



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Accordo di collaborazione ENEA – FN SpA per un'attività di ricerca  
dal titolo "Sviluppo di processi a basso costo per la produzione di  
matrici ed elettrodi per celle a combustibile a carbonati fusi"  
Rapporto tecnico – scientifico relativo alle attività svolte da FN SpA  
(aprile 2009 – settembre 2010)

*C. Amelio, G. Diaz, E. Ferrari, E. Ghisolfi, L. Mannarino, S. Baccaro*



**FN S.p.A.**  
**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

ACCORDO DI COLLABORAZIONE ENEA – FN SPA PER UN'ATTIVITÀ DI RICERCA DAL TITOLO  
"SVILUPPO DI PROCESSI A BASSO COSTO PER LA PRODUZIONE DI MATRICI ED ELETTRODI  
PER CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI"  
RAPPORTO TECNICO – SCIENTIFICO RELATIVO ALLE ATTIVITÀ SVOLTE DA FN SPA (APRILE  
2009 – SETTEMBRE 2010)

C. Amelio (FN SpA), G. Diaz (FN SpA), E. Ferrari (FN SpA), E. Ghisolfi (FN SpA), L. Mannarino  
(FN SpA), S. Baccaro (ENEA e ADL FN SpA)

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

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	UNITÀ ORGANIZZATIVA	SOTTOCOMMESSA / CENTRO	TIPO	N° PROGRESSIVO
	<b>LAM</b>	<b>120430</b>	<b>R</b>	<b>322</b>

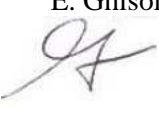
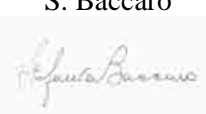
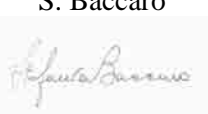
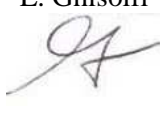
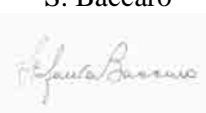
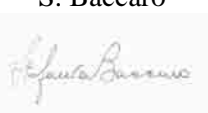
CLASSE DI PROGETTAZIONE	CLASSE DI RISERVATEZZA	CAT. DI ARCHIVIAZIONE	UNITÀ DI PREPARAZIONE	PAG. : 1
RC	III	CII	LAM/LAB	DI : 94

**Accordo di Programma MSE – ENEA**  
**Tema di ricerca 5.2.5.11 “Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative anche con l’utilizzo di biogas e biomasse”**

**TITOLO : Accordo di collaborazione ENEA – FN SpA per un’attività di ricerca dal titolo “Sviluppo di processi a basso costo per la produzione di matrici ed elettrodi per celle a combustibile a carbonati fusi”**

**Rapporto tecnico – scientifico relativo alle attività svolte (aprile 2009 – settembre 2010)**

<b>Lista di distribuzione interna</b>  CDA Dr.ssa Baccaro LAB Dr.ssa Amelio Archivio FN	<b>Lista di distribuzione esterna</b>  MSE ENEA TER Ing. A. Moreno ENEA TER Ing. F. Di Mario Sito web
---	--

REV.	DESCRIZIONE	REDAZIONE			APPROVAZIONE			AUTORIZZAZIONE		
<input type="checkbox"/>										
<input type="checkbox"/>										
<input checked="" type="checkbox"/>		15	10	10	19	10	10	19	10	10
		E. Ghisolfi 			S. Baccaro 			S. Baccaro 		
<input checked="" type="checkbox"/>	EMISSIONE	10	09	10	15	09	10	15	09	10
		E. Ghisolfi 			S. Baccaro 			S. Baccaro 		



**Accordo di Programma MSE – ENEA**

**Tema di ricerca 5.2.5.11 “Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative anche con l’utilizzo di biogas e biomasse”**

**Accordo di collaborazione ENEA – FN SpA per un’attività di ricerca dal titolo “Sviluppo di processi a basso costo per la produzione di matrici ed elettrodi per celle a combustibile a carbonati fusi”**

**Rapporto tecnico – scientifico relativo alle attività svolte (aprile 2009 – settembre 2010)**

**Indice**

1. Introduzione	pag. 3
2. Documenti applicabili	pag. 3
3. Descrizione attività	pag. 4
3.1 Linea A – Messa a punto del processo di formatura in plastico per la realizzazione di matrici per MCFC di dimensioni fino al m <sup>2</sup> e loro caratterizzazione, anche attraverso prove in cella	pag. 4
3.1.1 Attività previste	pag. 4
3.1.2 Attività svolte	pag. 4
3.2 Linea B – Studio del processo di formatura in plastico applicato alla realizzazione degli elettrodi, con valutazione delle criticità dello stesso	pag. 59
3.2.1 Attività previste	pag. 59
3.2.2 Attività svolte	pag. 59
3.3 Linea C –Studio e sviluppo, in scala laboratorio, del processo di fabbricazione di catodi in plastico; caratterizzazione dei componenti ottenuti	pag. 61
3.3.1 Attività previste	pag. 61
3.3.2 Attività svolte	pag. 61
3.4 Linea D - Studio e sviluppo, in scala laboratorio, del processo di fabbricazione di anodi in plastico; caratterizzazione dei componenti ottenuti	pag. 79
3.4.1 Attività previste	pag. 79
3.4.2 attività svolte	pag. 79
4. Conclusioni	pag. 92

**Allegati**

- All. 1 – TGA/DSC mescole per matrice
- All. 2 – Documentazione SEM/EDAX su campioni post-test (sottoallegati A, B, C, D, E)
- All. 3 – TGA/DSC su compound per catodo in flusso N<sub>2</sub> ed in atmosfera ossidante
- All. 4 – EDAX su catodi
- All. 5 – TGA/DSC su compound Ni5 catodo e su campioni verdi
- All. 6 – TGA/DSC su compound anodo50 e su campioni verdi
- All. 7 – EDAX per dispersione Cr su anodo verde
- All. 8 – EDAX per dispersione Cr su campioni sinterizzati



## **1. Introduzione**

Nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE-ENEA triennale, di cui al Decreto Ministeriale del 23.03.06 e s.m.i., e, più in particolare, relativamente al Tema di ricerca 5.2.5.11 "Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative anche con l'utilizzo di biogas e biomasse", FN ha stipulato con ENEA un Accordo di Collaborazione per una attività di ricerca dal titolo: "Sviluppo di processi a basso costo per la produzione di matrici ed elettrodi per celle a combustibile a carbonati fusi".

Il presente documento descrive le attività svolte in FN nell'ambito di questo Accordo di Collaborazione con ENEA da aprile 2009 a settembre 2010. Tali attività, pertinenti al II anno dell'Accordo di Programma, sono da considerarsi il proseguo, senza soluzione di continuità, di quelle relative al I anno dello stesso Accordo.

Nel capitolo 3 viene data descrizione delle attività previste e di quelle svolte. Maggiori dettagli sulle analisi e sperimentazioni condotte sono raccolte in diari di stazione e report di laboratorio, conservati in archivio di commessa presso i laboratori FN e disponibili per la consultazione qualora il Committente ne facesse richiesta.

## **2. Documenti applicabili**

- Accordo di Programma (D.M. 23.03.06 e s.m.i.)
- Piano Annuale di Realizzazione relativo alla seconda annualità
- Accordo di Collaborazione fra ENEA ed FN, sottoscritto in data 20 ottobre 2009
- Allegato Tecnico all'Accordo di Collaborazione fra ENEA ed FN
- Atto aggiuntivo all'Accordo di Collaborazione fra ENEA ed FN, stipulato in data 24 febbraio 2010
- Documento con indicazioni per la rendicontazione
- Documenti del Sistema di Gestione per la Qualità FN
- Procedure interne FN
- Normative applicabili



### 3. Descrizione attività svolte

#### 3.1 Linea A – Messa a punto del processo di formatura in plastico per la realizzazione di matrici per MCFC di dimensioni fino al m<sup>2</sup> e loro caratterizzazione, anche attraverso prove in cella

##### 3.1.1 Attività previste

*Sulla base della tecnologia di formatura in plastico sviluppata su piccola scala durante il 1° anno, questa linea prevedeva principalmente lo studio e la messa a punto del processo di produzione di matrici in  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> fino alle dimensioni del m<sup>2</sup>.*

##### 3.1.2 Attività svolte

#### **Linea A - Messa a punto del processo di formatura in plastico per la realizzazione di matrici per MCFC di dimensioni fino al m<sup>2</sup> e loro caratterizzazione, anche attraverso prove in cella**

Sulla base dei risultati ottenuti nella sperimentazione condotta nel primo anno dell'Accordo di Programma, sono stati approfonditi alcuni aspetti utili al trasferimento di scala, da quella di laboratorio alla pilota, del processo di formatura in plastico di matrici in Litio Alluminato in fase  $\gamma$  per celle a combustibile a carbonati fusi. Di seguito si riporta un riassunto delle sperimentazioni effettuate.

#### Ottimizzazione del compound a base Litio alluminato $\gamma$

Al fine di avere una migliore manipolabilità delle matrici da 0.25 mm di spessore, soprattutto nell'ottica della movimentazione di fogli da un metro quadro, sono state studiate e sperimentate ulteriori ottimizzazioni alla ricetta di compound denominata  $\gamma$  13; sono state apportate modifiche non solo alla ricetta in termini di tipologia di componenti e percentuali, ma anche alle modalità di additivazione degli ingredienti stessi. Sono state testate nove mescole fino ad arrivare a quella ritenuta più interessante dal punto di vista della manipolabilità, a parità di altre caratteristiche, la  $\gamma$  22. Tutti i lotti di compound ottenuti (dal  $\gamma$  14 al  $\gamma$  22) sono stati impiegati per realizzare campioni da sottoporre a caratterizzazione. In particolare, tutti i lotti sono stati analizzati dal punto di vista della TGA/DSC impiegando lo strumento acquisito durante la prima annualità del presente Accordo di Programma.

Con i lotti di compound di cui sopra, sono stati realizzati diversi campioni di matrice, anche sperimentando spessori diversi dal tradizionale 0.25 mm. I parametri di processo sono stati via via modificati in funzione delle caratteristiche reologiche delle diverse mescole.

Tutti i campioni realizzati sono stati sottoposti a caratterizzazione in laboratorio, prestando particolare attenzione alle analisi termo-gravimetriche, porosimetriche e morfologiche, quest'ultime effettuate impiegando il microscopio elettronico a scansione.

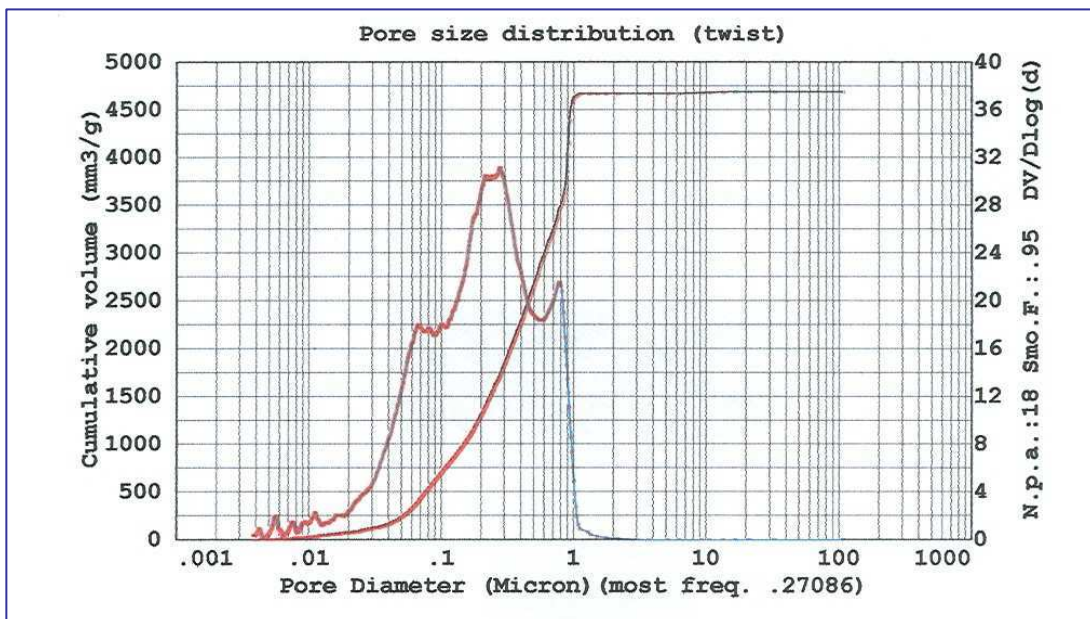
Ciascun campione è stato controllato dimensionalmente in laboratorio metrologico (Fig. 1) per determinarne le dimensioni e la densità geometrica al verde: la densità media ricavata è di 1.60 g/cm<sup>3</sup>. Si è visto, come, in funzione della tipologia di mescola adottata, anche la modalità di misura dello spessore dovesse essere valutata: con mescole tipo  $\gamma$  13 il materiale è più rigido e quindi può essere misurato con un micrometro senza essere deformato (soprattutto negli spessori più elevati), mentre con mescole più morbide tipo  $\gamma$  22 si è visto che era necessario impiegare un comparatore con tastatore puppitast.



**Fig. 1 – Controllo dello spessore**

Le analisi porosimetriche, effettuate con porosimetro a mercurio, su campioni decerati in forno in aria a 650°C con cicli ad hoc opportunamente studiati in funzione delle mescole, delle prove effettuate e delle analisi termo – gravimetriche, hanno, in generale, dato valori attorno al 55% per quanto riguarda la porosità aperta e dimensioni medie dei pori inferiori a 0.5  $\mu\text{m}$ .

In Fig. 2 si riporta un porogramma esemplificativo.



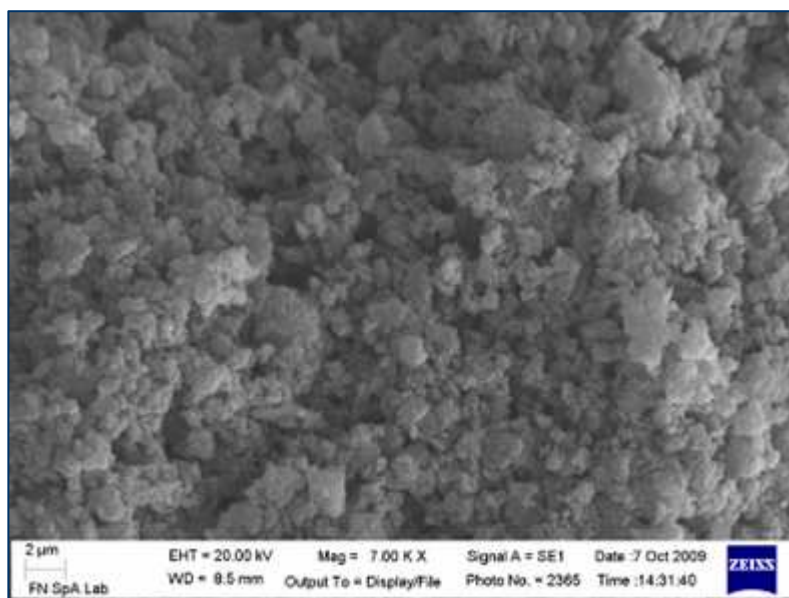
**Fig. 2 – Porogramma**

I campioni di matrice sono stati verificati dal punto di vista visivo al verde mediante passaggio alla lavagna luminosa. Non sono state evidenziate difettologie. Sono state seguite anche analisi EDAX per verificare la presenza di inquinanti: non si rilevano elementi estranei.

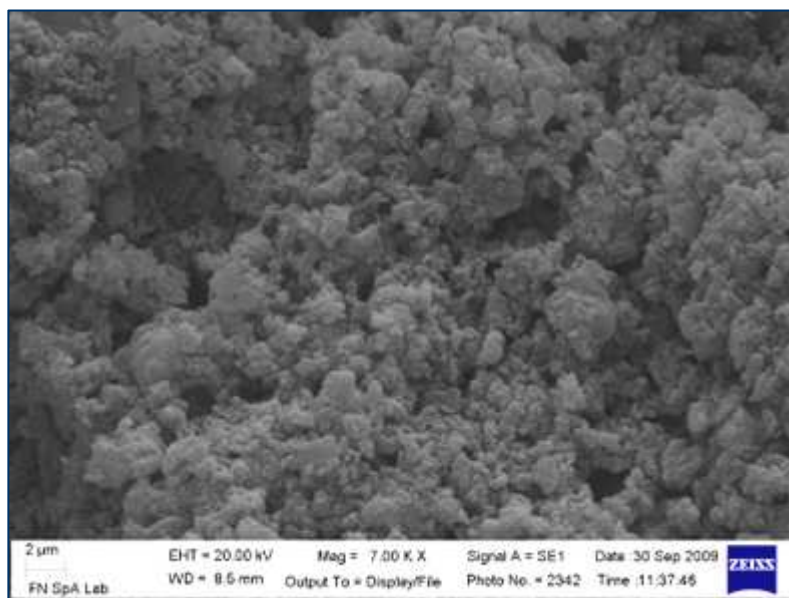
Rispetto ai campioni ottenuti per colatura su nastro, quelli ricavati con la formatura in plastica mostrano una consistenza maggiore dopo deceratura a parità di temperatura massima di ciclo. Poiché sono resistenti, possono essere posti in un supporto adeguato per venire osservati morfologicamente al microscopio elettronico a scansione sia in superficie (come di solito viene



fatto per i colati) sia in sezione. Sono state effettuate delle analisi anche su campioni di spessore diverso. Sono state messe a confronto anche sezioni di campioni da 0.25 mm dopo deceratura ottenute per frattura e per taglio (Fig. 7-8-9-10): nelle immagini riportate (a basso ed alto ingrandimento), non si notano differenze significative. Ciò implica che una operazione di taglio, necessaria per rifilare le lastre di dimensioni del metro quadro, non crea problemi di schiacciamento del provino e di chiusura di porosità residenti sul bordo del campione.

