



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Preparazione e caratterizzazione di materiali compositi resistenti all'avvelenamento da H_2S da utilizzare come anodi per celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) alimentate con gas proveniente da biomassa

Silvia Licocchia



PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI COMPOSITI RESISTENTI
ALL'AVVELENAMENTO DA H₂S DA UTILIZZARE COME ANODI PER CELLE A COMBUSTIBILE A
CARBONATI FUSI (MCFC) ALIMENTATE CON GAS PROVENIENTE DA BIOMASSA

Silvia Licocchia, Università di Roma Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

L'attività è stata indirizzata allo sviluppo di protocolli di sintesi di polveri di $Ce_xZr_{1-x}O_2$ (CZX) e all'esame di possibili protocolli di deposizione delle stesse sui substrati anodici forniti da ENEA.

I protocolli di sintesi sono stati ottimizzati per adattarsi al metodo di deposizione ovvero "spray deposition" e "deep coating".

Spray deposition

Soluzioni solide cubiche con cristalliti nanometrici di $Ce_xZr_{1-x}O_2$ sono state sintetizzate mediante il metodo "nitrato/citrato/autocombustione" e di "coprecipitazione in presenza di tensioattivo".

Come riportato nel precedente rapporto tecnico, mediante il metodo "nitrato/citrato/autocombustione" è stato possibile ottenere polveri di CZO cubiche con cristalliti nanometrici. Le polveri erano costituite da aggregati con strutture porose e "coral-like".

La successiva deposizione è stata effettuata mediante la tecnica di filtrazione. Il coating era uniformemente distribuito sulla superficie e caratterizzato da una struttura non densa con cluster di agglomerati che riproducevano la morfologia della polvere di partenza. Di conseguenza era presente un marcato effetto "pore blocking" che poteva pregiudicare il funzionamento dell'anodo (Fig 1).

