuries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 2309 (2009).
15. A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, "Fuel Cells, an Alternative to Standard Sources of Energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6**, 295 (2002).
16. N. Brandon, "Fuel Cells", *Encyclopedia of Energy*, pp. 749-758 (2004).

17. P. Kurzweil, "History - Fuel Cells", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 579-595 (2009).
18. M. Winter, R. J. Brodd, "What Are Batteries, Fuel Cells, And Supercapacitors?", *Chemical Reviews* **104**, 4245 (2004).
19. G. Mulder, "Fuel Cells - Alkaline Fuel Cells - Overview", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 321-328 (2009).
20. J. St-Pierre, "Fuel Cells - Proton-Exchange Membrane Fuel Cells - Overview Performance and Operational Conditions", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 901-911 (2009).
21. A. J. Appleby, "Fuel Cells - Phosphoric Acid Fuel Cells - Overview", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 533-547 (2009).
22. A. L. Dicks, "Fuel Cells - Molten Carbonate Fuel Cells - Overview", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 446-453 (2009).
23. X. D. Zhou, S. C. Singhal, "Fuel Cells - Solid Oxide Fuel Cells: Overview", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 1-16 (2009)
24. T. S. Zhao, Z. X. Liang, J. B. Xu, "Fuel Cells - Direct Alcohol Fuel Cells - Overview", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 362-369 (2009).
25. T. S. Zhao, C. Xu, "Fuel Cells - Direct Alcohol Fuel Cells - Direct Methanol Fuel Cell: Overview Performance and Operational Conditions", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 381-389 (2009).
26. H. C. Maru, L. Paetsch, A. Pigeaud, "Review of Molten Carbonate Fuel Cell Matrix Technology", *Proceedings - The Electrochemical Society* **84-13**, 20 (1984).
27. R. J. Petri, T. G. Benjamin, "Molten Carbonate Fuel Cell Component Design Requirements", pp. 1156-1162 (1986).
28. J. Mitteldorf, G. Wilemski, "Film Thickness and Distribution of Electrolyte in Porous Fuel Cell Components", *Journal of the Electrochemical Society* **131**, 1784 (1984).
29. R. H. Arendt, Thermodynamics Of Electrolyte Distribution In Molten Carbonate Fuel Cells. *Journal Of The Electrochemical Society* **129**, 942 (1982).
30. H. C. Maru, A. Pigeaud, R. Chamberlin, G. Wilemski. (1986), Vol. 86-12, Pp. 398-422.
31. H. R. Kunz, Transport Of Electrolyte In Molten Carbonate Fuel Cells. *Journal Of The Electrochemical Society* **134**, 105 (1987).
32. A. Appleby, Advanced Fuel Cells And Their Future Market. *Annual Review Of Energy* **13**, 267 (1988).

33. W. M. Vogel, L. J. Bregoli, H. R. Kunz, S. W. Smith, "Stability of NiO Cathodes In Molten Carbonate Fuel Cells", *Proceedings - The Electrochemical Society* **84-13**, 443 (1984).
34. C. E. Baumgartner, V. J. Decarlo, P. G. Glugla, J. J. Grimaldi, "Molten Carbonate Fuel Cell Electrolyte Structure Fabrication Using Electrophoretic Deposition", *Journal of the Electrochemical Society* **132**, 57 (1985).
35. A. Pigeaud, A. Skok, P. Patel, H. Maru, "Coating Applications for the Molten Carbonate Fuel Cell", *Thin Solid Films* **83**, 449 (1981).
36. R. Donado, L. Marianowski, H. Maru, J. Selman, "Corrosion of the Wet Seal Area in Molten Carbonate Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society* **131**, 2541 (1984).
37. R. A. Donado, L. G. Marianowski, H. C. Maru, J. R. Selman, "Corrosion of the Wet-Seal Area in Molten Carbonate Fuel Cells", *Journal of The Electrochemical Society* **131**, 2535 (1984).
38. R. B. Swaroop, J. W. Sim, K. Kinoshita, "Corrosion Protection of Molten Carbonate Fuel Cell Gas Seals", *Journal of The Electrochemical Society* **125**, 1799 (1978).
39. A. Demirbas, "Biofuels Securing the Planet's Future Energy Needs", *Energy Conversion and Management* **50**, 2239 (2009).
40. A. Demirbas, "Biofuels Sources, Biofuel Policy, Biofuel Economy and Global Biofuel Projections", *Energy Conversion and Management* **49**, 2106 (2008).
41. A. Bauen, "Future Energy Sources and Systems-Acting on Climate Change and Energy Security", *Journal of Power Sources* **157**, 893 (2006).
42. V. M. Thomas, D. G. Choi, D. Luo, A. Okwo, J. H. Wang, "Relation of Biofuel to Bioelectricity and Agriculture: Food Security, Fuel Security, and Reducing Greenhouse Emissions", *Chemical Engineering Research and Design* **87**, 1140 (2009).
43. J. C. Escobar E. S. Lora, O. J. Venturini, E. E. Yáñez, E. F. Castillo, O. Almazan, "Biofuels: Environment, Technology and Food Security", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 1275.
44. B. A. Peppley, "Biomass for Fuel Cells: a Technical and Economic Assessment", *International Journal of Green Energy* **3**, 201 (2006).
45. J. Xuan, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, M. Ni, "A Review of Biomass-Derived Fuel Processors for Fuel Cell Systems", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 1301.
46. M. Duerr, S. Gair, A. Cruden, J. McDonald, "Hydrogen and Electrical Energy from Organic Waste Treatment", *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 705 (2007).
47. T. Kivisaari, P. Björnbom, C. Sylwan, "Studies of Biomass Fuelled MCFC Systems", *Journal of Power Sources* **104**, 115 (2002).