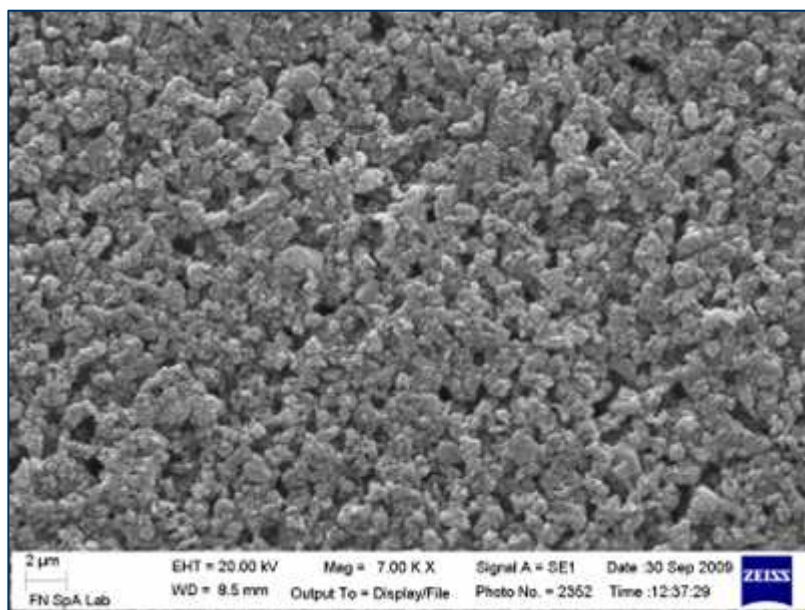


**Fig. 3 – Morfologia della sezione provino da 0.25 mm dopo deceratura**

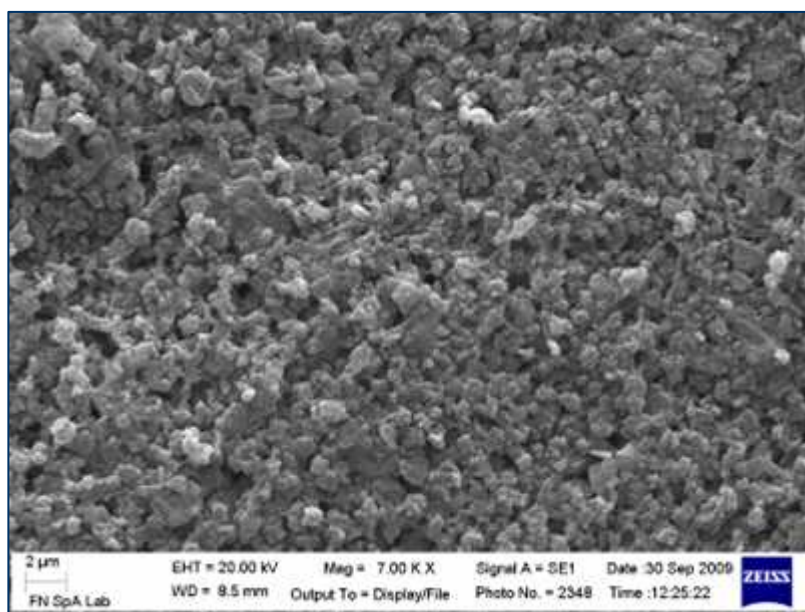


**Fig. 4 – Morfologia della sezione di un provino da 0.75 mm dopo deceratura**

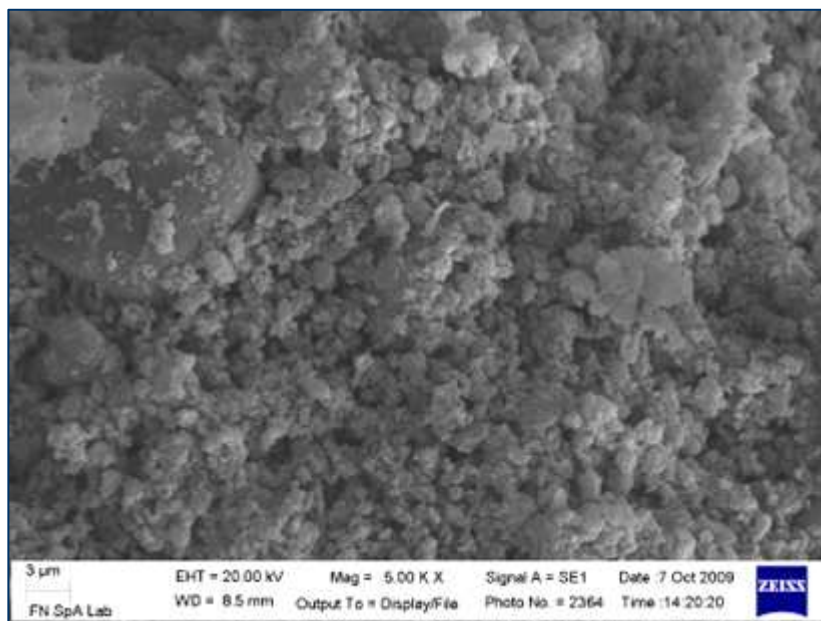




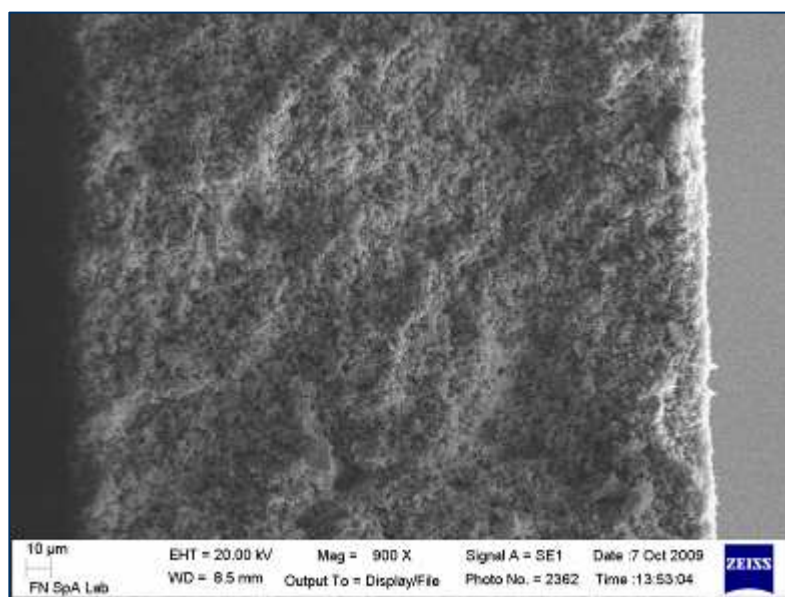
**Fig. 5 – Morfologia della superficie di un campione da 0.25 mm dopo deceleratura**



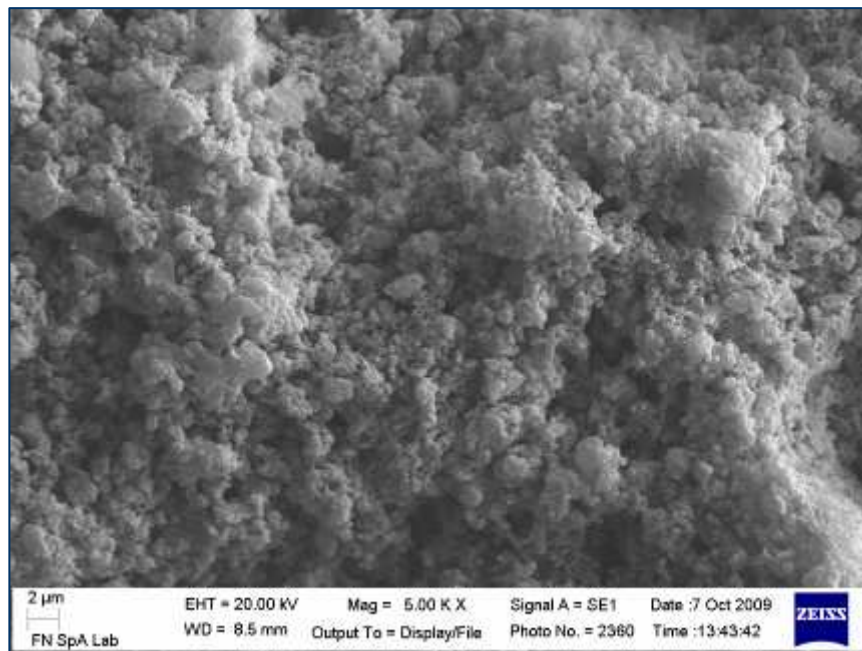
**Fig. 6 – Morfologia della superficie di un campione da 0.75 mm dopo deceleratura**



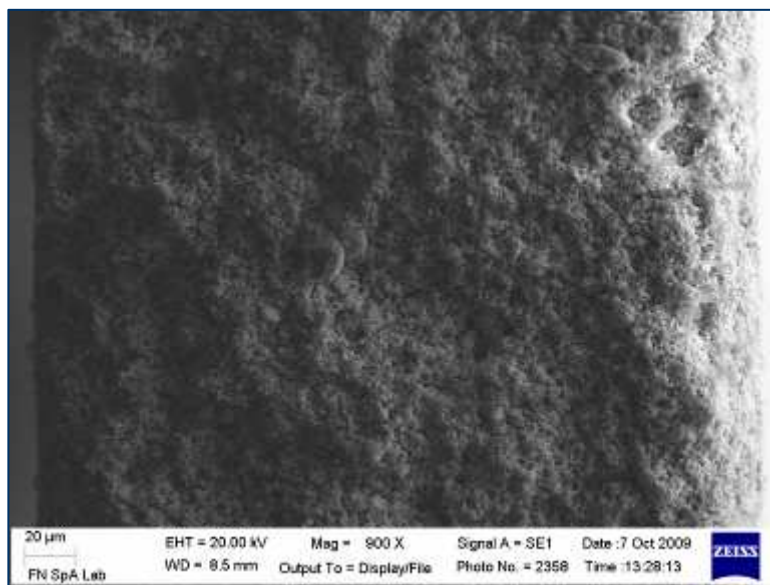
**Fig. 7 – Immagine a 5000 X della sezione di frattura di un provino da 0.25 mm dopo deceratura**



**Fig. 8 – Immagine a 900 X della sezione di frattura di un provino da 0.25 mm dopo deceratura**



**Fig. 9 – Immagine a 5000 X della sezione tagliata di un provino da 0.25 dopo deceratura**



**Fig. 10 – Immagine a 900 X della sezione tagliata di un provino da 0.25 dopo deceratura**



### Ottimizzazione linea di estrusione compound

Al fine di migliorare la compoundazione e raggiungere una maggiore produttività, sono state apportate alcune modifiche allo stesso impianto di compoundazione. In particolare:

- è stata realizzata interamente in officina FN una nuova testa di estrusione a tre fori (Fig. 11) (anziché 5 come quella precedente), che permette una migliore compressione del materiale ed una minore stagnazione dello stesso in zone morte.



**Fig. 11 – Particolare della testa di estrusione a tre fori**

- è stata realizzata, sempre interamente in officina FN, una nuova vaschetta, per contenere l'acqua necessaria a raffreddare gli "spaghetti" di plasto-ceramica: tale vasca (Fig. 12), di dimensione tripla della precedente, si è rivelata necessaria per incrementare il raffreddamento del materiale e quindi favorire il taglio degli spaghetti nella taglierina in linea con conseguente maggiore produttività.



**Fig. 12 – Vaschetta di raffreddamento**

- sono state effettuate modifiche alla stessa taglierina in linea intervenendo sia sulle lame sia sulla regolazione della fresa.



### Realizzazione lotti di compound atti all'estrusione su lastra

Al fine di ottenere il quantitativo di compound utile per poter effettuare prove di estrusione con l'impianto di estrusione su lastra sviluppato (si parla di alcuni quintali di compound), è stato necessario ripristinare la funzionalità del turbomiscelatore industriale Caccia (Fig. 13), avente capacità adeguata per la miscelazione di grossi quantitativi di materiale, e determinare i parametri di cambiamento di scala (passaggio dal turbo miscelatore Thyssen da laboratorio, impiegato per la preparazione delle mescole sin qui testate, al turbomiscelatore Caccia).



**Fig. 13 – Turbomiscelatore Caccia di taglia semi-industriale**

Per effettuare prove di estrusione su lastra significative (oltre che per poter riempire completamente la vite da 80 mm di diametro (e lunghezza pari a 2 m) ed avere quindi la spinta necessaria per produrre lastre di un metro di larghezza) si ha la necessità, come già affermato, di poter disporre di grossi quantitativi di compound; data la natura preziosa della polvere di Litio Alluminato in fase  $\gamma$  si è, quindi, deciso di realizzare, in parallelo al compound a base Litio alluminato (ordine dei 100 kg) un compound simulante (costituito dalla stessa percentuale di polimero, ma con talco come carica minerale) con il quale effettuare le prime prove per settare i parametri e verificare le eventuali modifiche da apportare alla linea stessa prima di inserire il prezioso Litio alluminato. Accanto al compound simulante e a quello a base di Litio alluminato, si è anche prodotto un compound di pulizia, realizzato ad hoc, in funzione delle specifiche esigenze dell'impianto.

Al fine di essiccare il compound realizzato (sia esso a base litio alluminato sia a base talco) per evitare problematiche durante la successiva estrusione su lastra, è stato impiegato un essiccatore acquisito alla fine del primo anno dell'Accordo di Programma; tale essiccatore è stato modificato in funzione delle esigenze specifiche (Fig.14).



**Fig. 14 – Essiccatore a sinistra, a destra particolare dell'interno con il compound ad essiccare**

### Implementazioni linea di estrusione su lastra e sperimentazione

Per quanto riguarda la linea di estrusione su lastra, sono state effettuate le seguenti implementazioni:

- è stato definitivamente individuato (sulla base di un'attenta ricerca tecnico-scientifica e di mercato) il sistema di gestione elettronica dell'estrusore Toscana (Fig. 15), delle zone di temperatura della testa piana e della calandra in sincrono;
- tale sistema è stato installato; sono stati effettuati tutti i cablaggi relativi; e ne è stato effettuato il collaudo funzionale.

Dal pannello è possibile gestire completamente la linea.

Le zone di termoregolazione sono 5 sull'estrusore, 1 nel colletto di collegamento tra estrusore e testa e 8 nella testa per lastra piana.

Le zone sono regolabili singolarmente e sono stati impostati allarmi di minima temperatura che impediscono l'avvio dei motori se le temperature non sono state raggiunte, evitando danni e problemi alle macchine. Per ogni zona di termoregolazione sul pannello sono visualizzati temperatura reale, potenza e assorbimento delle resistenze.

Nel colletto di collegamento inoltre sono stati inseriti due sensori di melt, che leggono temperatura e pressione.

Sono stati impostati allarmi di massima della pressione: se vengono superati si ha il blocco dei motori.

I tre motori controllabili sono estrusore, calandra e traino.

È possibile utilizzarli separatamente o una volta stabilite le velocità ottimali, abilitare il sincronismo, che permette di variare le tre velocità mantenendo costante il rapporto tra le tre.

Il software è dotato inoltre di accensione programmata settimanale e, collegandolo ad una stampante, permette la stampa di report contenenti i parametri delle lavorazioni effettuate.



**Fig. 15 – Estrusore Toscana corredato del sistema di gestione elettronica**



**Fig. 16 – Particolare della consolle a touch screen per la gestione del software di processo**

E' stato completato il circuito di raffreddamento della calandra (Fig. 17) e sono state apportate tutte quelle modifiche che si sono rivelate necessarie durante il proseguo della sperimentazione e che non potevano essere previste prima delle prime prove con il materiale. Inoltre sono state aggiunte le protezioni in policarbonato ed i pulsanti di arresto d'emergenza.



**Fig. 17 – Particolari dell'impianto idraulico di raffreddamento della calandra**

Sono state effettuate prove di funzionamento dell'impianto, impiegando sia polipropilene puro sia il compound simulante (Fig. 18).



**Fig. 18 – Prova con compound simulante**

Sulla base dei risultati di queste prove si è visto come fosse necessario intervenire ancora sul riscaldamento della testa di estrusione, che, data l'elevata carica del compound da estrudere, non permette di mantenere la temperatura necessaria ad una omogenea dispersione della massa fusa; si è reso, quindi, necessario l'inserimento di altre resistenze piane aggiuntive (da 2000 W l'una) per migliorare il mantenimento della temperatura soprattutto nelle zone esterne del labbro della testa da

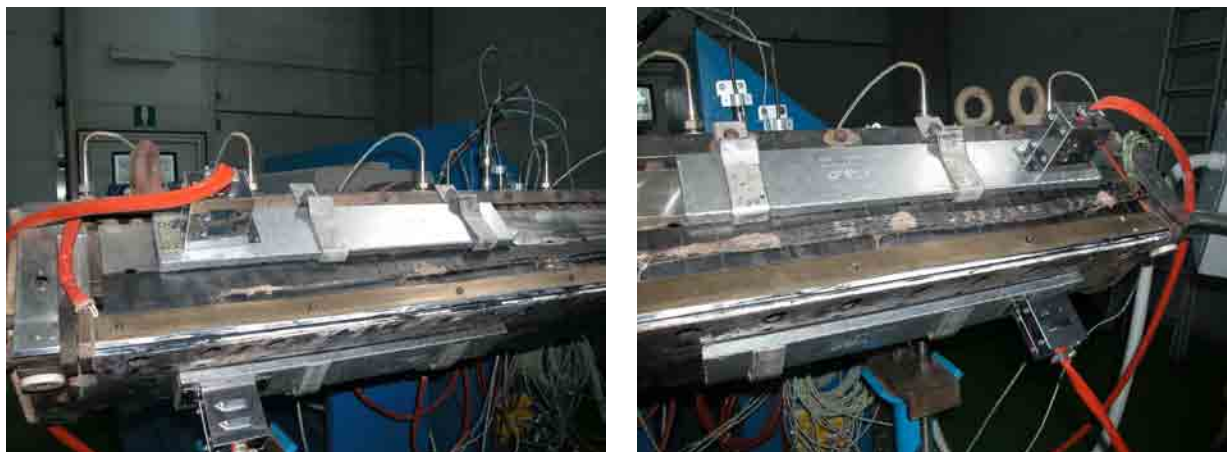




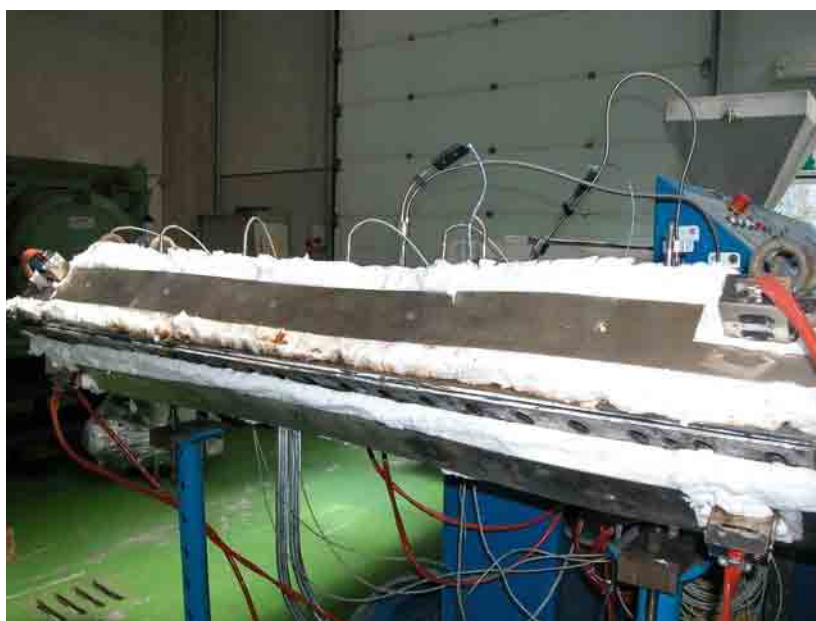
cui fuoriesce il materiale fuso (Fig. 19) e l'aggiunta di ulteriore coibente al fine di minimizzare la dispersione termica (Fig. 20).

Contestualmente al fissaggio meccanico, si è provveduto al cablaggio delle nuove resistenze, collegate in parallelo con quelle già esistenti previste per il labbro.

Le resistenze sono state collocate nelle zone laterali (due sopra e due sotto), zone che erano risultate le più "fredde" dal punto di vista della fuoriuscita del materiale caricato, mentre, nella parte centrale sia per la spinta data dalla vite sia perché vi è meno dispersione termica, si è preferito non inserire ulteriori resistenze.



**Fig. 19 – Posizionamento delle nuove resistenze aggiuntive sulla testa di estrusione piana**



**Fig. 20 – Inserimento ulteriore coibente sui labbri della testa piana**

Nel frattempo in cui erano in ordine le nuove resistenze, a seguito della decisione del CDA FN, l'impianto è stato smontato e trasferito nella sede ENEA di Saluggia. Allo scopo sono state elaborate e messe in opera procedure per il corretto smontaggio e riallestimento della linea nel locale 8a dell'edificio 3000, sito appunto a Saluggia.



Dopo aver trasferito e riallestito l'impianto, sono state effettuate le verifiche di funzionalità e sono continuate le prove.

E' stato controllato il profilo di temperatura sia prima che dopo l'inserimento delle nuove resistenze con e senza materiale. Si è riscontrato un buon accordo fra le temperature impostate e quelle effettive, misurate con un termometro a raggi infrarossi.

Sempre sulla base delle prove effettuate con il compound simulante a base talco, sono state effettuate altre modifiche al fine di potenziare al massimo la spinta della vite e la velocità dei rulli della calandra intervenendo, rispettivamente, sugli azionamenti del motore dell'estrusore e di quello della calandra.

Si è proceduto ad effettuare prove con polipropilene puro, sia per pulire la testa di estrusione da eventuali residui di compound a base talco impiegato per le prove precedenti, sia per verificare e impostare le nuove condizioni operative di velocità di estrusione, temperature delle singole zone e di spinta.

Le prove sono consistite, inizialmente, nella verifica della omogenea fuoriuscita del materiale fuso sulla lunghezza del labbro. Si è partiti con temperature relativamente basse (ordine dei 200 – 220 °C) e velocità della vite sui 70 rpm. Sono state effettuate anche delle regolazioni meccaniche durante l'estrusione al fine di chiudere in modo opportuno le diverse zone del labbro allo scopo di ottenere una migliore disposizione del fuso. Successivamente si sono aumentate le temperature e la velocità della vite raggiungendo il massimo possibile, ossia 200 rpm. Nelle immagini seguenti sono riportate alcune sequenze sperimentali.



**Fig. 21a**



**Fig. 21b**



**Fig. 21c**



**Fig. 21d**



Dalla sequenza di figure su riportate si può notare come il materiale passi da una condizione di uscita non molto omogenea (Fig. 21a) alla realizzazione di un nastro uniforme (Fig. 21b, c), via via che le temperature si omogeneizzano e come sia sensibile ad un repentino raffreddamento (passaggio dalla trasparenza all'opacità biancastra del foglio estruso) che ne congela la forma e lo spessore (Fig. 21d).

Verificate queste condizioni operative, si è progressivamente avvicinata la calandra, variato il numero di giri dei rulli e regolata la luce fra gli stessi per ottenere lo spessore del foglio. Come si può vedere nelle foto seguenti, si è partiti da una certa distanza calandra-testa di estrusione (Fig. 22a e 22b), per poi avvicinare i due oggetti il più possibile consentito in modo da limitare l'effetto di raffreddamento del materiale prima di arrivare sotto il primo rullo. In questa prova si è preferito far passare il materiale dal basso del secondo rullo verso l'alto. Sono stati modificati i parametri di velocità dei rulli e della vite di estrusione al fine di ottenere una migliore disposizione del foglio e quindi un suo allargamento.