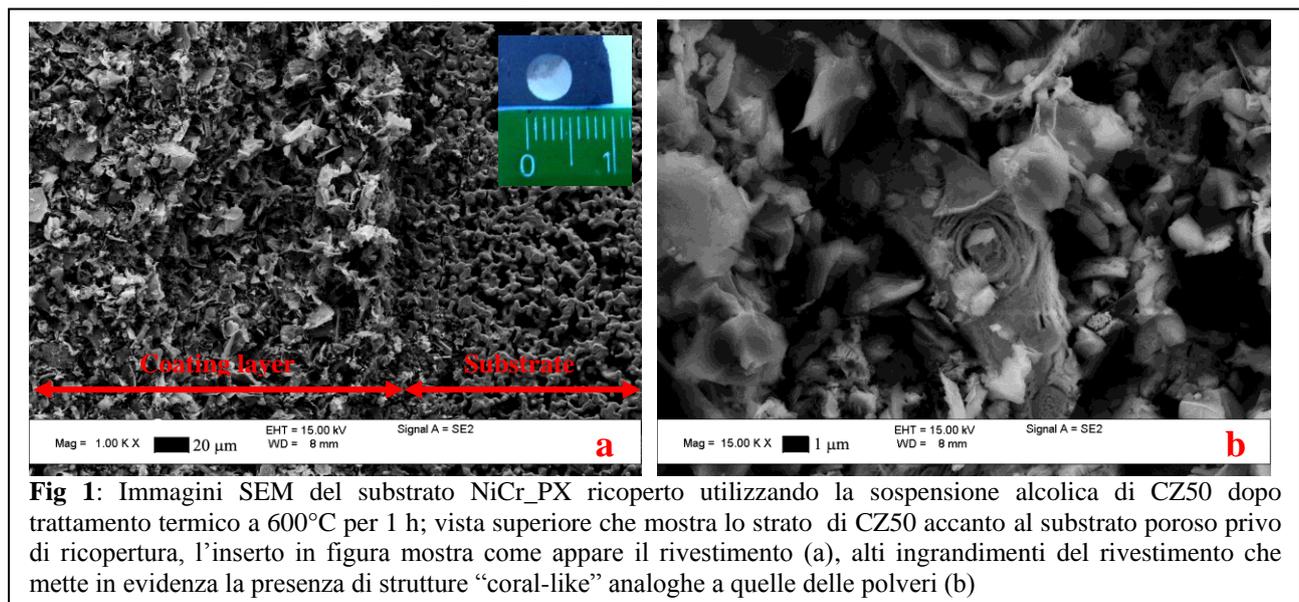


Fig 1: Immagini SEM del substrato NiCr_PX ricoperto utilizzando la sospensione alcolica di CZ50 dopo trattamento termico a 600°C per 1 h; vista superiore che mostra lo strato di CZ50 accanto al substrato poroso privo di ricopertura, l'inserto in figura mostra come appare il rivestimento (a), alti ingrandimenti del rivestimento che mette in evidenza la presenza di strutture "coral-like" analoghe a quelle delle polveri (b)

L'effetto "pore blocking" è stato attribuito alla morfologia della polvere di partenza ed al metodo di deposizione. Per tali motivi sono stati esaminati metodi alternativi di sintesi. È stato quindi sviluppato un protocollo di sintesi per coprecipitazione che ha permesso di ottenere polveri monodisperse e disgregate. Inoltre è stato adottato il metodo di deposizione "spray" che permette di depositare strati di ossido di spessore controllato.

- **Sintesi:** $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $ZrO(NO_3)_2$ idrato in rapporto stechiometrico sono stati disciolti in H_2O per formare una soluzione 0.75 M. Quindi è stato aggiunto il tensioattivo bromuro di cetiltrimetilammonio (CTAB) nel rapporto $[Ce]/[CTAB] = 0.8$. La temperatura è stata portata ad 85 °C ed a questo punto è stata rapidamente aggiunta trietilammina (TEA) fino a pH=10. Il precipitato è stato "invecchiato" per circa 24 ore, quindi lavato ripetutamente con H_2O ed etanolo, seccato in stufa a 120 °C e calcinato a 550 °C per 2 ore.
- **Ricopertura:** la deposizione spray è stata eseguita mediante un air brush alla pressione di 1.5 bar posizionato a circa 10 cm 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 H₂ a 600 °C per 1 h, ed infine raffreddato fino a temperatura ambiente in flusso di Argon per impedire l'ossidazione del substrato.

L'analisi XRD delle polveri mostrava la presenza della sola fase cubica di tipo fluorite con cristalliti