48. J. G. Lee *Et Al.*, "Biogas purifying for application of MCFC", *ECS Transactions*, Vol. 5, pp. 733-738 (2007)
49. R. Ciccoli, V. Cigolotti, R. Lo Presti, E. Massi, S. J. McPhail, G. Monteleone, A. Moreno, V. Naticchioni, C. Paoletti, E. Simonetti, F. Zaza, "Molten Carbonate Fuel Cells Fed With Biogas: Combating H₂S", *Waste Management* 30, 1018 (2010).
50. M. Kawase, Y. Mugikura, T. Watanabe, "The Effects of H₂S on Electrolyte Distribution and Cell Performance in the Molten Carbonate Fuel Cell", *Journal of the Electrochemical Society* **147**, 1240 (2000).
51. Y. Chen, J. J. Cheng, K. S. Creamer, "Inhibition of Anaerobic Digestion Process: a Review", *Bioresource Technology* **99**, 4044 (2008).
52. S. Hernández *Et Al.*, "Desulfurization Processes for Fuel Cells Systems", *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 3209 (2008).
53. H. Devianto, S. P. Yoon, S. W. Nam, J. Han, T.-H. Lim, "The Effect of a Ceria Coating on the H₂S Tolerance of A Molten Carbonate Fuel Cell. *Journal of Power Sources* **159**, 1147 (2006).
54. F. Zaza, C. Paoletti, R. Lopresti, E. Simonetti, M. Pasquali, "Studies on Sulfur Poisoning and Development of Advanced Anodic Materials for Waste-To-Energy Fuel Cells Applications", *Journal of Power Sources* **195**, 4043 (2010).
55. A. F. Sammells, S. B. Nicholson, P. G. P. Ang, "Development of Sulfur-Tolerant Components for The Molten Carbonate Fuel Cell", *Journal of the Electrochemical Society* **127**, 350 (1980).
56. C. G. Lee, K. S. Ahn, H. C. Lim, J. M. Oh, "Effect of Carbon Monoxide Addition to the Anode of a Molten Carbonate Fuel Cell", *Journal of Power Sources* **125**, 166 (2004).
57. T. Watanabe *Et Al.*, "Applicability of Molten Carbonate Fuel Cells to Various Fuels", *Journal of Power Sources* **160**, 868 (2006).
58. I. Alstrup, J. R. Rostrup-Nielsen, S. Røen, "High Temperature Hydrogen Sulfide Chemisorption on Nickel Catalysts", *Applied Catalysis* **1**, 303 (1981).
59. V. S. Ramachandran, "Thermal Analysis", *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, pp. 127-173 (2001).
60. D. Louër, "Powder X-Ray Diffraction, Applications", *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pp. 2253-2262 (1999).
61. S. T. Misture, R. L. Snyder, "X-ray Diffraction", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 9799-9808 (2001).

62. C. Strelt, P. Wobrauschek, P. Kregsamer, "X-ray Fluorescence Spectroscopy, Applications", *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pp. 3000-3009.
63. O. C. Wells, "Scanning Electron Microscopy", *Encyclopedia Of Materials: Science and Technology*, pp. 8265-8269 (2001).
64. M. I. Szykowska, "Microscopy Techniques - Scanning Electron Microscopy", *Encyclopedia of Analytical Science*, pp. 134-143 (2005).
65. D. C. Joy, D. G. Howitt, "Scanning Electron Microscopy", *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pp. 457-467 (2001).
66. M. Novotny, "Gas Chromatography", *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pp. 455-472 (2001).
67. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy", *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pp. 703-715 (2001).
68. Z. B. Stoykov, D. E. Vladikova, "Measurement Methods - Electrochemical: Impedance Spectroscopy", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 632-642 (2009).
69. C.-G. Lee, H. Nakano, T. Nishina, I. Uchida, S. Kuroe, "Characterization of a 100 cm² Class Molten Carbonate Fuel Cell With Current Interruption", *Journal of the Electrochemical Society* **145**, 2747 (1998).
70. A. A. Ramadan, R. D. Gould, A. Ashour, "On the Van Der Pauw Method of Resistivity Measurements", *Thin Solid Films* **239**, 272 (1994).
71. T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nyström, J. Pettersen, R. Bergman, "Experimental Design and Optimization", *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems* **42**, 3 (1998).
72. P. R. Rudolf, "Techniques for ab-Initio Structure Determination from X-Ray Powder Diffraction Data", *Materials Chemistry and Physics* **35**, 267 (1993).
73. V. Meille, "Review on Methods to Deposit Catalysts on Structured Surfaces", *Applied Catalysis A: General* **315**, 1 (2006).
74. L. L. Hench, J. K. West, "The Sol-Gel Process", *Chemical Reviews* **90**, 33 (1990).
75. K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani, "Combustion Synthesis: an Update", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 507 (2002).
76. J. J. Moore, H. J. Feng, "Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters", *Progress in Materials Science* **39**, 243 (1995).
77. C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley, "Review of Sol-Gel Thin Film Formation", *Journal of Non-Crystalline Solids* **147-148**, 424 (1992).