**Fig. 21a**



**Fig. 21b**



**Fig. 21c**



**Fig. 21d**



Sono stati realizzati dei rotoli di fogli di polipropilene con spessori variabili da un massimo di 0.33 mm ad un minimo di 0.01 mm, con una larghezza del foglio di 540 mm.

Questa prova è stata molto utile, in quanto, insieme ai dati emersi da quelle precedenti con il compound caricato talco (prima della modifica della testa), sono state individuate ed impostate ulteriori modifiche da applicare ai parametri macchina per l'esecuzione della successiva prova con il compound caricato a base di Litio Alluminato. Si è visto come, in questo caso, sia necessario tenere un basso numero di giri della vite dell'estrusore ed aumentare le temperature, mentre la velocità dei rulli della calandra deve essere posta al massimo.

Pur avendo settato i parametri macchina con le prove precedenti, inserendo il compound a base di Litio alluminato, ci si è trovati di fronte a diverse problematiche. In primo luogo, malgrado le prove con il talco, è stato comunque necessario rivedere e modificare alcuni parametri, il cui settaggio non era possibile a priori, anche con un materiale molto simile (comportamento diverso soprattutto in termini di capacità di fusione e scambio termico). Contrariamente a quanto visto con la compoundazione, è stato necessario abbassare molto le temperature delle zone della vite e del labbro della testa piana rispetto a quelle impiegate per polipropilene puro e per il misto talco. La miscela a base di Litio alluminato si presentava, alle stesse temperature dei primi, molto più fluida e quindi vi era difficoltà nel portare il fuso dalla testa alla calandra. In secondo luogo, si è visto come il compound a base di Litio alluminato sia estremamente più sensibile all'umidità degli altri materiali impiegati: se non essiccato in modo opportuno e per diverse ore prima dell'estrusione crea in questa fase delle bolle d'aria che all'atto del passaggio sotto i rulli raffreddati della calandra portano alla formazione di forature tondeggianti molto grandi (Fig. 22).



**Fig. 22 a**



**Fig. 22 b**

**Prova di estrusione compound a base  $\gamma$  Litio alluminato non essiccato bene**

Visti questi risultati, si è proceduto essiccando meglio il compound precedentemente preparato (si ricorda che la capacità di questo estrusore è molto elevata e che quindi occorre avere a disposizione non meno di 50 kg di compound alla volta per effettuare prove significative). Sono state abbassate le temperature della zone dell'estrusore e verificate anche le condizioni di passaggio fra i rulli della calandra (sono state effettuate prove con rulli completamente raffreddati e prove con rulli più tiepidi). A differenza del materiale polimerico puro, infatti, il raffreddamento del compound caricato (e soprattutto di quello a base Litio alluminato) è molto diverso. La regolazione dei parametri di calandratura viene effettuata mentre l'estrusore è in funzione, in modo da non creare



formazione di zone morte, e quindi occorre avere un impianto versatile e veloce, che risponda bene alle variazioni imposte. Si è visto che, malgrado si tratti di un impianto totalmente sperimentale, ha risposto bene alle variazioni imposte.



**Fig. 23 – Estrusione compound essiccato bene**



**Fig. 24 – Prova di passaggio fra più rulli**



**Fig. 25 – Prova di passaggio fra due rulli**



**Fig. 26 – Uscita del materiale dal traino**

Con le condizioni sperimentate si è visto che è possibile ottenere delle lastre di larghezza 660 - 670 mm. Lo spessore dei campioni realizzati è stato di 0.45 mm. Impostando spessori più sottili si può ottenere un fattore di stiro maggiore e quindi una lastra più larga.

Data la particolare natura del materiale e la necessità di avere componenti privi di difettologie, al fine di non crearne a causa di una non corretta manipolazione, si è visto come sia importante inserire un rullo o un gruppo di rulli intermedi (rulliera) fra la calandra ed il traino in modo che possano sostenere la lastra ed evitare che si formino delle distorsioni nel passaggio dalla calandra al traino.



Cella 1	3 matrici da 0.25 mm
Cella 2	1 matrice da 0.75 mm
Cella 3	2 matrici da 0.38 mm
Cella 4	3 matrici da 0.25 mm
Cella 5	1 matrice da 0.75 mm
Cella 6	2 matrici da 0.38 mm
Cella 7	3 matrici da 0.25 mm
Cella 8	1 matrice da 0.75 mm
Cella 9	2 matrici da 0.38 mm
Cella 10	3 matrici da 0.25 mm

Il ciclo di condizionamento è sempre una fase fondamentale per il funzionamento dello stack. Per queste matrici innovative è stato stabilito un nuovo ciclo di condizionamento per procurare una volatilizzazione adeguata dei componenti e garantire una compressione meccanica omogenea del dispositivo assemblato, studiando gli effetti delle rampe di temperatura, portate e tipo dei gas ad ogni temperatura, così come le eventuali atmosfere generate a causa della sinterizzazione di questi componenti. Per l'impostazione del ciclo sono stati considerati i risultati dell'analisi TGA delle matrici in plastico e informazioni bibliografiche sulle principali condizioni (gas, rampa di temperatura, velocità di salita) per cicli di condizionamento di celle MCFC. Sulla base di queste considerazioni è stato impostato un ciclo che ha avuto una durata complessiva di 9 giorni. Il ciclo presentato in tabella 1 è composto da diverse rampe di salita di temperatura e fasi di stasi in modo da ottenere una perdita controllata dei materiali plastici ed altri leganti contenuti nelle matrici.

**Tabella 1. Ciclo termico testato**

Stato	Temperatura (°C)	dT/dt (°C/h)	Gas		Ore (h)
			Catodo	Anodo	
Rampa	T amb – 200	3.5	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	50
Stasi	200		N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	11
Rampa	200-300	4	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	24
Stasi	300		N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	20
Rampa	300-450	5	Aria*, N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	30
Stasi	450		N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	36
Rampa	450-520	3	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	24
Rampa	520-650	5,9	Aria CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	24
Operazione	650		Aria, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	
				<b>Totale</b>	<b>219</b>

Le impostazioni del programma di riscaldamento, del controllo di temperatura e dei gas impiegati durante questa fase sono realizzate mediante un programma costruito con il software National Instruments Labview 7.1 sviluppato appositamente per la cella MCFC.



Si è ritenuto necessario programmare una serie di modifiche al sistema per ottimizzare diverse condizioni per quanto riguarda la fluidodinamica dei gas, la raccolta dei dati e la precisione con cui sono prelevati i dati di corrente prodotta.

Per quanto riguarda la fluidodinamica dei gas le modifiche si sono centrate sulle reti metalliche che distribuiscono i gas all'interno della cella. Con l'aggiunta di fori sulla superficie della rete si spera di ridurre le zone morte e sfruttare al meglio l'area utile di reazione.

Secondo lo studio di fluidodinamica realizzato per il Dipartimento di Energetica del Politecnico di Torino le reti metalliche nella configurazione tradizionale possono causare una disomogeneità nella distribuzione della concentrazione dei gas sulla superficie attiva della cella, generando una concentrazione dei gas che viene a favorire principalmente le zone centrali degli elettrodi, motivo per il quale, in questa prova le reti sono state modificate con l'introduzione di altri canali che dovrebbero permettere ai gas di estendersi anche verso la zona periferica degli elettrodi, generando una distribuzione dei gas più uniforme.

Sono state eseguite altre modifiche con lo scopo di raccogliere dati più accurati. Sono stati acquisiti:

- un regolatore di portata Bronkhorst HI TEC per l'idrogeno con certificato ATEX II 3G EExn che permette di registrare i dati sistematicamente e regolare la portata anche in remoto
- un carico elettronico EA-EL 3160-60A capace di lavorare nell'intervallo di 0-160V/0-400W/0-60A, e con una risoluzione di 100 mV / 0.1 W / 10 mA .



**Fig. 26 - Regolatore di portata (a sinistra) e carico elettronico (a destra)**

Coerentemente col dispositivo modificato, sono stati progettati il circuito di carico elettronico e le modifiche al programma di gestione dei dati in ambiente Labview.

Le modifiche al sistema di gestione e raccolta dei dati hanno richiesto, nell'ambito del lavoro eseguito dal CESAL, interventi di programmazione in ambiente LabView.

Inoltre tramite programma è possibile regolare la portata d'idrogeno a distanza come era già previsto per altre grandezze. Bisogna notare che il nuovo circuito elettrico è parzialmente controllato in bassa tensione.

I componenti porosi, anodo e catodo, assemblati nello stack sono stati ottenuti tramite processo tradizionale (tape casting e sinterizzazione), con caratteristiche dimensionali e chimico fisiche tipiche dello stato dell'arte per le celle MCFC e più precisamente analoghe a quelle prese come riferimento da FN nel caso della propria ultima esperienza di fabbricazione. Tutti i componenti



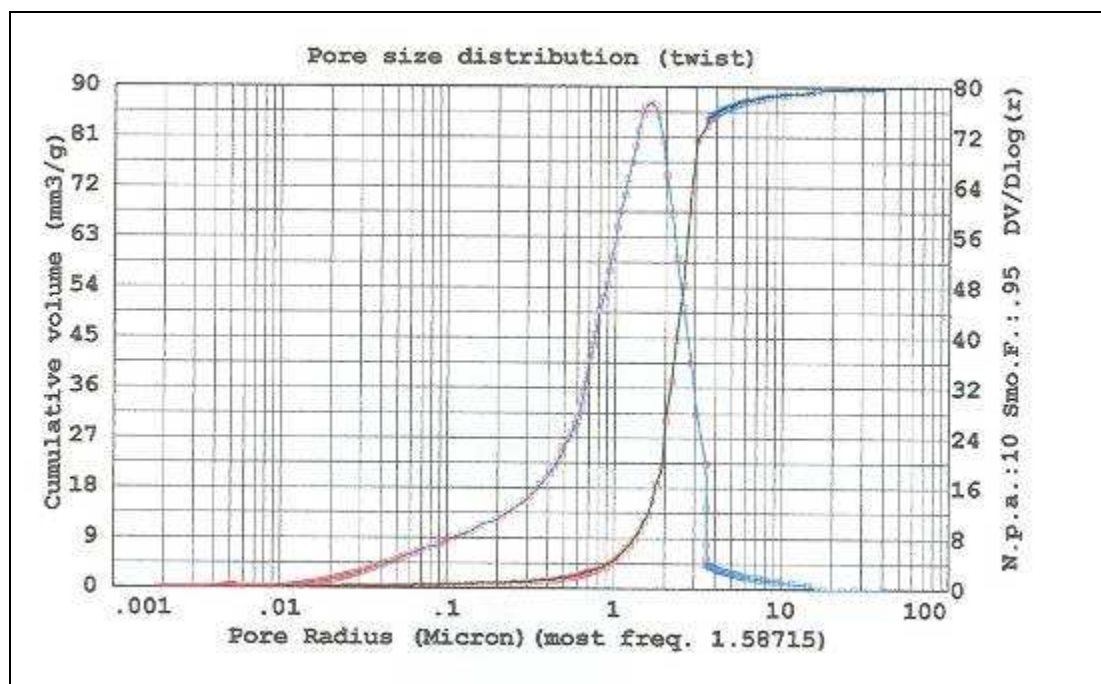
porosi dello stack sono stati realizzati in FN a partire dalle materie prime (polveri, leganti, solventi, ecc) consolidate, con le caratteristiche descritte in tabella 3.

Le matrici sono state ottenute tramite processo innovativo per estrusione di un compound plastoceramico, contenente alluminato di litio in fase gamma.

**Tabella 2. Descrizione componenti stack di 10 celle**

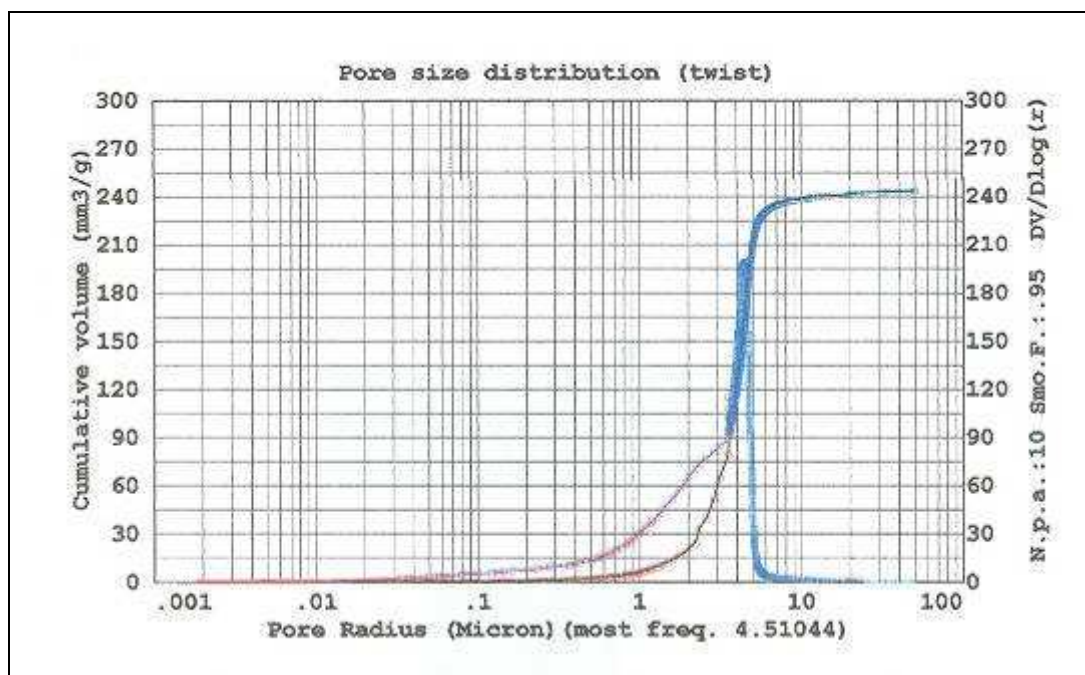
Componente	Materiale	Area (cm <sup>2</sup> )	Spessore (mm)	Porosità (%)	Diametro medio dei pori (µm)
Catodo	Nichel	70.88	0,50	70	~ 9,0
Anodo	Nichel - Cromo 5%	70.88	0,50	50	~ 4,5
Matrice	γ - LiAlO <sub>2</sub>	70.88	0,25 x 3 0,38 x 2 0,75 x 1	~ 50	≤ 0,5
Separatore	AISI 304	Interna = 70.88	0,75 / 1,00	-----	-----

Nelle figure 27 e 28 si osservano le analisi di distribuzione porometrica dei campioni di anodo e catodo usati in questo montaggio.



**Fig. 27 - Campione Anodo - Distribuzione dei Pori**





**Fig. 28 - Campione Catodo - Distribuzione dei Pori**

Si precisa che, per questa prova che è stata impostata prevalentemente per lo studio dei materiali e della loro resistenza alla corrosione nell'ambiente di reazione, si è scelto di caricare la cella con un quantitativo di Sali (miscela carbonati di litio e potassio) leggermente inferiore, del 10%, di quella utilizzata nelle prove precedenti durante le quali era apparso vistosamente un deterioramento accelerato degli elettrodi, con particolare riferimento ai catodi.

La variante, che in linea teorica poteva anche andare a scapito delle prestazioni energetiche di stack, è stata elaborata a seguito di una discussione con gli esperti dell'università di Genova (DCCI-Sezione di chimica inorganica e metallurgia) che ritengono molto utile provare i materiali di cella (con particolare riferimento a quelli metallici, anodo e catodo) in carenza di carbonati, in modo da poter analizzare dopo il test gli stessi materiali utilizzati in condizioni meno corrosive. Lo scopo finale infatti è quello di individuare con precisione le zone microstrutturali in corrispondenza delle quali effettivamente si innescano i fenomeni corrosivi.

Per quanto concerne le parti metalliche; i piatti e i materiali di supporto sono stati preventivamente lavati. I piatti collettori di corrente sono stati assemblati con materiale nuovo, sempre in acciaio, riducendo possibili resistenze al flusso di corrente.

Nella fase di montaggio sono stati scelti i gruppi di componenti (anodo, catodo e matrici) per ogni singola cella. Ogni cella è stata montata nella sequenza: catodo, matrice, anodo. Nella parte anodica di ogni cella le reti metalliche di supporto degli anodi sono state impregnate con una miscela di carbonati di litio e potassio a composizione eutettica. Conformemente allo schema di assemblaggio, sono stati collegati tutti gli elementi necessari per misurare la temperatura ed il voltaggio prodotto da ogni singola cella. In Fig. 29 vengono mostrate alcune immagini della fase di montaggio.

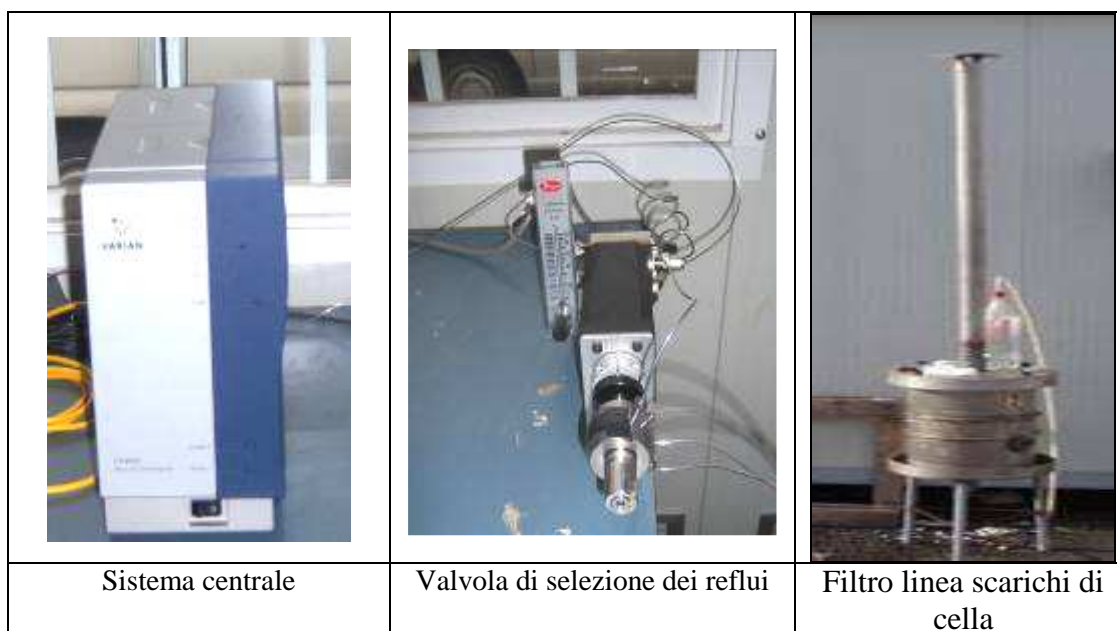


**Fig. 29 - Stack in fase di montaggio**



È stato messo a punto il sistema per il prelievo dei gas, in uscita dagli scarichi anodici e catodici dello stack, che permette di discriminare, oltre ai gas di processo dello stack in fase di funzionamento, i gas generati dalla fase di condizionamento delle matrici “verdi”.

Il dispositivo è stato collegato col sistema microGC VARIAN (controllato mediante software Galaxie) tramite una valvola di prelievo a 8 vie e poi configurato in maniera da analizzare (in modalità discontinua) i due scarichi di cella. Per entrambi gli scarichi, raffreddati e filtrati con un'apposita trappola per i liquidi in gocce, lo strumento è capace di analizzare la composizione tramite due colonne di separazione studiate appositamente per l'uso: colonna Poraplot (PPQ) per il riconoscimento di idrocarburi leggeri (C1-C4) e anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), e colonna Molsieve a setacci molecolari (MS5) per il riconoscimento dei gas inerti, dell'idrogeno (H<sub>2</sub>) e del monossido di carbonio (CO).



**Fig. 30 - Dispositivo di analisi dei gas**

Per l'abbattimento delle emissioni, dagli scarichi anodici e catodici è stato fatto un collegamento a “T”, con estensione allo scarico esterno dello stack, collegati ad una batteria di carboni attivi, come si osserva in figura.

Lo strumento, micro GC CP 4900 Varian, utilizza l'argon come gas carrier, ed è stato calibrato con miscele appositamente prodotte dalla ditta fornitrice di gas tecnici SIAD per determinare la composizione in H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, n-CH<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, i-CH<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> principalmente.