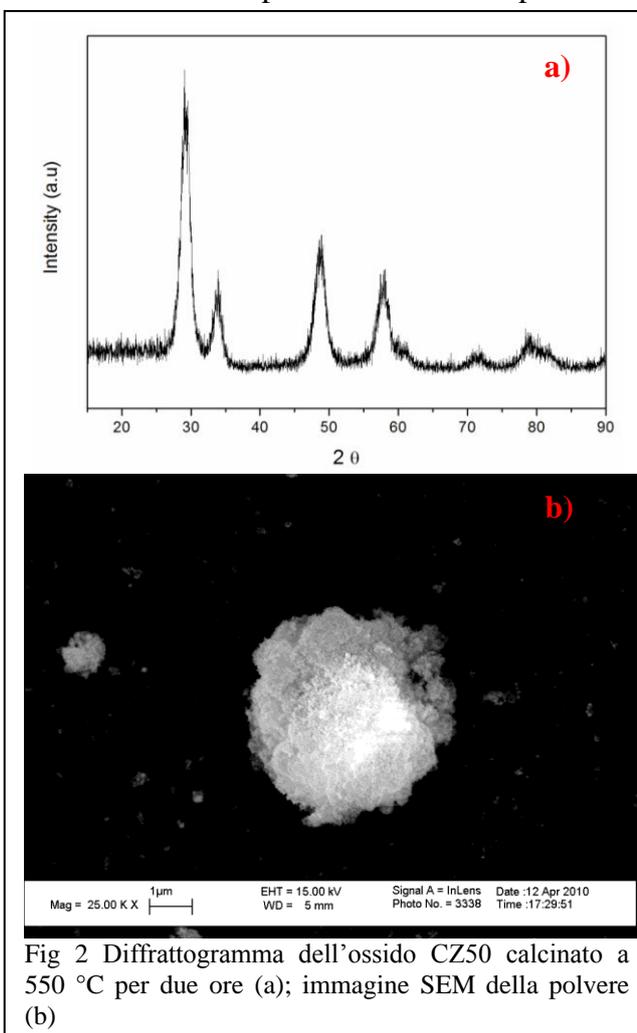


Fig 2 Diffratogramma dell'ossido CZ50 calcinato a 550 °C per due ore (a); immagine SEM della polvere (b)

di dimensioni nanometriche (Fig 2a). Come evidenziato dall'analisi morfologica SEM le particelle di ossido erano aggregate in cluster di dimensioni micrometriche (Fig 2b).

L'analisi morfologica di un tipico strato catalitico depositato mediante spray è riportato come immagine SEM in Fig 3 che evidenzia come sia stato possibile depositare strati omogenei di dimensioni micrometriche. E' tuttavia necessario evidenziare come la ricopertura sia presente essenzialmente sulla faccia esterna del substrato metallico non coinvolgendo la struttura porosa sottostante.

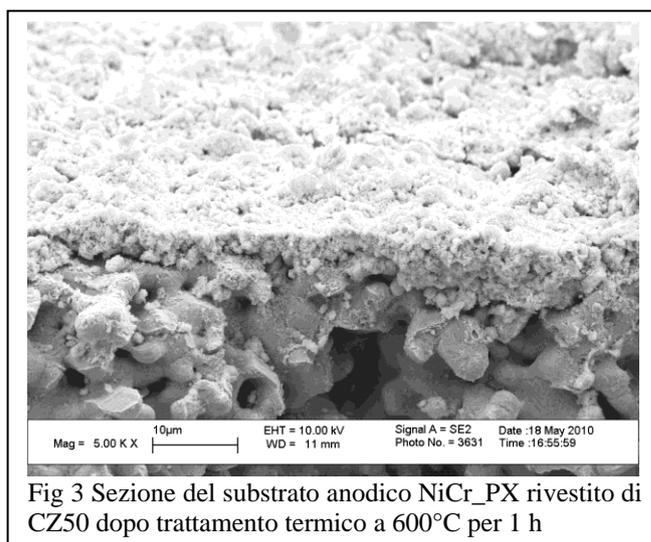


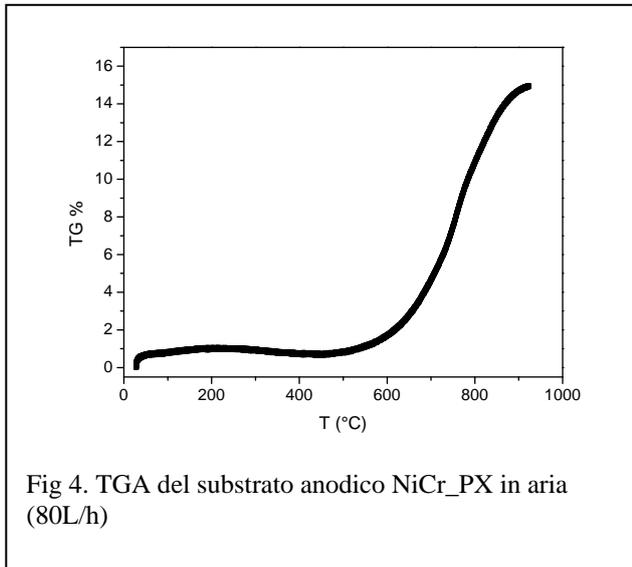
Fig 3 Sezione del substrato anodico NiCr_PX rivestito di CZ50 dopo trattamento termico a 600°C per 1 h

Deep coating

Per ottenere una ricopertura omogenea del substrato poroso è stato impiegato il metodo deep coating con precursori basati su sol o colloidali opportuni, preparati mediante i seguenti metodi:

- Preparazione di Ce_xZr_{1-x}O₂ colloidale^{ii, iii} (CZX coll):
Una soluzione acquosa 0.5 M di (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ e (CH₃CO₂)_xZr(OH)_y (x+y ~4) nel corretto rapporto stechiometrico è stata alcalinizzata per aggiunta di NH₃ al 30 vol % fino a pH>10. Il precipitato è stato quindi centrifugato e lavato ripetutamente con H₂O fino a pH neutro. Ce(OH)₄ e Zr(OH)₄ sono stati quindi peptizzati in un bagno ad ultrasuoni a 60 °C aggiungendo una soluzione H₂O-etanolo-HNO₃ preparata fissando il rapporto volumetrico H₂O:etanolo a 1:1, e con un contenuto di HNO₃ corrispondente al rapporto molare NO³⁻:(Ce⁴⁺ + Zr⁴⁺) di 1:1. La concentrazione di Ce⁴⁺ + Zr⁴⁺ era 0.25 M.
- Preparazione di Ce_xZr_{1-x}O₂ sol:
metodo 1^{iv} (CZX soll): Ce(NO₃)₃•6H₂O e ZrO(NO₃)₂ idrato in quantità stechiometriche sono stati sciolti in una soluzione etanolica di acido citrico. La concentrazione totale di ioni metallici era 1M ed il rapporto ioni metallici:CA =1:2.

metodo 2 (CZX sol2): Una soluzione 0.5M è stata preparata sciogliendo quantità stechiometriche di $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ e $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_x\text{Zr}(\text{OH})_y$ ($x+y \sim 4$) in etanolo. Acido acetico è stato aggiunto per evitare l'idrolisi dello zirconio.



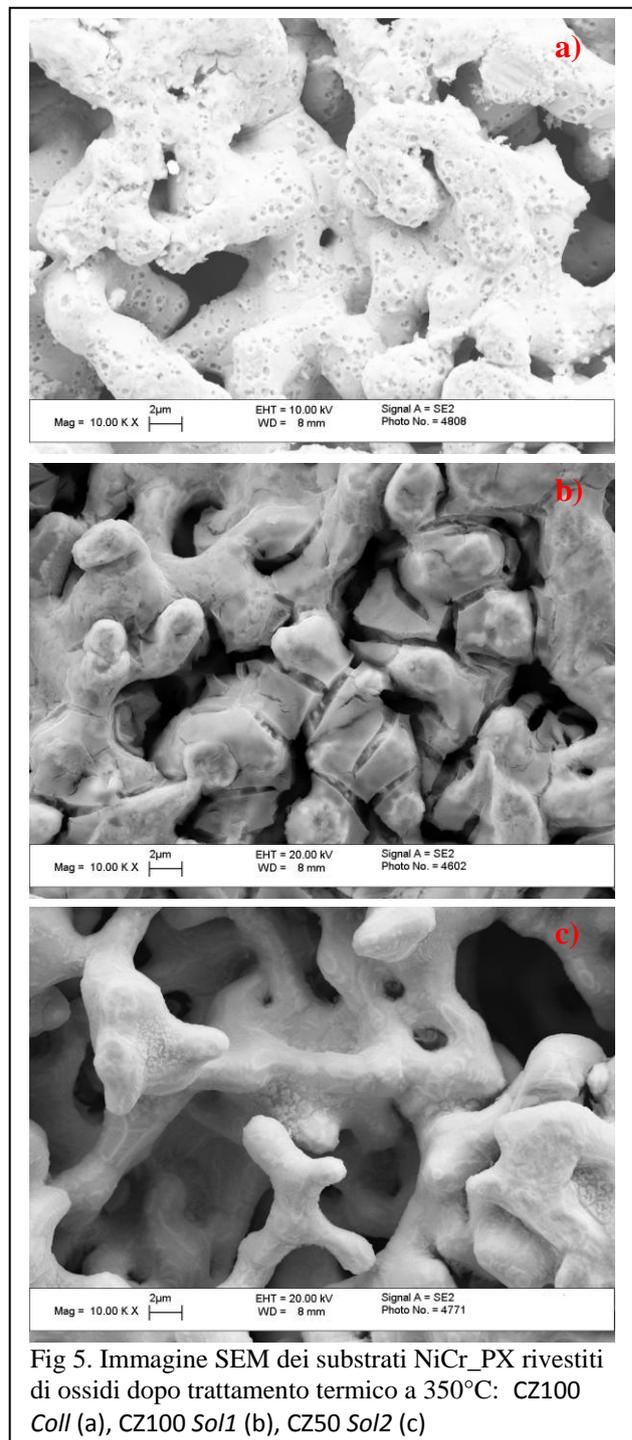
Si è scelto di impiegare sol o colloidi basati su precursori inorganici di Ce e Zr, rispetto a metodi sol-gel derivati da alcossidi, perchè questi ultimi hanno costi notevolmente superiori e richiedono inoltre accurato controllo dell'umidità dell'ambiente che comporterebbe ulteriori costi^v. Prima della deposizione mediante deep coating i substrati anodici sono stati lavati con acetone e seccati in stufa a 100 °C. I substrati così puliti sono stati immersi nelle soluzioni dei precursori per circa 3 min. Quindi sono stati asciugati a temperatura ambiente per circa 1 ora e seccati in stufa ad 80 °C per circa 2 ore, infine calcinati a 350 °C per 2 ore.