78. M. Kakihana, M. Yoshimura, "Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **72**, 1427 (1999).
79. P. A. Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors", *Ceramic Bulletin* **68**, 1002 (1989).
80. M. P. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor", US Patent N° 3,330,697 (1967).
81. K. B. Yi, E. J. Podlaha, D. P. Harrison, "Ceria-Zirconia High-Temperature Desulfurization Sorbents", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 7086 (2005).
82. M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, "Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties", *Chemical Reviews* **104**, 4063 (2004).
83. F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, "Citrate-Nitrate Auto-Combustion Synthesis of Perovskite-Type Nanopowders: a Systematic Approach", *Journal of the European Ceramic Society* **29**, 439 (2009).
84. M. Epifani, E. Melissano, G. Pace, M. Schioppa, "Precursors for the Combustion Synthesis of Metal Oxides from the Sol-Gel Processing of Metal Complexes", *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 115 (2007).
85. N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, "Catalytic Dry Reforming of Methane Over High Surface Area Ceria", *Applied Catalysis B: Environmental* **60**, 107 (2005).
86. S. Yamamoto, M. Kakihana, S. Kato, "Polymer Complex Solution Route to the Low-Temperature Synthesis of Tetragonal $Zr_{0.88}Ce_{0.12}O_2$ with a Reduced Amount of Organic Substance", *Journal of Alloys and Compounds* **297**, 81 (2000).
87. A. S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M. Niederberger, "Synthesis and Characterization of Stable and Crystalline $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ Nanoparticle Sols", *Chemistry of Materials* **16**, 2599 (2004).
88. C. T. Nguyen, H. Buscail, R. Cuffe, C. Issartel, F. Riffard, S. Perrier, O. Poble, "The Effect of Cerium Oxide Argon-Annealed Coatings on the High Temperature Oxidation of A FeCrAl Alloy", *Applied Surface Science* **255**, 9480 (2009).
89. J. Padežnik Gomilšek, I. K. Škofic, N. Bukovec, A. Kodre, "X-Ray Absorption Study of CeO_2 and Ce/V Mixed Oxide Thin Films Obtained by Sol-Gel Deposition", *Thin Solid Films* **446**, 117 (2004).

90. A. Deptula, W. Lada, T. Olczak, D. Wawszczak, M. Brykala, F. Zaza, K. C. Goretta, "Novel Sol-Gel Synthesis of LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ Powders", *Advances in Science and Technology* **63**, 14 (2011).
91. A. Varez, E. Garcia-Gonzalez, J. Sanz, "Cation Miscibility in CeO_2 - ZrO_2 Oxides with Fluorite Structure. A Combined TEM, SAED and XRD Rietveld Analysis", *Journal of Materials Chemistry* **16**, 4249 (2006).
92. M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana, M. Yoshimura, "Structural Changes of ZrO_2 - CeO_2 Solid Solutions Around the Monoclinic-Tetragonal Phase Boundary", *Physical Review B* **51**, 8018 (1995).
93. W. Miśta, T. Rayment, J. Hanuza, L. Macalik, "Synthesis and Characterization of Metastable CeO_2 - ZrO_2 Solid Solution Obtained by Polymerized Complex Method", *Materials Science- Poland* **22**, 153 (2004).
94. T. Wakita, M. Yashima, "In Situ Observation of the Tetragonal-Cubic Phase Transition in the CeZrO_4 Solid Solution - A High-Temperature Neutron Diffraction Study", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **63**, 384 (2007).
95. D. Wang, Y. Guo, K. Liang, K. Tao, "Crystal Structure of Zirconia by Rietveld Refinement", *Science in China, Series A: Mathematics, Physics, Astronomy* **42**, 80 (1999).
96. A. Varez, E. Garcia-Gonzalez, J. Jolly, J. Sanz, "Structural Characterization of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) Samples Prepared at 1650 C by Solid State Reaction: A Combined TEM and XRD Study", *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 3677 (2007).