I comparti anodici e catodici sono stati alimentati esclusivamente con flusso d'azoto fino ai 350 °C, per evitare la possibile formazione di miscele infiammabili generate dalla decomposizione della matrice con aria (utilizzato in eccesso per bruciare completamente il materiale organico delle matrici). L'alimentazione con una bassa percentuale d'aria (inferiore al 30 %) è stata scelta solo nello step tra i 350 – 420 °C.

I punti di monitoraggio durante la fase di condizionamento sono principalmente 3:

- il primo (PM-1) corrispondente all'intervallo di temperatura 150-200 °C
- il secondo (PM-2) corrispondente all'intervallo di temperatura 200-250 °C,
- un terzo (PM-3) a 300 °C.



La campagna di monitoraggio ha permesso di rilevare che i gas prodotti nell'intervallo da temperatura ambiente ai 450 °C sono principalmente etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), idrogeno (H<sub>2</sub>) e di n-butano (n-CH<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) e isobutano (i-CH<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) in tracce.

Inizialmente è stata effettuata una calibrazione dello strumento in funzione dei gas da misurare. Sono state utilizzate 3 bombole tarate e certificate per la SIAD contenente i gas d'interesse.

Per motivi legati alla necessità di ripristino del microGC (manutenzione straordinaria con sostituzione di una colonna analitica), l'analisi dei gas prodotti nel condizionamento non è stata effettuata in continuo.

L'analisi di approfondimento sulla composizione dei gas è stata effettuata, tramite l'analizzatore da banco GC-MS disponibile in FN, con le seguenti modalità:

- prelievo discontinuo dei gas in apposite sacche porta-campione a tenuta di idrogeno, alle temperature scelte
- successiva analisi (circa 6 giorni dopo dal prelievo).

Durante il ciclo di condizionamento sono stati ottenuti i cromatogrammi riportati nelle pagine seguenti; tali cromatogrammi sono in corrispondenza ai punti di monitoraggio.

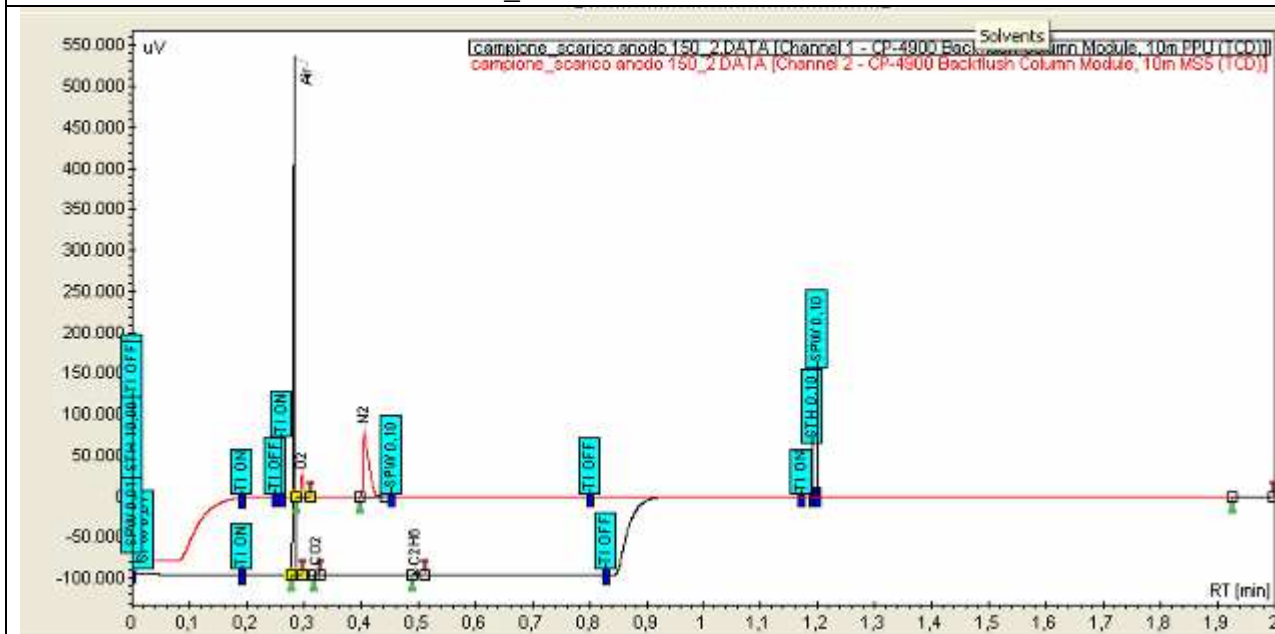
#### 1- *Cromatogramma PM-1 punto di prelievo a 150-200 °C*

In figura 6 si può osservare principalmente la formazione di etano ed anidride carbonica come prodotti di decomposizione dei leganti nelle matrici e presenza anomala di ossigeno.

I gas vengono rilevati in composizioni simile in entrambe gli scarichi.



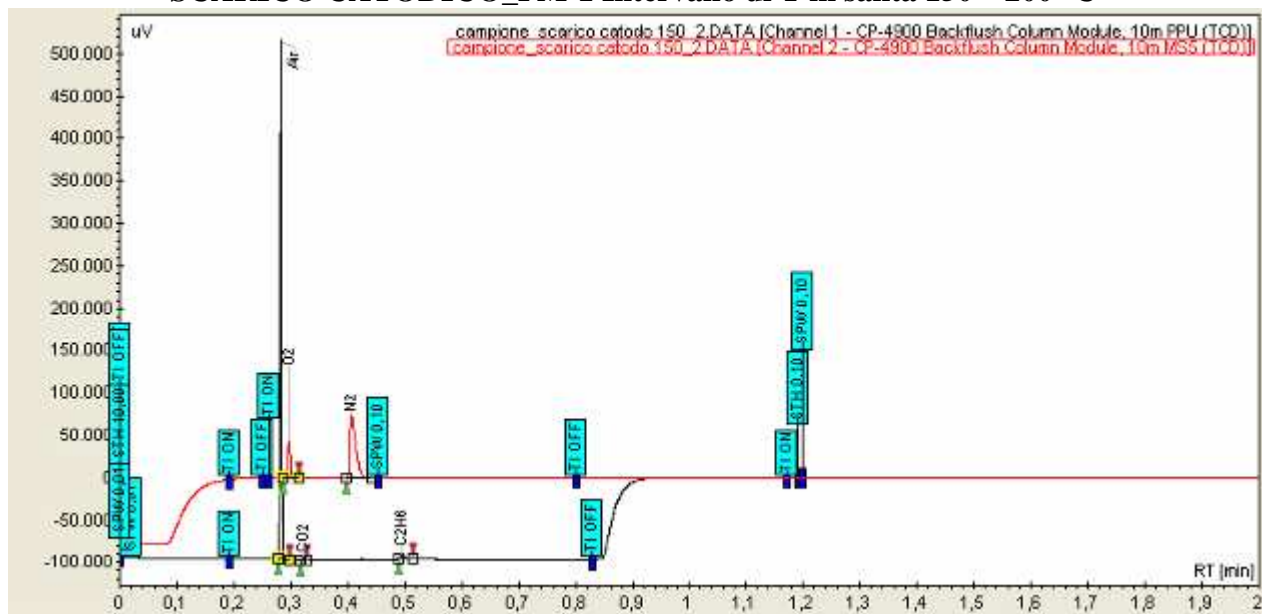
**SCARICO ANODICO\_PM-1 Intervallo di T in salita 150 – 200 °C**



Colonna PPQ	
Picco inerti	95.34 %
CO <sub>2</sub>	0.021 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.460 %

Colonna Molsieve	
O <sub>2</sub>	11.11 %
N <sub>2</sub>	85.75 %

**SCARICO CATERDICO\_PM-1 Intervallo di T in salita 150 – 200 °C**



Colonna PPQ	
Picco inerti	95.80 %
CO <sub>2</sub>	0.032 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.588 %

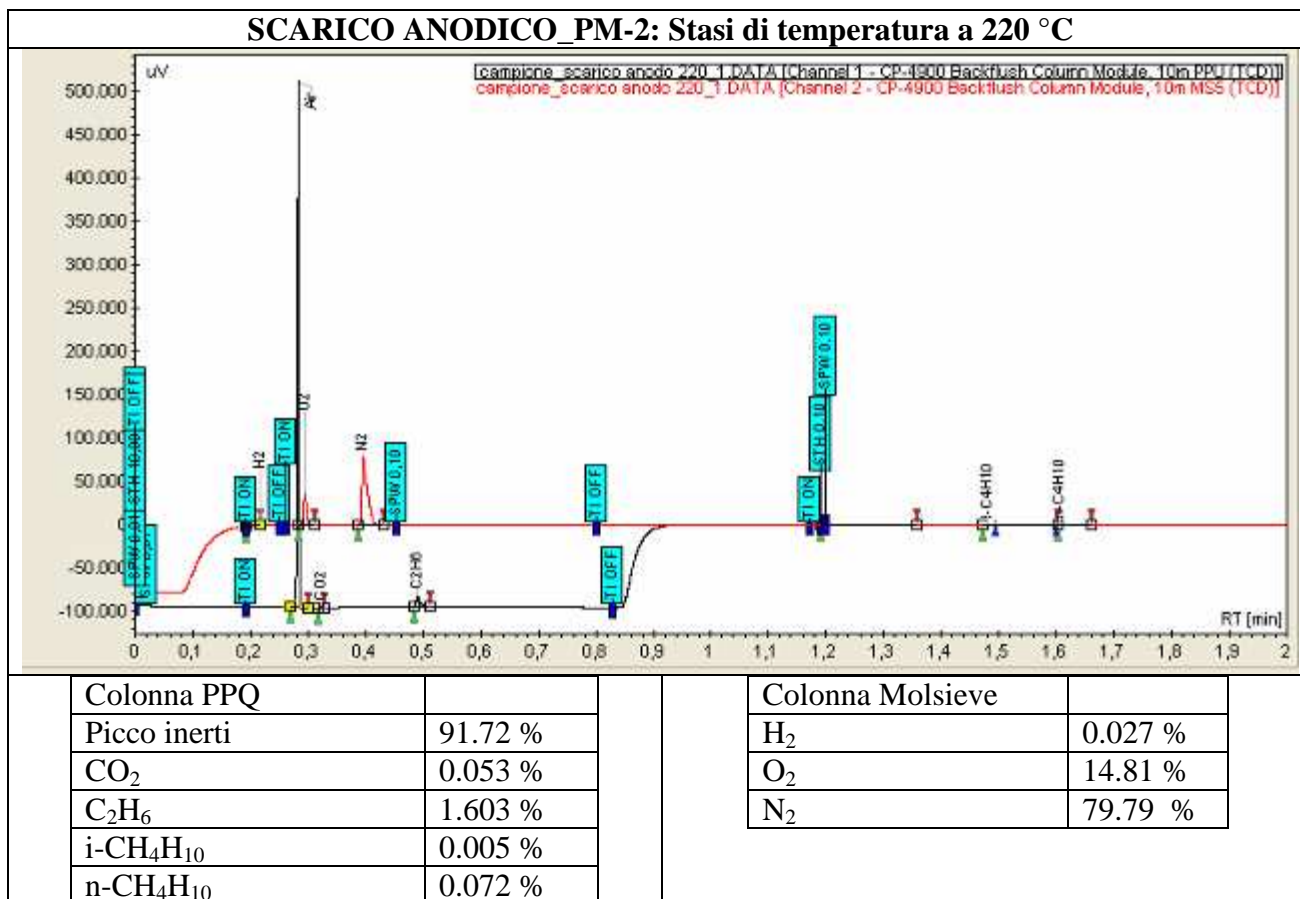
Colonna Molsieve	
O <sub>2</sub>	18.00 %
N <sub>2</sub>	78.15 %

**Fig. 31 - Cromatogrammi PM-1**



2- Cromatogramma PM-2 punto di prelievo a 200-250 °C

In figura 33 è possibile osservare il cromatogramma ottenuto al punto di prelievo di 220°C, si osserva come a questa temperatura oltre alla CO<sub>2</sub> e all’etano, vengono rilevate basse percentuali di normal-butano, iso-butano ed idrogeno. L’etano è il gas che viene generato in maggiore quantità intorno al 1.6%. Prevale ancora presenza anomala di ossigeno.



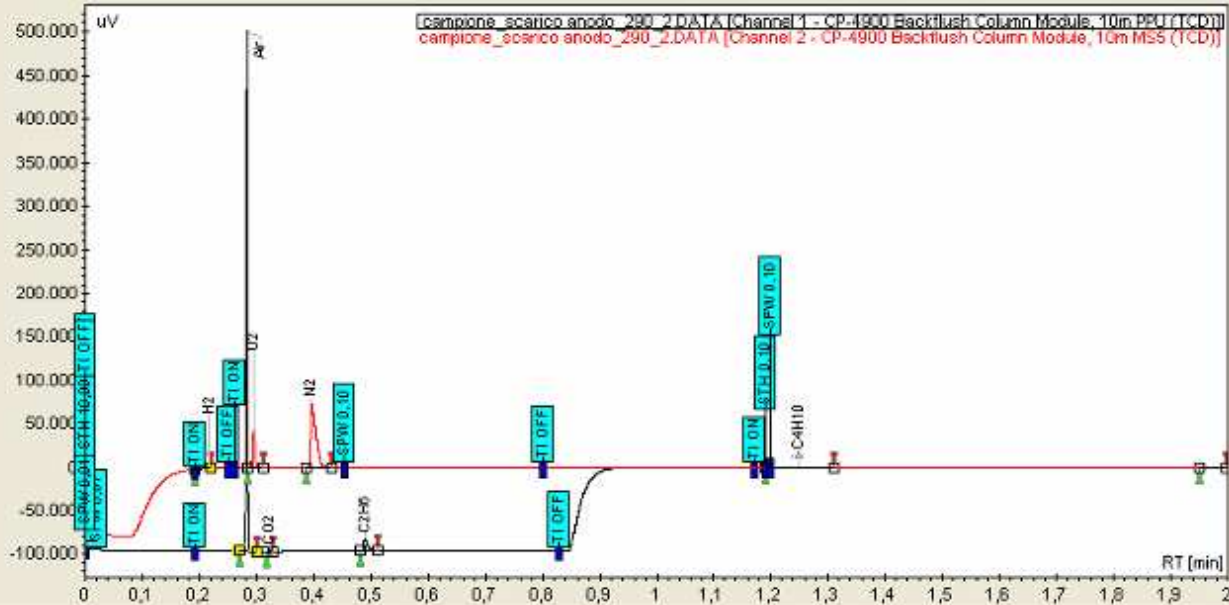
**Fig. 32 - Cromatogrammi PM-2**

3- Cromatogramma PM-3 punto di prelievo a 300°C

In figura 33 si osserva il cromatogramma ottenuto nell’intervallo tra i 250-300 °C. Prevale l’etano e si nota un leggero aumento nella quantità di anidride carbonica e di idrogeno formato. La formazione di gas più pesanti viene solo rappresentata da una bassissima percentuale di iso-butano.



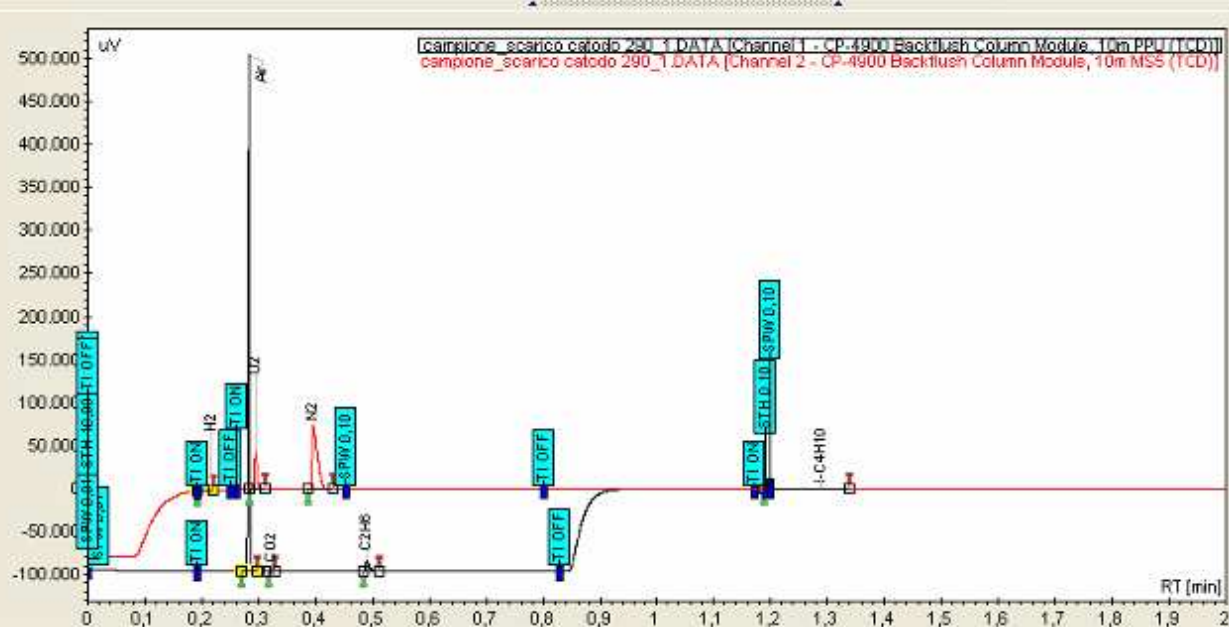
**SCARICO ANODICO\_PM-3: Intervallo di temperatura a 250 - 300 ° C**



Colonna PPQ	
Picco inerti	94.23 %
CO <sub>2</sub>	0.070 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.730 %
i-CH <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.020 %

Colonna Molsieve	
H <sub>2</sub>	0.060 %
O <sub>2</sub>	18.51 %
N <sub>2</sub>	74.91 %

**SCARICO CATODICO\_PM-3: Intervallo di temperatura a 250 - 300 ° C**



Colonna PPQ	
Picco inerti	94.14 %
CO <sub>2</sub>	0.060 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.650 %
i-CH <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.020 %

Colonna Molsieve	
H <sub>2</sub>	0.030 %
O <sub>2</sub>	18.01 %
N <sub>2</sub>	75.60 %

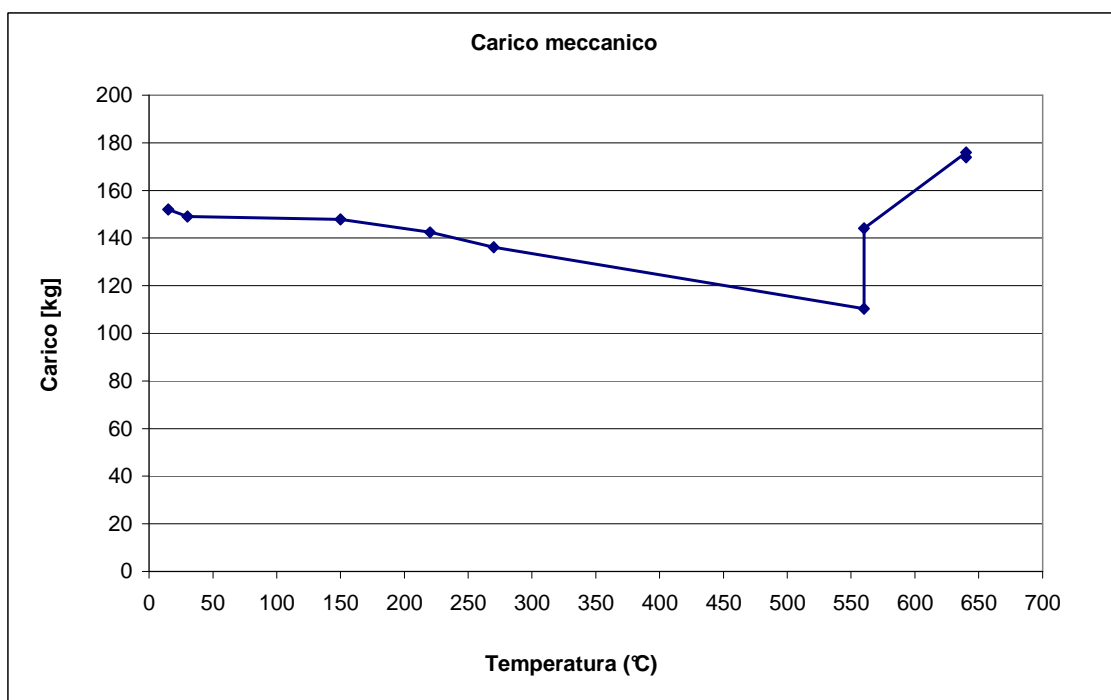
**Fig. 33 - Cromatogrammi PM-3**



Terminata l'analisi dei gas nella fase di condizionamento, sono state condotte alcune analisi in fase di operazione, i cui risultati sono descritti successivamente nella parte di valutazione di performance come complementi per l'analisi di consumo di combustibile e dell'ossidante.