La temperatura di calcinazione è stata scelta in modo da evitare l'ossidazione del substrato di Ni determinata mediante precedente analisi TGA del substrato in aria (Fig 4). Per entrambi i substrati l'ossidazione inizia a temperatura maggiore di 450 °C. Il trattamento di ossidazione è servito per consolidare il rivestimento catalitico. La lista dei campioni già consegnati ad ENEA è riportata nella tab 1.

La caratterizzazione SEM dei campioni (Fig 5) ha messo in luce una forte dipendenza della morfologia del rivestimento dal tipo di precursore impiegato nel processo di deep coating.

Con il metodo colloidale sono stati depositati strati di ossido poroso e ben distribuito sul substrato. I metodi sol erano caratterizzati da strati fratturati, tale fenomeno era particolarmente evidente sui campioni *sol 1* che presentavano il quantitativo di ossido maggiore.

Entrambi i metodi di preparazione (colloidale e sol) portano a campioni in cui la ricopertura è omogeneamente distribuita all'interno del substrato poroso. Il loading dello strato catalitico può essere modulato variando i parametri di preparazione delle sospensioni o mediante deposizioni



successive. La valutazione dei test elettrochimici potrà portare ad ulteriori ottimizzazioni dei protocolli di preparazione.

Tabella 1: Lista dei campioni consegnati ad ENEA

Substrates type	Sample ID	Initial Weight (g)	Final Weight (g)	Weight Coating (g)	CZ wt%
NiCr_PX	CZ100 Sol1	2,959	3,023	0,063	2,1
NiCr_RX	CZ100 Sol1	2,836	2,909	0,072	2,5
NiCr_PX	CZ100 Coll	2,858	2,872	0,014	0,5
NiCr_RX	CZ100 Coll	2,764	2,777	0,013	0,5
NiCr_PX	CZ50 Sol2	2,981	3,006	0,025	0,8
NiCr_RX	CZ50 Sol2	2,865	2,894	0,028	1,0

ⁱ N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Applied Catalysis B: Environmental 60 (2005) 107–116

ⁱⁱ C.T. Nguyen, H. Buscail, R. Cuff, C. Issartel, F. Riffard, S. Perrier, O. Poble, Applied Surface Science 255 (2009) 9480–9486

ⁱⁱⁱ A. S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M. Niederberger, Chem. Mater. 16 (2004) 2599-2604

^{iv} J. P. Gomilšek, I. K. Škoficb, N. Bukovec, A. Kodre, Thin Solid Films 446 (2004) 117–123

^v R. L. Nelson, J. D. F. Ramsay, J. L. Woodhead, J. A. Cairns, J. A. A. Crossley, Thin Solid Films 81 (1981) 329-337