Per quanto riguarda il carico meccanico, è stato montato un sistema per seguire la distribuzione dello stesso durante il processo di sinterizzazione delle matrici.

Come è stato già segnalato da altri autori, il carico applicato allo stack in questa fase è un altro parametro importante, visto che un eccesso sul carico applicato può causare una deformazione sulle matrici ed una diminuzione sulla porosità media. In questo modo si crea un ambiente difficoltoso per la volatilizzazione dei componenti organici, i quali potrebbero rimanere intrappolati come residui carboniosi all'interno delle matrici. Al contrario un carico troppo basso genera un contatto meccanico scarso tra i componenti, compromettendo la performance dello stack e causando anche zone di fughe per i gas tra i materiali. Sulla base di queste considerazioni è stato studiato un carico meccanico iniziale di 150 kg per cella. La variazione del carico meccanico applicato è stata misurata durante il ciclo di condizionamento seguendo lo spostamento in millimetri dei carichi applicati attraverso molle "bauer". In figura 35 si presenta l'andamento del carico meccanico secondo la temperatura dello stack, in fase di condizionamento.



**Fig. 34 - Andamento del carico meccanico in confronto alla temperatura di stack**

Si osserva un primo tratto, da temperatura ambiente fino a 150 °C, in cui la perdita di carico è poco notevole, e tende ad essere più accentuata tra i 150°C e i 270°C. Il tratto in cui si osserva la maggiore perdita di carico è quello nell'intervallo da i 270°C ai 560 °C. A questo ultimo punto si è intervenuti sul carico totale, applicando di nuovo una compressione tale da portare il carico intorno ai valori impostati. Da questo grafico si possono osservare i seguenti comportamenti; fino ai 150 °C il carico totale sullo stack viene rilasciato principalmente per la fusione dei leganti nelle matrici, la cui volatilizzazione e combustione (se accaduta completamente) causa un secondo step di perdita di carico fino ai 270 °C. L'ultima fase dovrebbe comprendere ancora la combustione dei materiali





organici e la fusione dei Sali, così come la reazione di litiatura dei catodi e la dilatazione dei piatti separatori.

Superata la fase di condizionamento e start-up, sono state condotte le valutazioni di performance sullo stack. Sono stati seguiti i principi guida della normativa EN 62282-3-2:2006: Impianti di Potenza a Celle a Combustibile Stazionari- Metodi di Prova di Prestazione per realizzare la valutazione di performance sullo stack secondo i principali lineamenti dalle procedure standard.

Alcuni elementi non sono stati considerati nella prova effettuata e saranno rivalutati in prove successive. Questa normativa descrive le modalità di misura delle prestazioni dei sistemi di potenza stazionari a celle a combustibile (AFC, PAFC, PEFC, MCFC e SOFC) per uso residenziale, commerciale, agricolo e industriale. Il campo di applicazione principale di questa normativa tratta gli aspetti operativi e ambientali delle prestazioni dei sistemi. In particolare, i metodi di prova fanno riferimento a:

- potenza di uscita in condizioni specificate di funzionamento e transitorie
- efficienza elettrica e termica in condizioni specificate di funzionamento
- caratteristiche ambientali, quali emissione di gas e rumore, in condizioni specificate di funzionamento e transitorie.

Nonostante possano esistere differenze tra i sistemi di potenza a celle a combustibile, è stato definito uno schema comune del sistema e dei limiti per la valutazione del sistema di potenza a celle a combustibile (vedere figura 35).

Per determinare il limite di prova del sistema di potenza a celle a combustibile la normativa considera le seguenti condizioni:

A- Tutti i sistemi di recupero dell'energia sono inclusi nel limite di prova.

B- Il calcolo del potere calorifico del combustibile in ingresso si basa sulle condizioni del combustibile al limite del sistema di potenza di celle a combustibile.

La prova di valutazione è stata condotta seguendo le principali indicazioni di questa normativa, come descritta di seguito. La prima parte richiede una preparazione delle prove, nella quale deve essere stilato un piano di prova. In questo piano, per gli scopi della nostra sperimentazione, sono stati considerati principalmente:

a) Obiettivi.

- Valutare il comportamento delle matrici in fase di condizionamento e in fase d'operazione.
- Valutare le performance dello stack in operazione, seguendo la normativa EN 62282-3-2:2006 per avviare un primo approccio ad una procedura standard.
- Analizzare i componenti dopo lo smontaggio dello stack .

b) Specifiche e qualifiche del personale di prova

c) Incertezza obiettivo.

In questa valutazione l'analisi di incertezza è stata pianificata per realizzarsi solo dopo la prova.

d) Identificazione degli strumenti di misura.

Gli strumenti usati per effettuare le misure sono principalmente:

- Carico elettronico che permette misurare voltaggio, amperaggio e potenza elettrica.
- Misuratori di portata per il gas combustibile e ossidanti, e per tutti i gas di processo.



- Sensori di temperatura.
- Analizzatore per i gas di scarico: micro gas cromatografo.

Per il gas combustibile (idrogeno) sono state misurate la portata, la temperatura e la pressione. Il potere calorifico del combustibile è calcolato da formula e da informazioni ottenute tramite tabelle standard secondo le condizioni di riferimento del gas.

Per il gas ossidante (aria) la composizione è considerata come “aria atmosferica normale” e comunque misurata mediante gas cromatografia.

I gas di scarico sono soggetti d’analisi per quanto riguarda la temperatura e composizione del gas tramite gas cromatografia. Sarebbe importante definire i sistemi per una precisa e continua misurazione della temperatura del gas di scarico, e progettare la tecnica di misurazione del flusso dei gas di scarico.

Altre determinazioni più generali che dovrebbero essere applicate riguardano la misura della qualità dell’acqua di scarico, il livello di rumore udibile, livello di vibrazioni e la distorsione armonica totale (nel caso la corrente prodotta fosse del tipo alternata).

e) Campo stimato dei parametri di prova.

I parametri di prova sono principalmente, la temperatura, portate dei gas e il carico elettrico applicato. Sono tutti conosciuti e previamente viene stimato l’intervallo di questi parametri.

f) Piano di acquisizione dei dati.

La durata e la frequenza della lettura dei dati è stata fissata in modo di garantire almeno 30 dati indipendenti per ogni parametro misurato e con una durata per punto di prova di 15 minuti, con frequenza di 30 secondi per dato acquisito. L’acquisizione dei dati viene fatta attraverso il sistema Labview SW; tutti i dati di temperatura, portate dei gas, tensioni, corrente e potenza in uscita vengono raccolti sistematicamente in file di testo.

g) Considerazioni fondamentali di sicurezza.

A tale fine è stato commissionato lo studio tecnico dell’impianto per determinare il tipo di zona ATEX in accordo con la norma CEI EN 60079-10 (Classificazione delle aree nei luoghi con pericolo di esplosione). Lo studio tecnico è stato eseguito per il container dell’impianto di cella MCFC e l’armadio bombole idrogeno.

Le zone considerate per lo studio sono state:

- Armadio bombole Idrogeno.
- Esterno armadio bombole Idrogeno (aperture superiori dell’armadio).
- Valvole di riduzione 10/1 bar.
- Alimentazione cella MCFC.

Premettendo che le attività rientrano nel campo delle prove di ricerca di laboratorio e non in quello della produzione industriale (con regole molto più restrittive), come conclusioni della valutazione di rischio, per tutte le zone si sono trovate le seguenti condizioni:

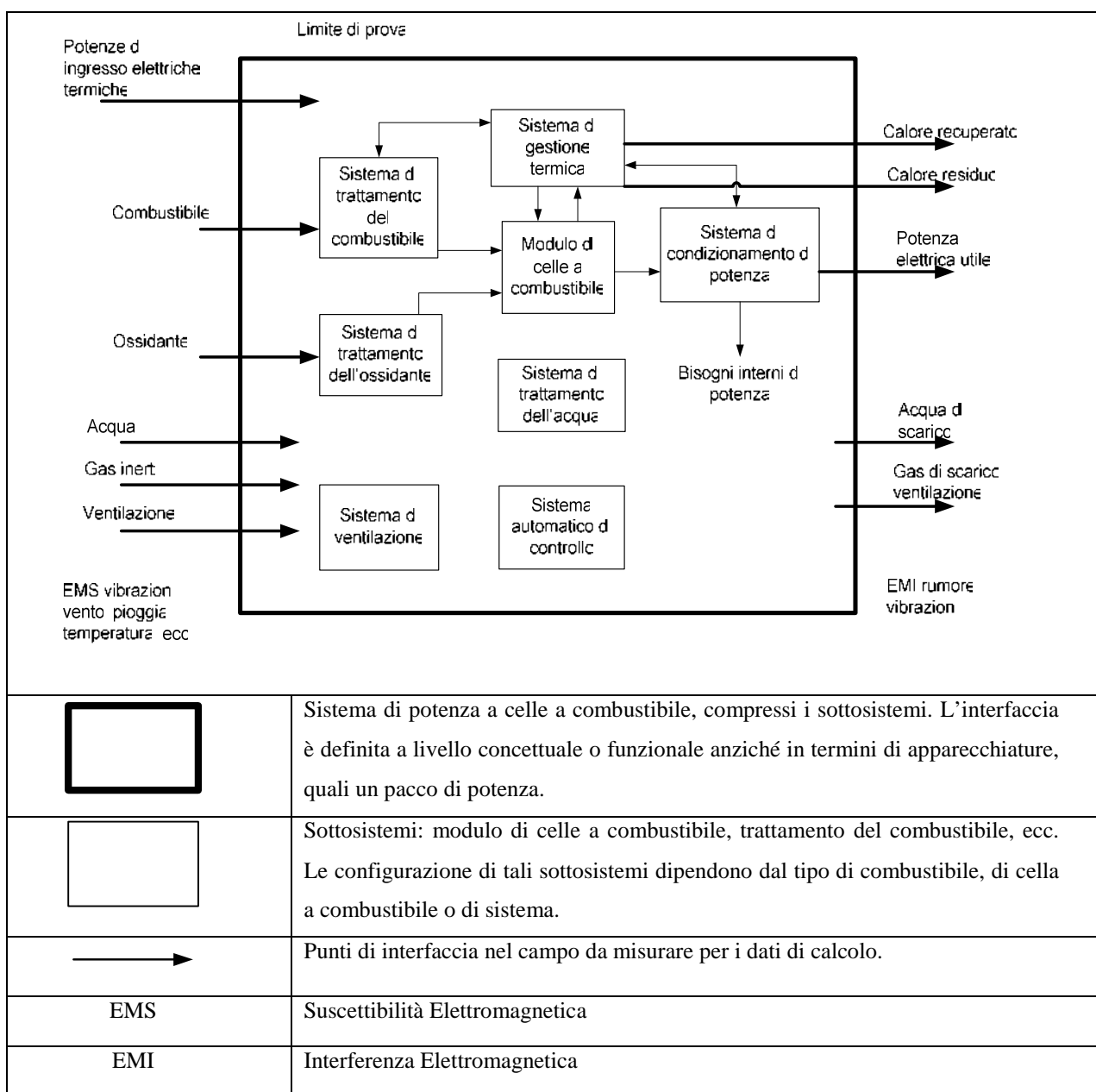
- Le Sorgenti di Emissioni (SE) sono di SECONDO GRADO, cioè sono emissioni accidentali (possibili fughe in corrispondenza di giunti/raccordi/valvole...) non prevedibili durante il funzionamento normale e se avvengono sono solo possibili poco frequentemente e per brevi periodi.



- Il grado di ventilazione è MEDIO, cioè è in grado di influire sulla concentrazione, determinando una situazione stabile in cui la concentrazione oltre il limite della zona è inferiore al LEL (Limite Inferiore di Esplosibilità) mentre avviene l'emissione e dove l'atmosfera esplosiva non persiste eccessivamente dopo l'arresto dell'emissione.

- La disponibilità della ventilazione è BUONA, cioè la ventilazione considerata è presente in pratica con continuità; con ventilazione naturale all'aperto, la disponibilità è generalmente buona (si assume una velocità del vento pari a 0.5 m/s). Con ventilazione artificiale (il nostro caso) la disponibilità è buona quando la ventilazione è presente in pratica con continuità (sono ammesse brevissime interruzioni quale quella necessaria per l'avviamento automatico di ventilatori di riserva).

Considerando queste condizioni, si ritiene rispettata la definizione di **ZONA 2** e per tanto le apparecchiature devono essere certificate EEx3G IIC T1.



**Fig. 35 - Schema di sistema di potenza a celle a combustibile**



Di seguito vengono riportati i risultati della prova.

a) Potenza elettrica

In figura 36 è possibile osservare la differenza tra la caratteristica volt-amperometrica sperimentale rilevata il giorno 25/11/2009 alla temperatura di 660 °C e quella teorica, mentre in figura 37 è possibile confrontare la potenza teorica con quella sperimentale. Dai dati si evince che il valore di potenza ricavato sperimentalmente è circa il 54% di quello teorico. Inoltre il valore di resistenza sperimentalmente che si deduce dalla retta di interpolazione dei dati nella caratteristica del generatore è di 1,31 Ω.

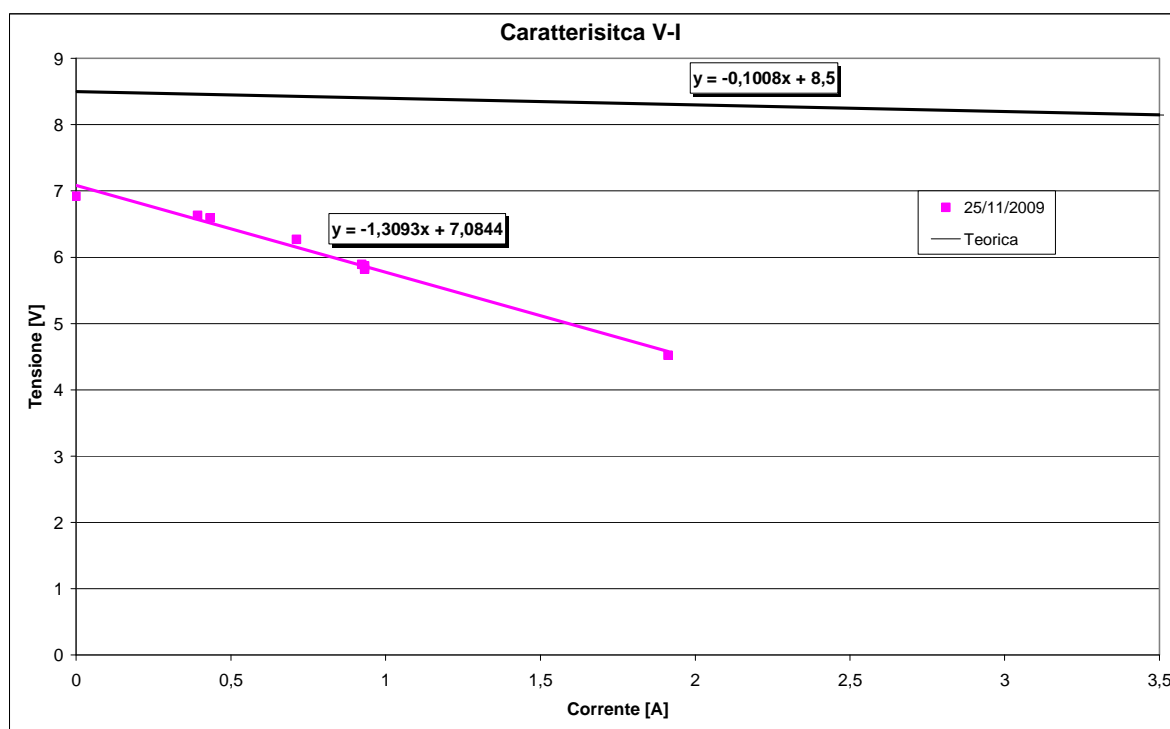


Fig. 36 - Confronto tra caratteristica volt-amperometrica teorica e sperimentale del primo giorno di funzionamento

I risultati ottenuti, evidenziano una mancata polarizzazione degli elettrodi rappresentata da valori non adeguati di tensione. Questo probabilmente è dovuto all'ossidazione dell'anodo.

La presenza di aria al lato anodico, in prima analisi, è stata attribuita ad un'anomalia che è stata prontamente corretta grazie ai risultati dell'analisi gas (Fig. 38).

Il valore della resistenza è molto probabilmente influenzato dalla formazione di ossido di nichel sulla superficie dell'anodo a contatto con la matrice, che ci giustifica una resistenza così marcatamente superiore a quella teorica. Un'altra possibile spiegazione può essere l'accentuazione del fenomeno, noto in bibliografia, della dissoluzione del catodo con formazione di NiO trasportato all'anodo attraverso la matrice.

La durata della cella è stata limitata a un periodo complessivo di 280 ore, viste le scarse prestazioni.

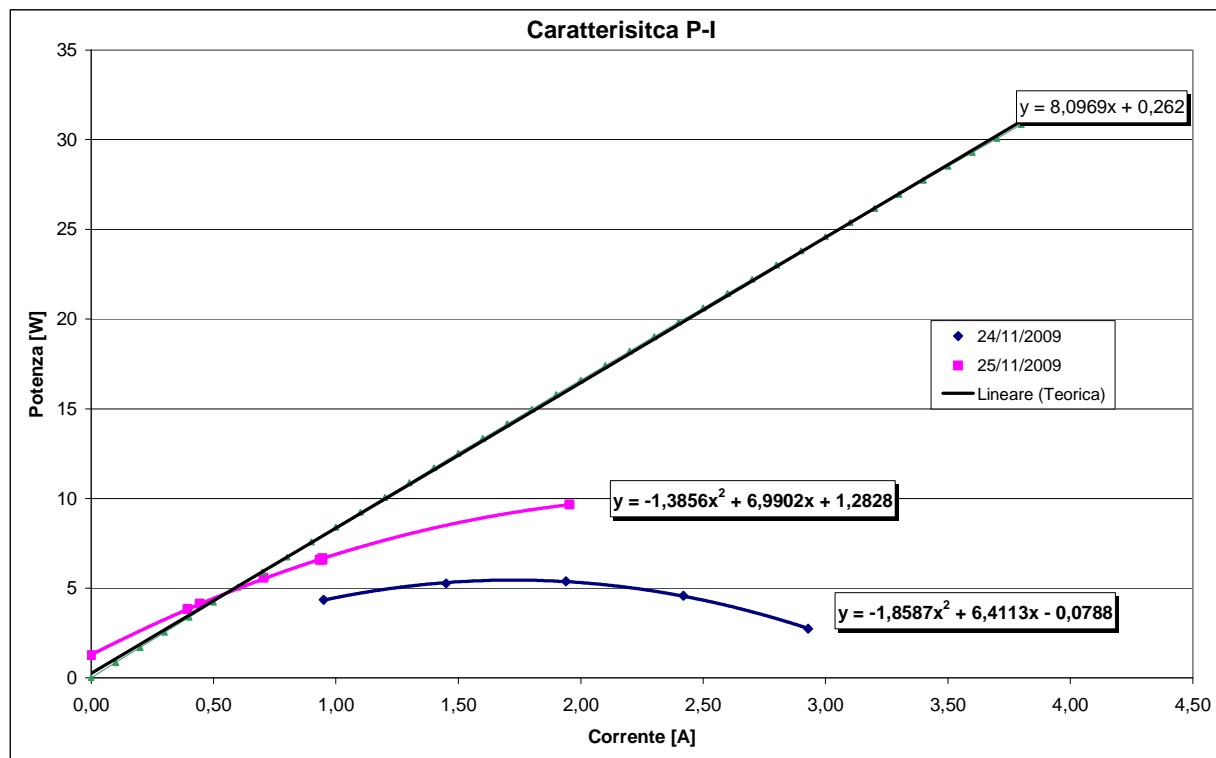


Fig. 37 - Confronto tra potenza teorica e sperimentale del primo giorno di funzionamento

Seguendo i riferimenti della normativa sono stati calcolati il consumo di combustibile, consumo di ossidante, energia di combustibile e dell'ossidante e l'efficienza elettrica. In tabella 3 si riassumono questi risultati, i cui metodi di calcoli sono descritti nei numerali b) a f).

Tabella 3. Valori nominali dei risultati di calcolo

Parametro	Valore nominale risultato
b) Consumo di combustibile (m <sup>3</sup> /s)	6.02 * 10 <sup>-5</sup>
c) Consumo dell'ossidante (m <sup>3</sup> /s)	5.77* 10 <sup>-5</sup>
d) Energia del combustibile (kJ/mol)	242.97
e) Energia dell'ossidante (kJ/mol)	0.566
f) Efficienza elettrica (%)	3

Qui di seguito si riporta il calcolo dell'efficienza elettrica, parametro di output maggiormente significativo della performance. Si precisa che in questo caso, tenuto conto della scelta sulla diminuzione delle quantità di carbonati in cella e dell'anomalia verificatasi sulla linea dell'aria, il risultato era atteso.

$$\eta_e = \frac{(P_{out} - P_{in})}{(q_{vf0} \cdot xE_{fv} + q_{va0} \cdot xE_{av})} * 100 \quad (5)$$

$P_{out}$  è la potenza attiva della potenza elettrica in uscita (kW);

$P_{in}$  è la potenza attiva della potenza elettrica in ingresso per il carico parassita, ecc (kW);



$E_{fv}$  è l'energia di ingresso del combustibile per unità di volume ( $\text{kJ}/\text{m}^3$ );

$E_{av}$  è l'energia di ingresso dell'ossidante (aria) per unità di volume ( $\text{kJ}/\text{m}^3$ );

$q_{vf0}$  è la portata volumetrica del combustibile in condizione di riferimento ( $\text{m}^3/\text{s}$ );

$q_{va0}$  è la portata volumetrica dell'ossidante (aria) in condizione di riferimento ( $\text{m}^3/\text{s}$ );

Riguardo alle analisi dei gas agli scarichi, nella figura 39 si presentano alcuni cromatogrammi dallo scarico anodico in fase di prova (utilizzati come base per confermare i consumi di combustibile).

Nella figura 39 invece si presentano alcuni cromatogrammi rappresentativi dello scarico catodico.

Qui di seguito si riporta il calcolo delle Emissioni gas di scarico. Il calcolo della produzione di emissioni è riassunto in tabella 4.

**Tabella 4. Emissioni di gas**

	Portata massica ( $\text{kg}/\text{s}$ )
$\text{CO}_2$	$5.40 * 10^{-6}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$4.87 * 10^{-6}$
i- $\text{CH}_4\text{H}_{10}$	$3.88 * 10^{-8}$
$\text{H}_2$	$4.87 * 10^{-7}$
$\text{O}_2$	$1.27 * 10^{-5}$
$\text{N}_2$	$3.81 * 10^{-4}$

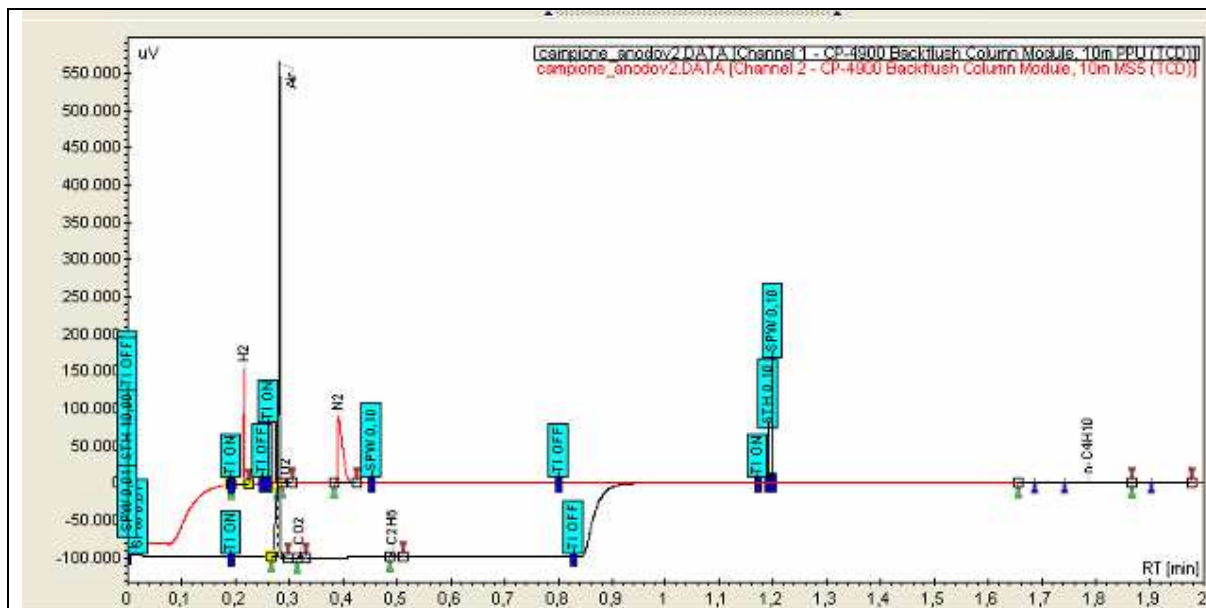
È stato calcolato il consumo con l'equazione proposta per la normativa

$$q_{me} = q_{ve} x \rho_e$$

$q_{me}$  è la portata massica del componente dell'emissione di gas ( $\text{kg}/\text{s}$ );

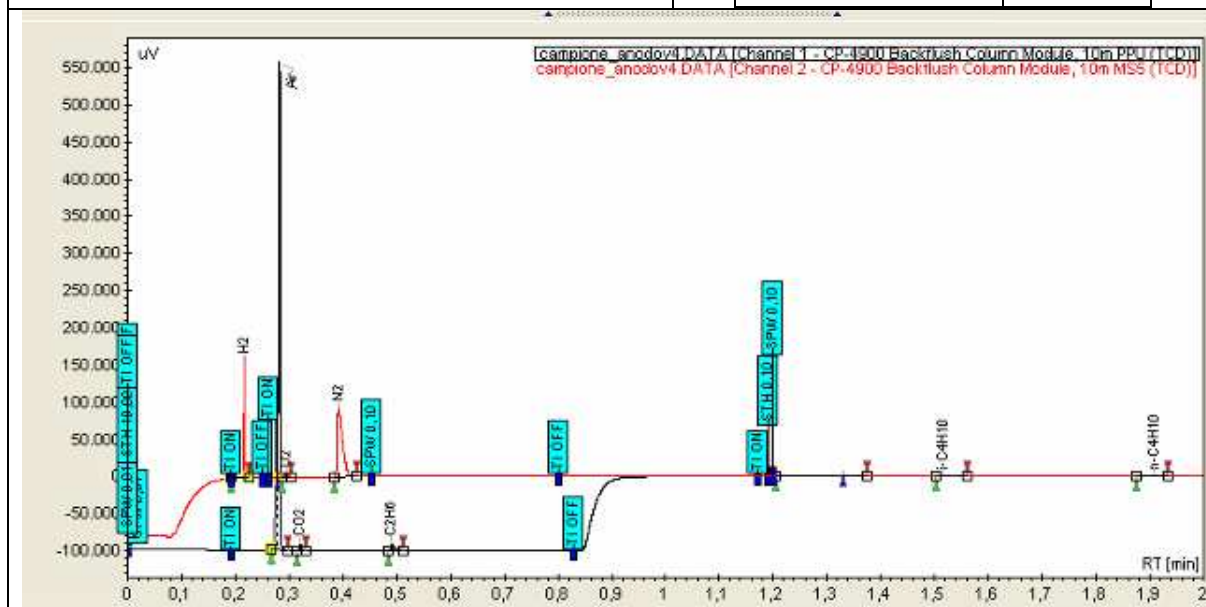
$q_{ve}$  è la portata volumetrica misurata del gas di scarico ( $\text{m}^3/\text{s}$ );

$\rho_e$  è la concentrazione massica di un componente specificato del gas ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).



Colonna PPQ	
Picco inerti	95.31 %
CO <sub>2</sub>	1.390 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.700 %
i-CH <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	%
n-CH <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.021 %

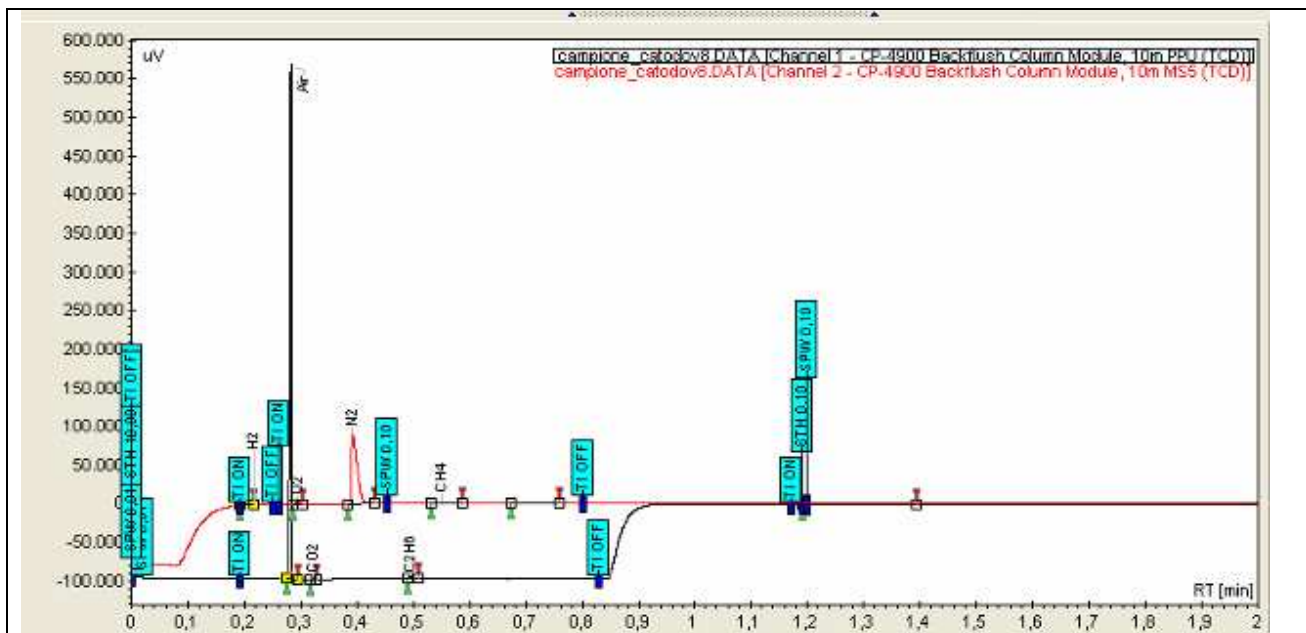
Colonna Molsieve	
H <sub>2</sub>	2.760 %
O <sub>2</sub>	2.310 %
N <sub>2</sub>	93.68 %



Colonna PPQ	
Picco inerti	94.27 %
CO <sub>2</sub>	1.360 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.000 %
i-CH <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.010 %
n-CH <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.005 %

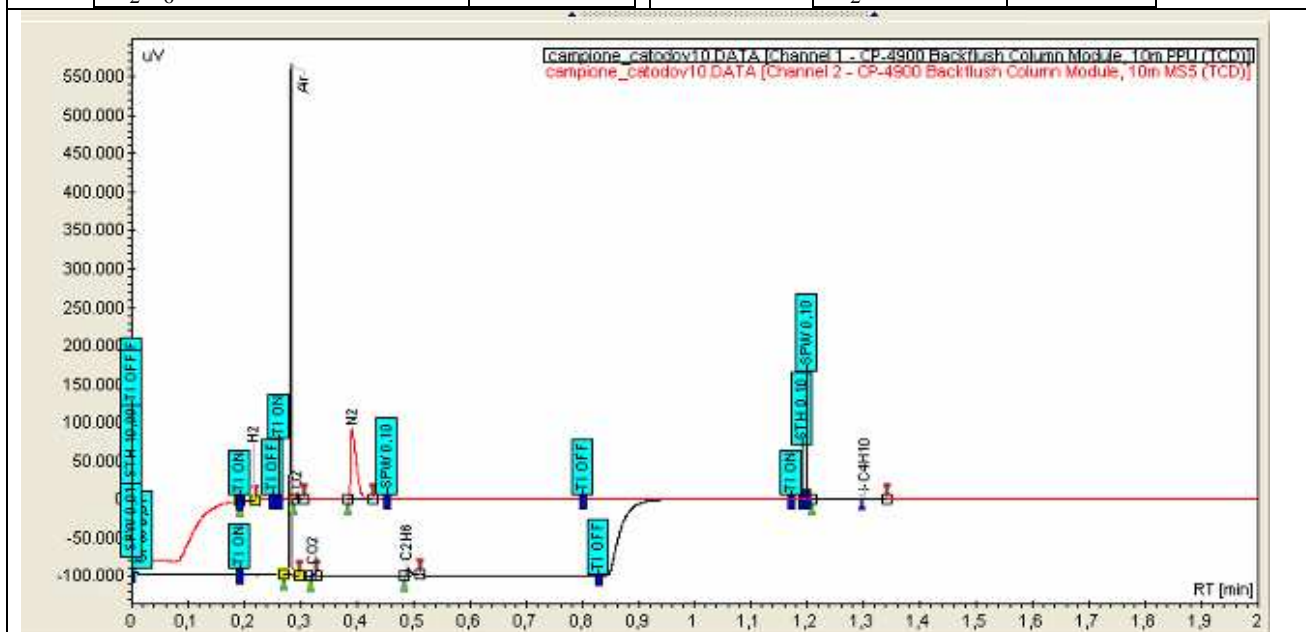
Colonna Molsieve	
H <sub>2</sub>	2.950 %
O <sub>2</sub>	1.870 %
N <sub>2</sub>	93.30 %

**Fig. 38 - Cromatogrammi in fase di prova dallo scarico anodico**



Colonna PPQ	
Picco inerti	96.43 %
CO <sub>2</sub>	0.120 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.280 %

Colonna Molsieve	
H <sub>2</sub>	0.030 %
O <sub>2</sub>	1.870 %
N <sub>2</sub>	97.04 %



Colonna PPQ	
Picco azoto + ossigeno	97.30 %
CO <sub>2</sub>	0.180 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.250 %
i-CH <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.010 %

Colonna Molsieve	
O <sub>2</sub>	3.930 %
N <sub>2</sub>	94.99 %

**Fig. 39 - Cromatogrammi in fase di prova dallo scarico catodico**

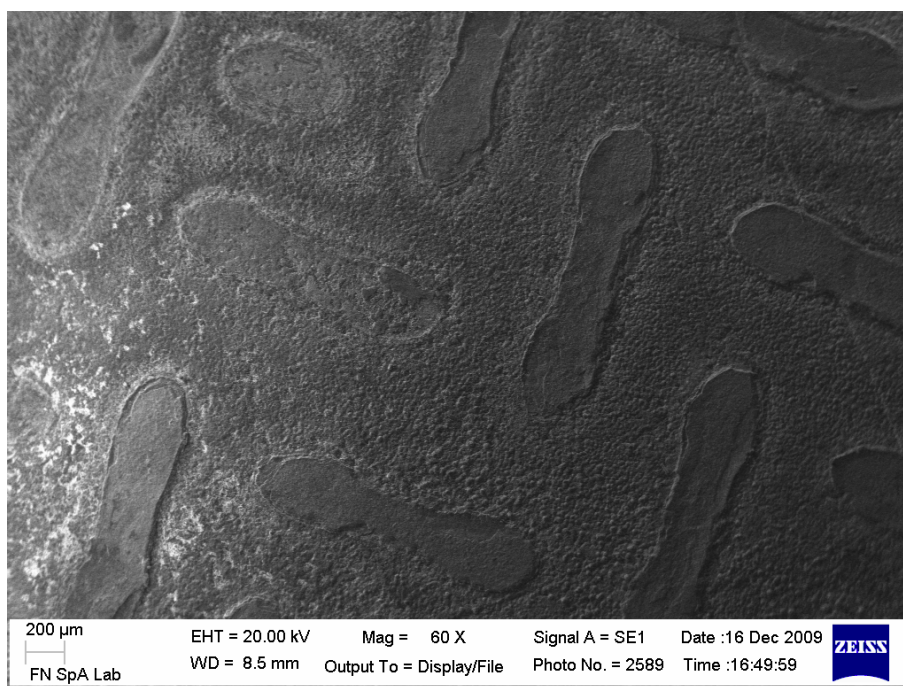




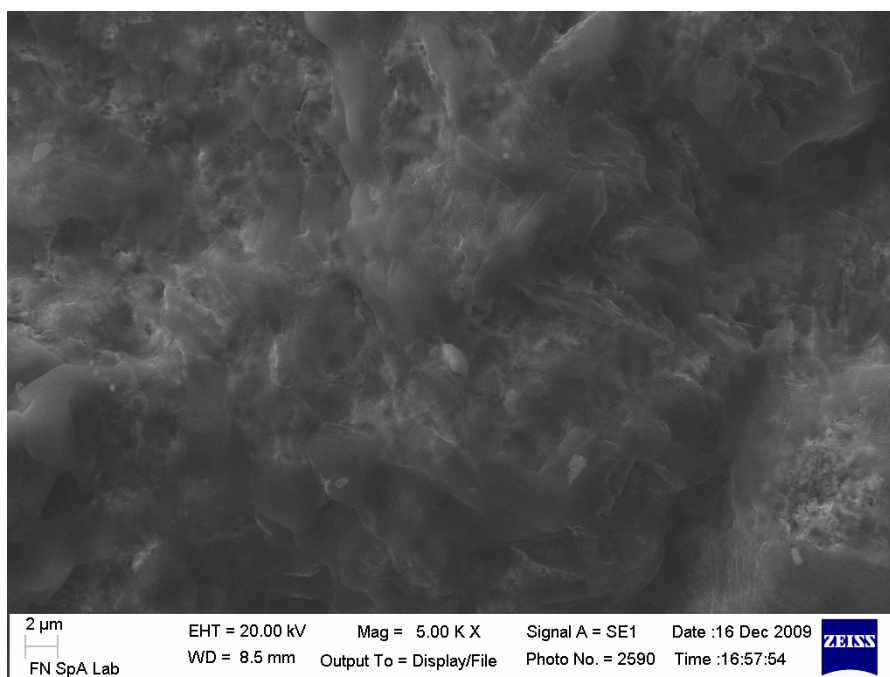
Al termine della prova, si è proceduto allo smontaggio dello stack e prelievo dei campioni per le analisi post-test sui componenti porosi anodi, catodi e matrici.

Sono stati prelevati e analizzati, mediante microscopio elettronico e microanalisi, alcuni campioni di anodo e catodo della cella 3 e anodo e catodo della cella 9 associabili, i primi a celle della parte bassa dello stack e i secondi a celle della parte alta dello stack ed inoltre campioni di matrice della cella 8, e del pulviscolo prelevato in corrispondenza dell'ingresso anodico delle celle 1 e 2. Dalle analisi si sono potuti osservare fenomeni anomali accaduti durante la prova di cella.

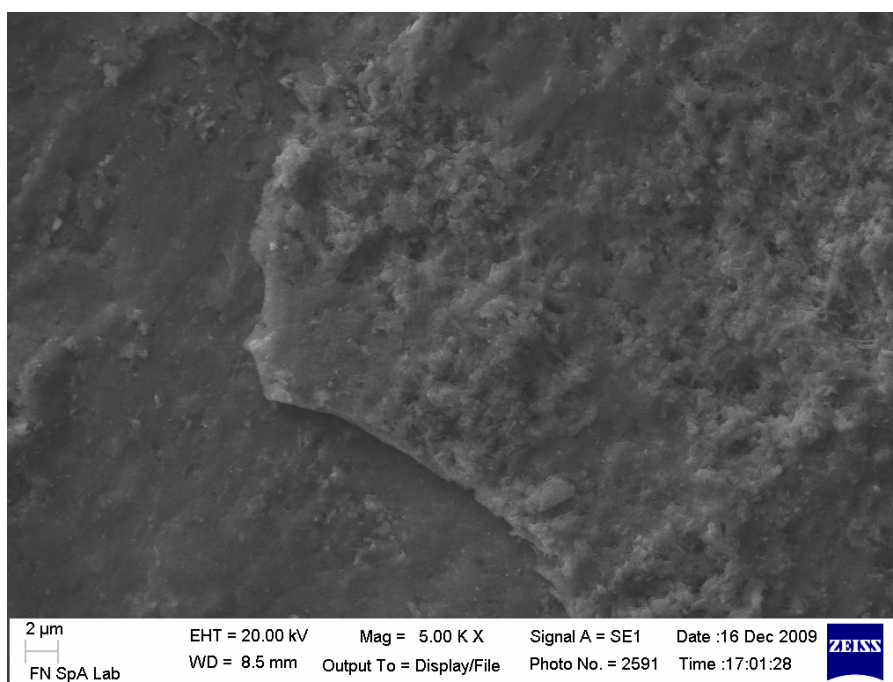
L'anodo della cella 3 presenta aree con differente colorazione, più chiare in corrispondenza del centro e più scure al bordo; presenza di Ossigeno su entrambe e quindi probabile ossidazione a diverso livello dell'elettrodo in questione. Risultano presenti residui della rete metallica di supporto, più marcatamente diffusi in corrispondenza della zona centrale dell'elettrodo. Risultano presenti il Fosforo prevalentemente sui campioni del centro (zone chiare) e il Carbonio prevalentemente sui campioni del bordo (campioni scuri). Morfologicamente inoltre, in corrispondenza delle aree ad elevato contenuto di Carbonio, la superficie è caratterizzata da grani squadrati di forma differente da quella tipica di un anodo tal quale prima del funzionamento.



**Fig. 40 - Immagine SEM sull'anodo della cella 3 zona chiara**



**Fig. 41 – Immagine SEM sull’anodo della cella 3 zona chiara non improntata**



**Fig. 42- Immagine SEM sull’anodo della cella 3 zona chiara improntata**

Mediante microanalisi (Fig. 43) si è rilevata, sulla superficie, la presenza di C e O in percentuali medie rispettivamente dell'11%wt e del 37%wt ed inoltre anche P ~ 2%wt; Cr ~6%wt;; Fe 4~%wt; Ni ~ 40 % wt. Sulle zone non improntate (vedi allegato A-1) si rilevano mediamente: Ni ~ 41%wt, C ~ 14%wt, O ~ 42%wt,, P ~ 3%wt ; sulle zone improntate (vedi allegato A-2) si rilevano: Cr ~ 40%wt, Mn~ 1%wt, Fe~ 15%wt, Ni ~ 6 % wt e O ~ 37%wt

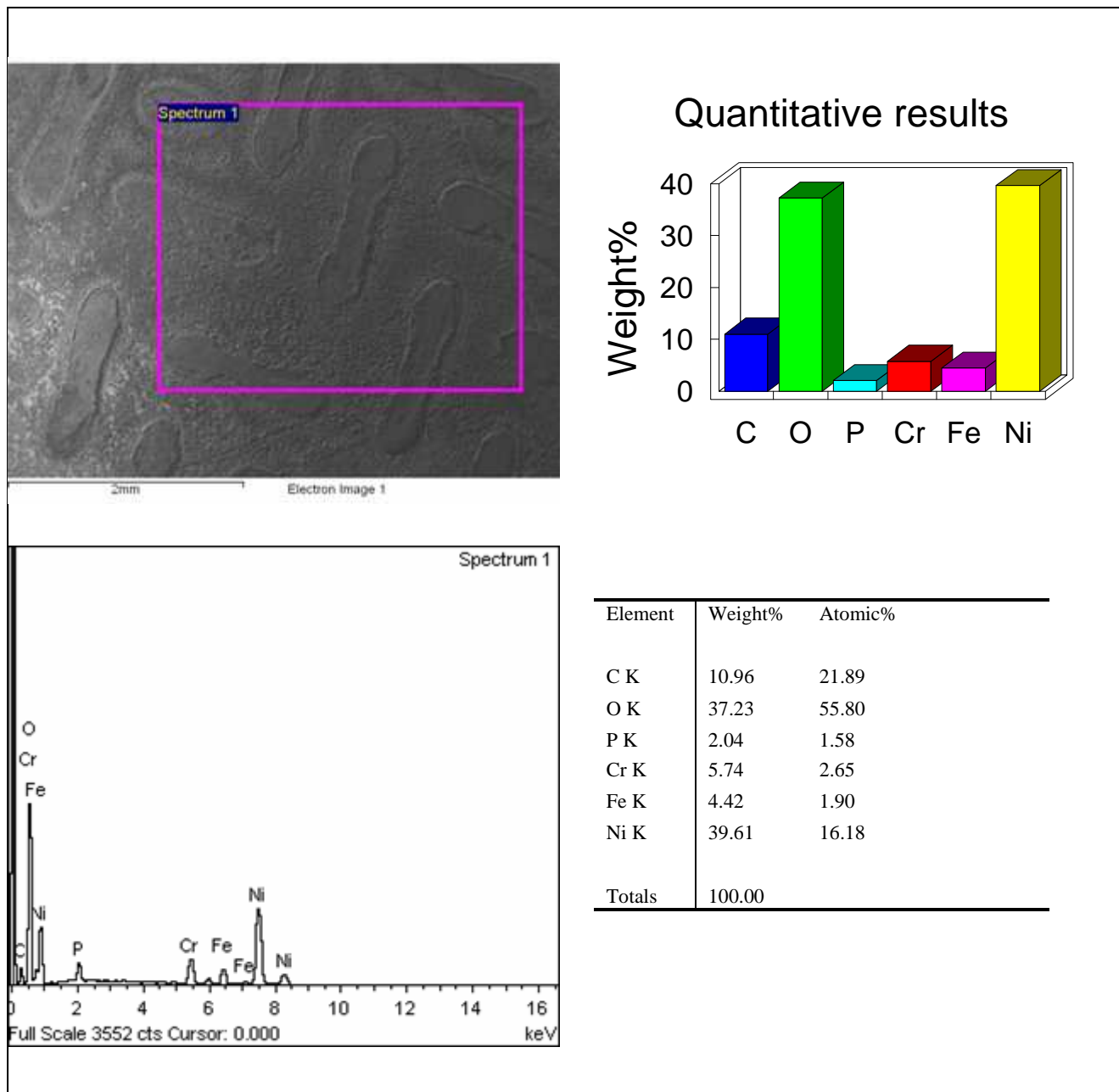
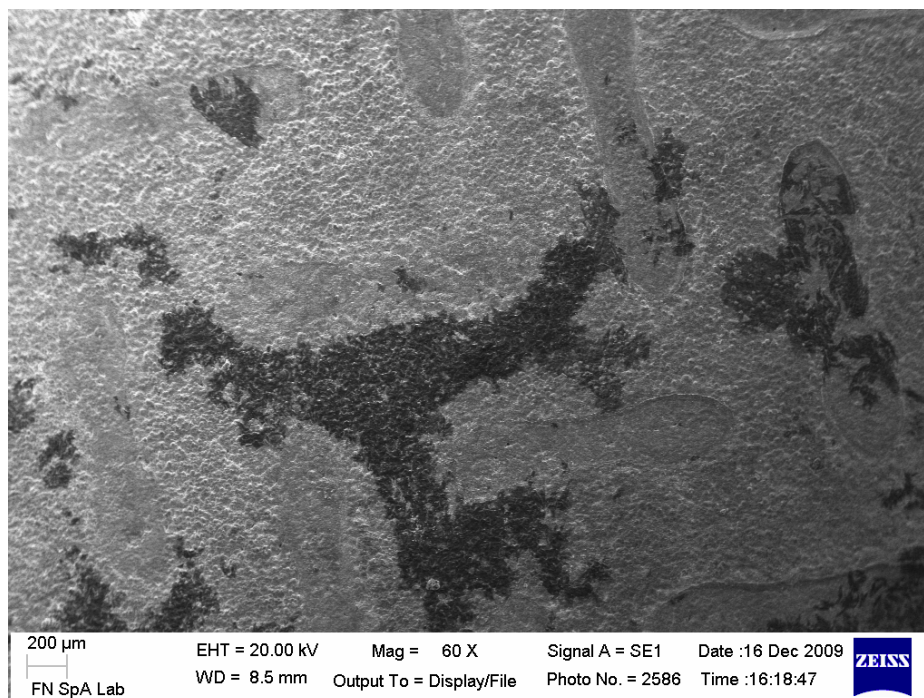


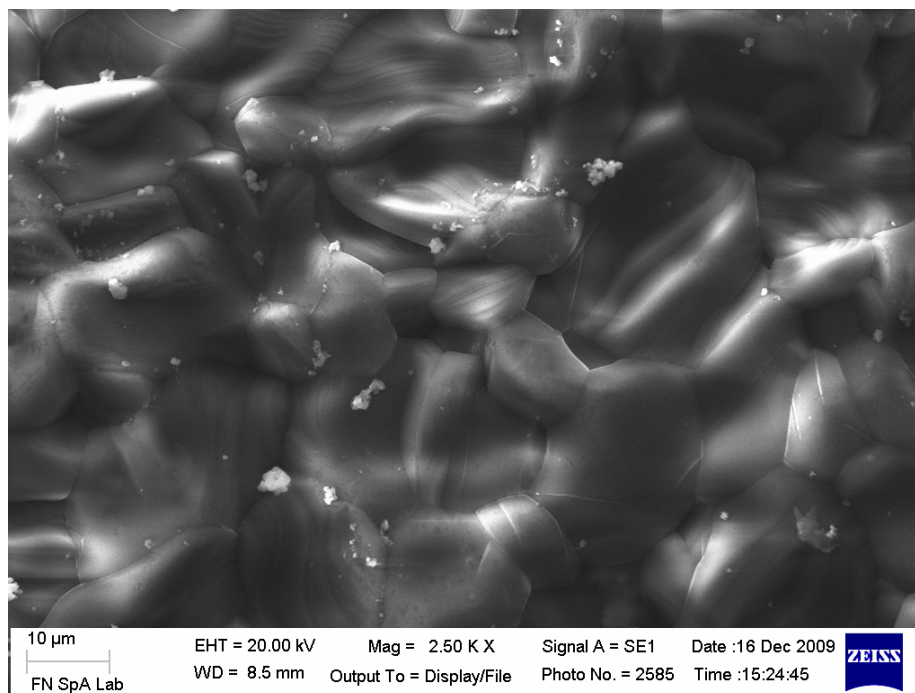
Fig. 43 - Spettro EDS sull'anodo della cella 3 (campione grigio chiaro centro elettrodo)

L'osservazione al SEM dei campioni prelevati dal bordo (grigio scuro) ha permesso di osservare, analogamente ai campioni chiari, presenza diffusa di tracce lasciate dalla rete metallica, ma a differenza dei precedenti anche la presenza di numerosi "clusters", che al microscopio elettronico apparivano più scuri. Di seguito riportiamo un'immagine



**Fig. 44 - Immagine SEM sull'anodo della cella 3( campione grigio scuro, bordo elettrodo)**

Morfologicamente l'aspetto delle zone non improntate, improntate e dei clusters è caratterizzato, in tutti, da una struttura densa in cui sono riscontrabili: dei rigonfiamenti superficiali (allegato A-3) nel primo caso, grani molto piccoli e ben legati dall'aspetto irregolare, nel secondo caso, (allegato A- 4) e grani ben squadrati, tipici di una struttura sinterizzata nel terzo caso. ( Fig. 45)

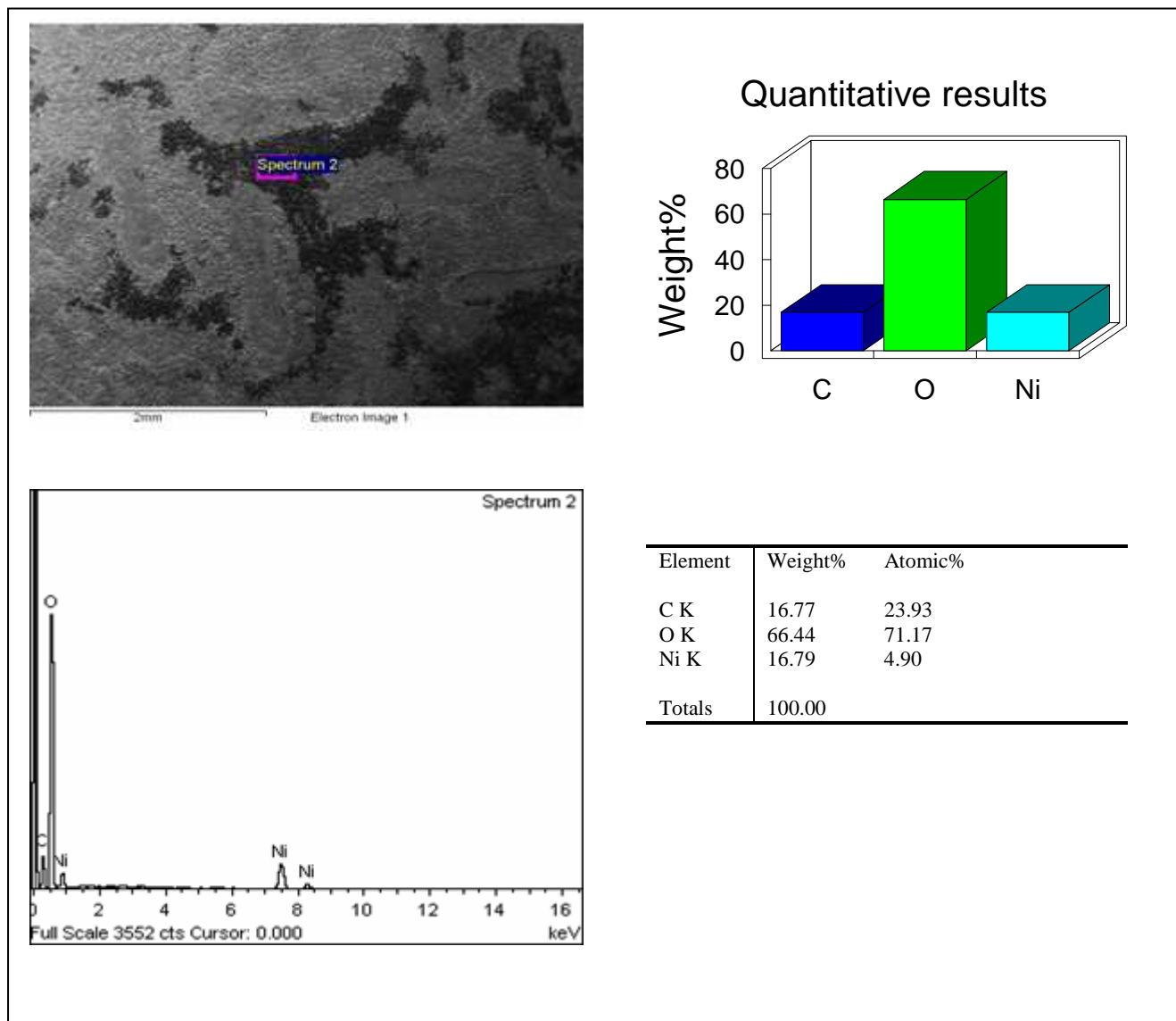


**Fig. 45 - Immagine SEM su clusters dell'anodo della cella c3 (campione scuro )**

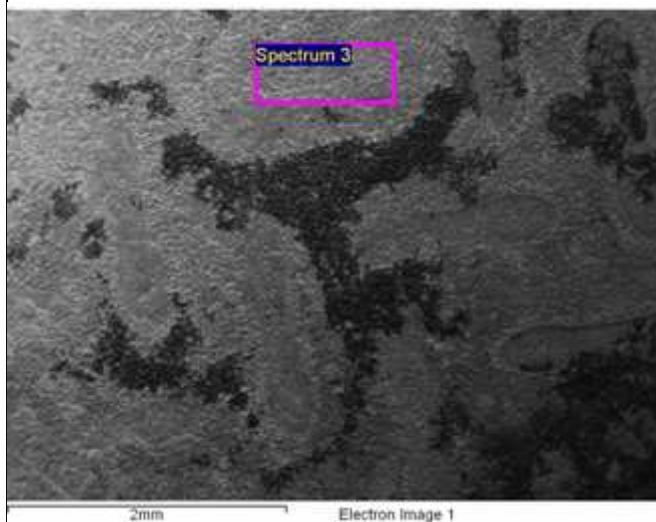


Mediamente dalla microanalisi si rilevano C e O in percentuali medie rispettivamente dell'13%wt e del 37%wt ed inoltre anche K ~ 1% wt; Fe 1~% wt; Ni ~ 48 %wt. (Allegato A5)

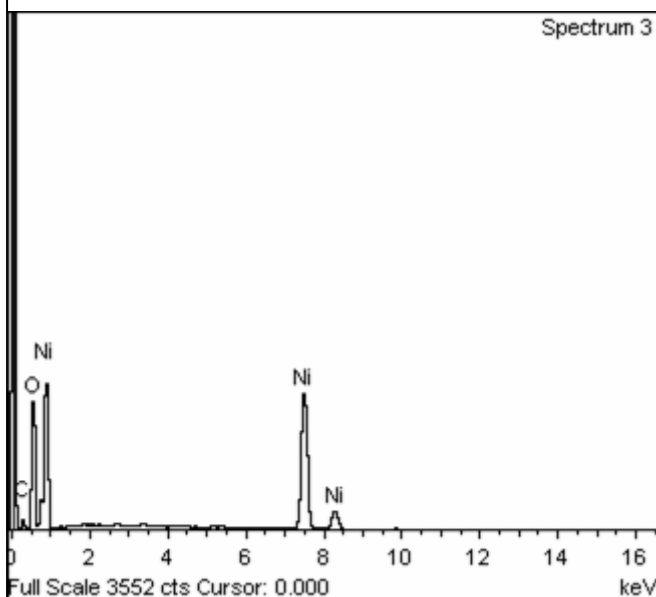
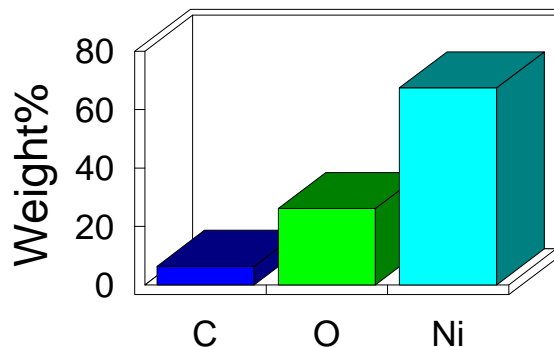
Sui clusters C e O in percentuali rispettivamente del 17%wt e del 66% wt, circa, ed inoltre Ni ~ 17 % wt; all'esterno di essi C ~ 6 % wt ; O ~ 26 % wt e Ni ~ 68 % wt.(vedi figure 46 e 47).



**Fig.46- Spettro EDS su clusters dell'anodo della cella 3 (campione grigio scuro-bordo elettrodo)**



### Quantitative results



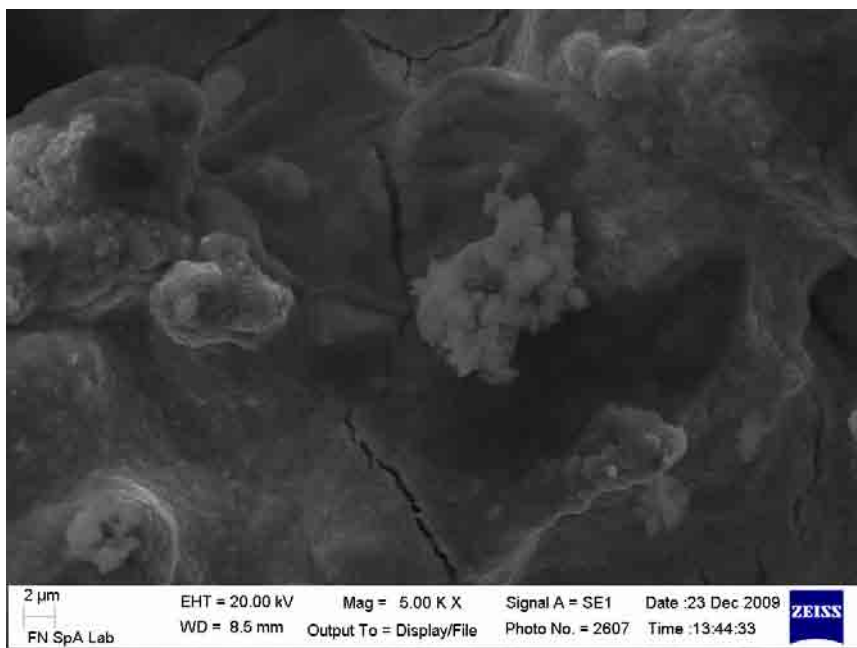
Element	Weight%	Atomic%
C K	6.33	15.91
O K	26.17	49.38
Ni K	67.50	34.71
Totals	100.00	

**Fig.47 - Spettro EDS su zona esterna ai clusters dell'anodo della cella 3 (campione grigio scuro-bordo elettrodo)**

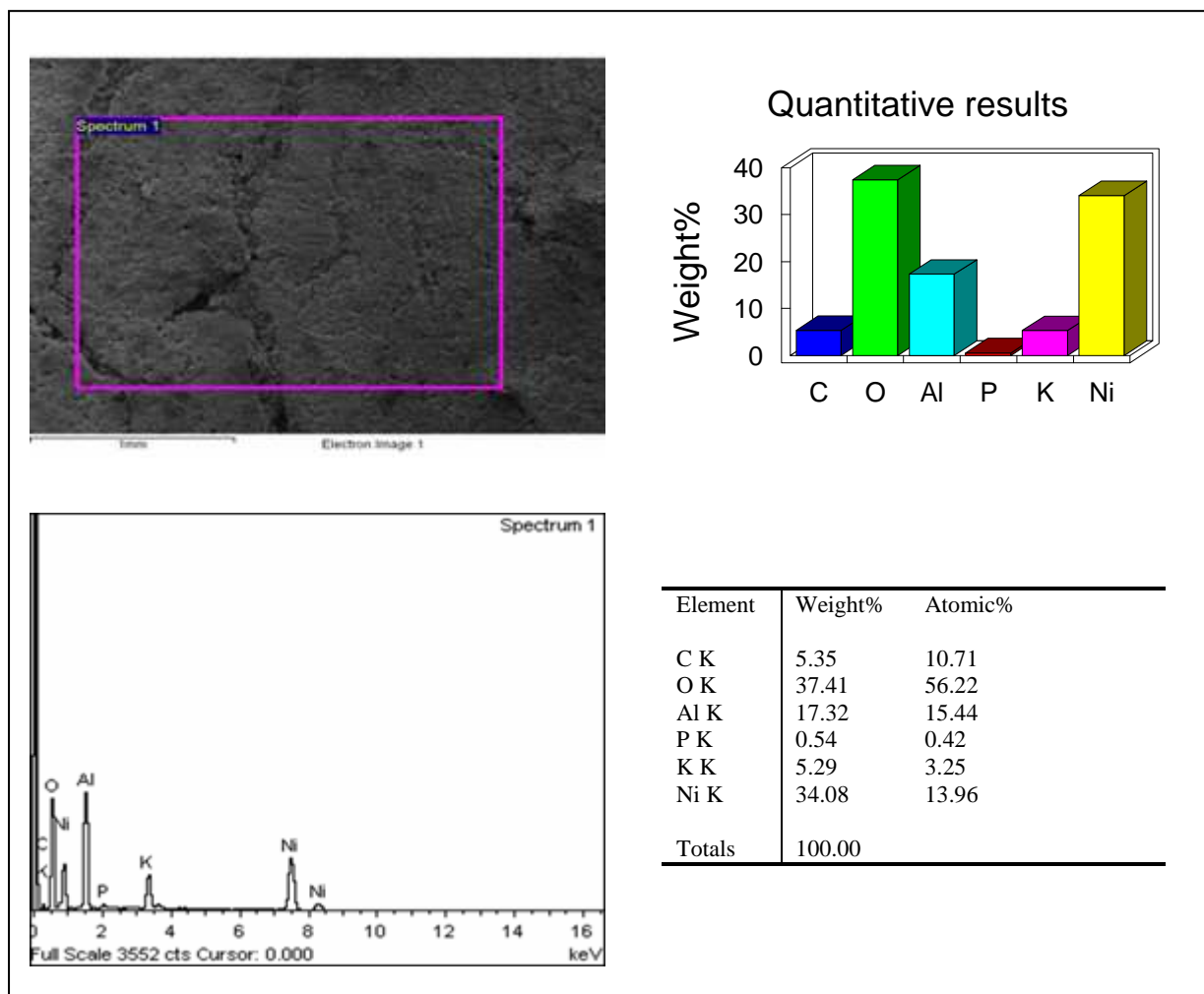
Il catodo della cella 3 presenta colorazione abbastanza uniforme ma svariate piccole fessurazioni, oltre a tracce di Alluminio, Fosforo e Potassio con ogni probabilità associati alla matrice e forse all'inevitabile inquinamento che si crea durante lo smontaggio. La struttura in generale è quella attesa, nel senso che la presenza di Ossigeno conferma l'avvenuta ossidazione di un elettrodo che ha conservato la tipica struttura del sinterizzato poroso.

Mediante microanalisi vengono rilevati mediamente C, O, Ni, Al, P, K in % rispettivamente comprese tra il 5-11%wt, 28-38%wt; 34-46%wt; 7-17%wt ; 0-06%wt e 5-6%wt. Di seguitosi riporta uno spettro rappresentativo

Negli allegati B si riportano alcuni spettri di dettaglio che mostrano come su una superficie in Ni O siano presenti depositi di Al, P, e K della matrice.



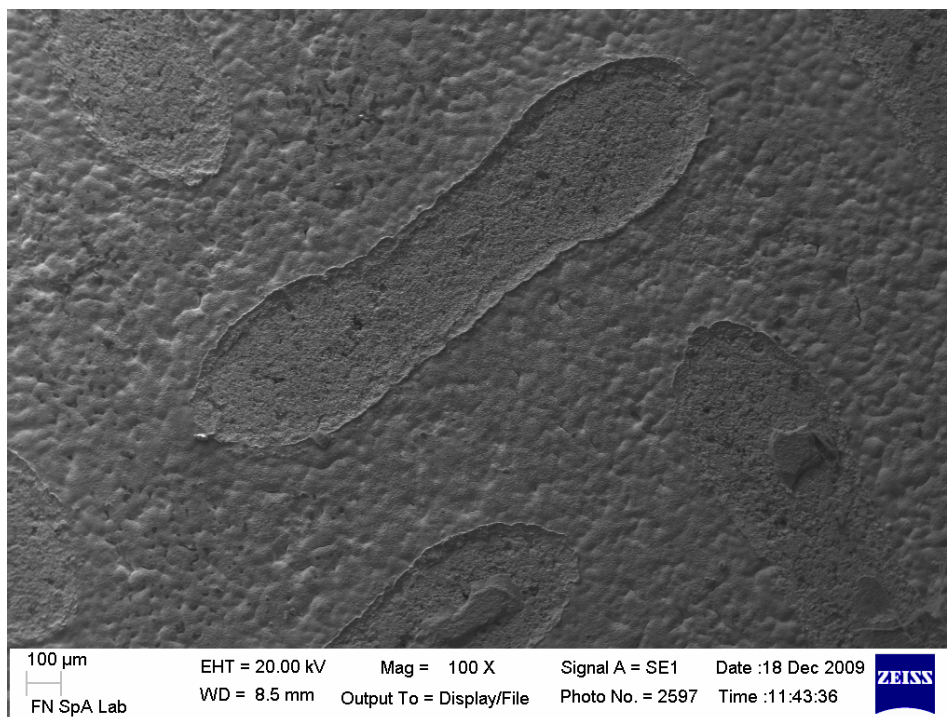
**Fig. 48- Immagine SEM sul catodo della cella c3**



**Fig. 49- Spettro EDS sul catodo della cella 3**



L'anodo della cella 9 presenta 3 aree a differente colorazione, grigio chiaro nella parte centrale del campione e grigio scuro lungo i bordi. E' stata rilevata la presenza di Ossigeno e quindi ossidazione del campione, prevalentemente ai bordi dello stesso. Morfologicamente la superficie è ben sinterizzata ma caratterizzata dalla presenza diffusa di agglomerati ad elevato contenuto di Ferro e Nichel associabili presumibilmente alla rete metallica di supporto.

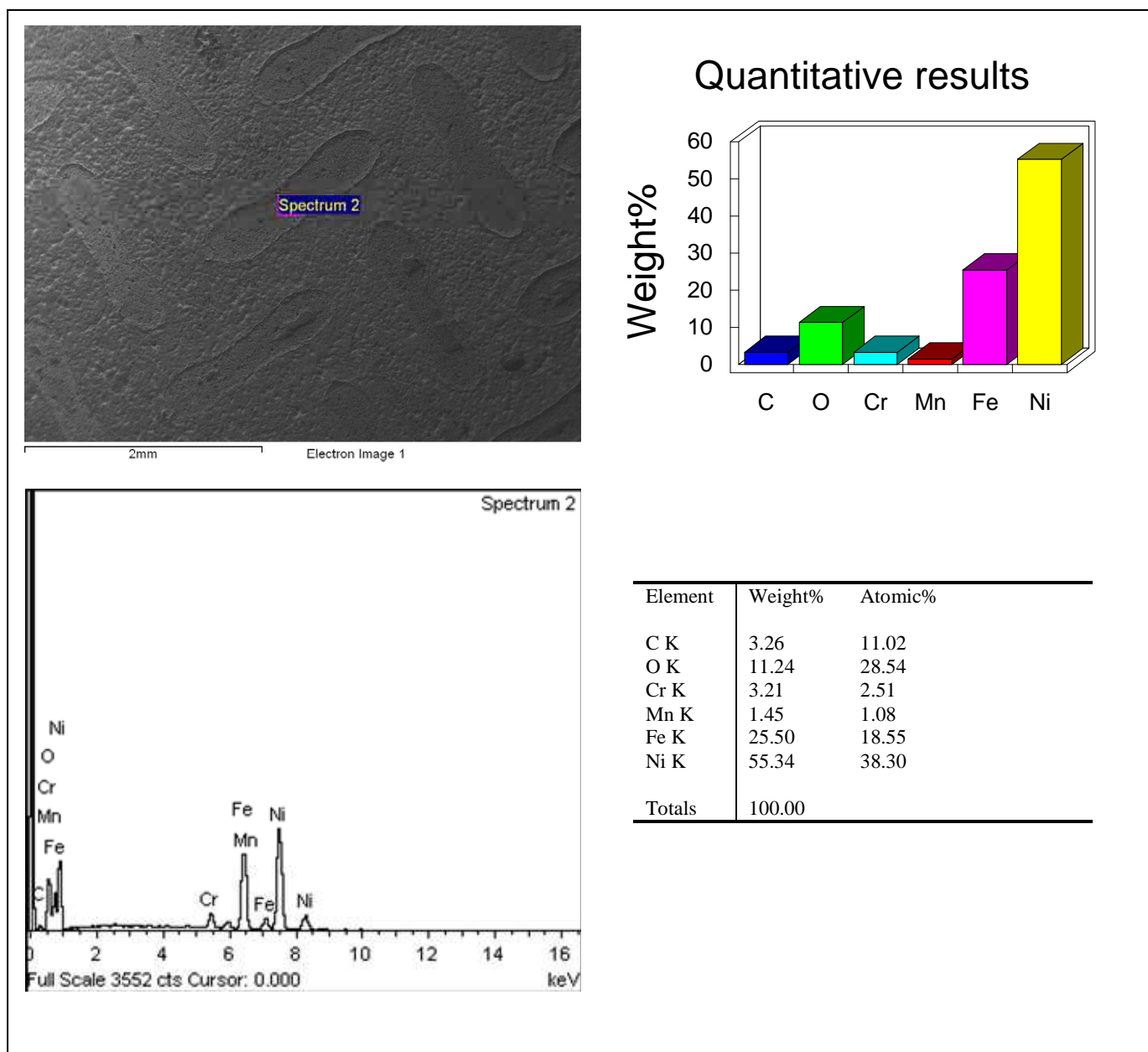


**Fig. 50- Immagine SEM dell' anodo della cella c9 (campione argento )**

Mediamente, dalla microanalisi si rilevano: C ~ 5% wt ; O ~6%wt ; Al ~ 0.8%wt; Cr ~ 1% wt; Fe ~7.5%wt; e Ni ~ 75%wt. (Allegato C1)

Le microanalisi sulle zone del campione segnate dalla rete metallica indicano la presenza degli elementi tipici dell'acciaio, si rilevano infatti: Cr ~ 3%wt; Mn ~ 1.5% wt ; Fe~ 26%wt; Ni ~55 %wt; C ~ 3%wt e O ~ 11%wt il che suggerisce che, durante il funzionamento, intervengano fenomeni di corrosione della rete stessa.

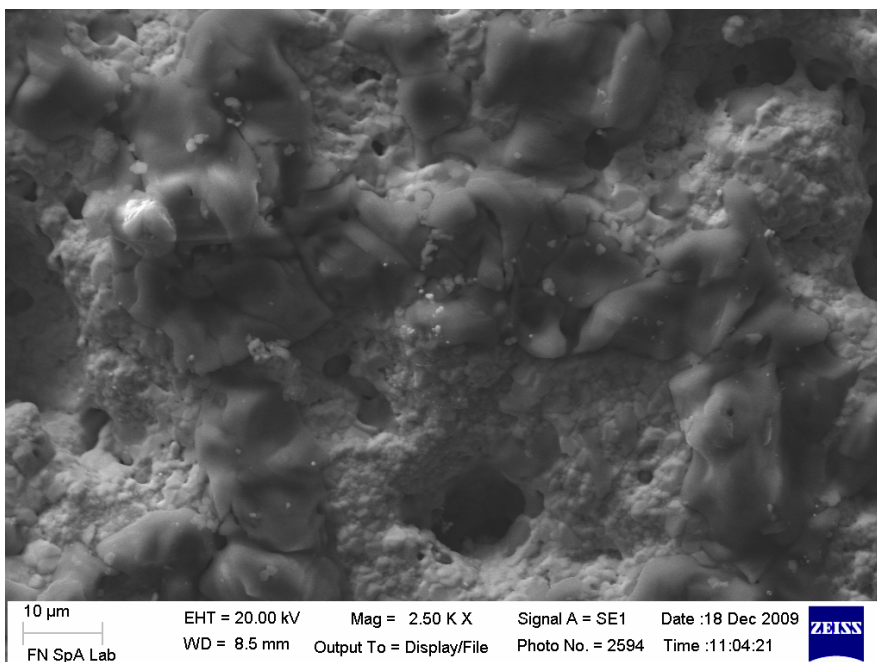




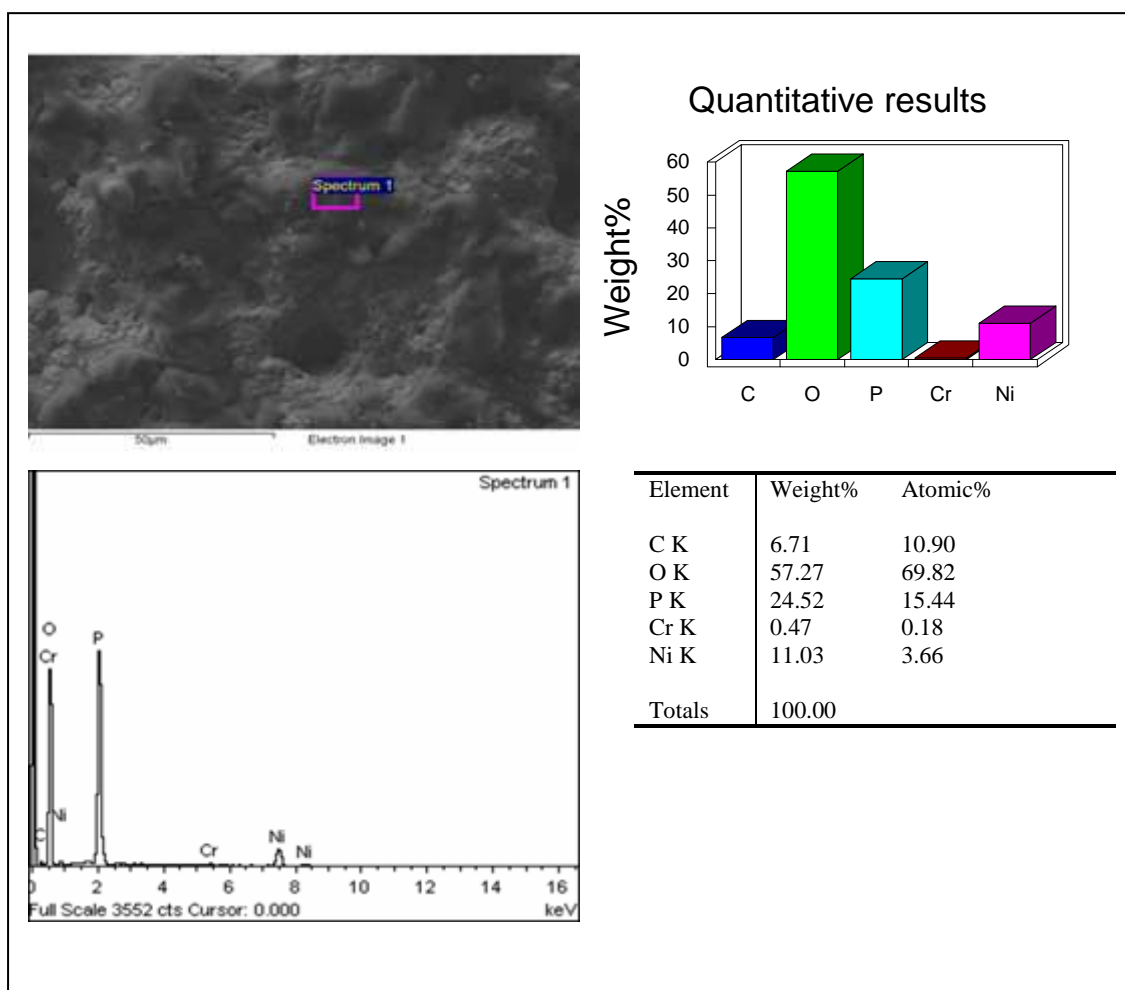
**Fig. 51 - Spettro EDS sull' anodo della cella 9 (zona segnata dalla rete metallica)**

Sui campioni grigio chiaro prelevati da una zona intermedia dell'elettrodo si è osservata una superficie caratterizzata, come per l'anodo della cella 3, dai segni rilasciati dalla rete metallica. L'analisi EDS a basso ingrandimento (composizione media) rileva la presenza di: C, O, Al, P, Cr Fe e Ni in percentuali rispettivamente del 5%wt; 31%wt; 0.8%wt ; 13%wt; 1%wt; 5%wt; e Ni 44%wt circa (allegato C2)

Morfologicamente la superficie è differente da quella tipica di un anodo tal quale, la struttura sembra densificata e su di essa viene riscontrata la presenza di grani "lisci" su cui, dalla microanalisi, viene rilevato un elevato contenuto di P associabile alla matrice (vedi figure 52 e 53); sulle zone segnate dalla rete, anche in questo caso, sono presenti diffusi agglomerati ad elevato contenuto di Fe e Ni (vedi allegati C3 e C4)



**Fig. 52 - Immagine SEM sull' anodo della cella c9 (campione grigio chiaro )**



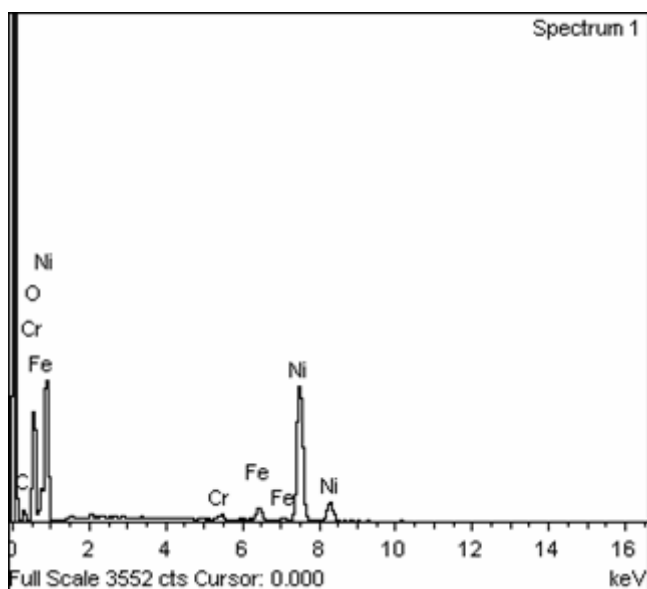
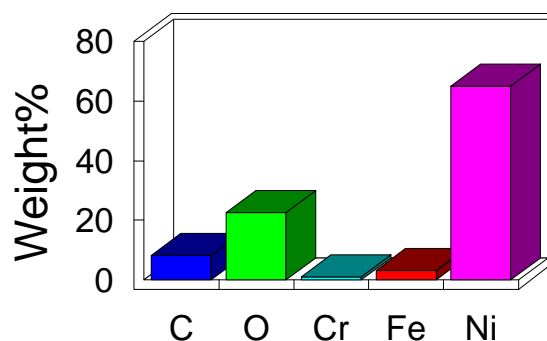
**Fig. 53- Spettro EDS su un grano "liscio" riscontrato sull'anodo della cella 9 (campione grigio chiaro)**

Relativamente ai campioni prelevati dal bordo dell'elettrodo, dalla colorazione grigio scura, si è osservato anche per questi una superficie che conservava la memoria dalla rete metallica di supporto, visivamente però, le varie tracce, a differenza dei casi precedenti, apparivano al SEM con 2 tonalità di grigio differente una più chiara dell'altra, ad indicare per le due zone una diversa composizione: più ricca di metallo in quelle chiare e con prevalente contenuto di C e O in quelle scure. Le differenti composizioni sono peraltro associate anche ad una differente morfologia, caratterizzata da grani piccoli e dalla forma tonda nel primo caso e da grani grossolani e squadrati nel secondo caso. (vedi Allegati C5 -C6- C7 -C8 )

Dall'analisi EDS di campo medio vengono rilevati: C~ 8%wt; O~22%wt; Cr~1%wt ; Fe~3%wt e Ni~ 65%wt



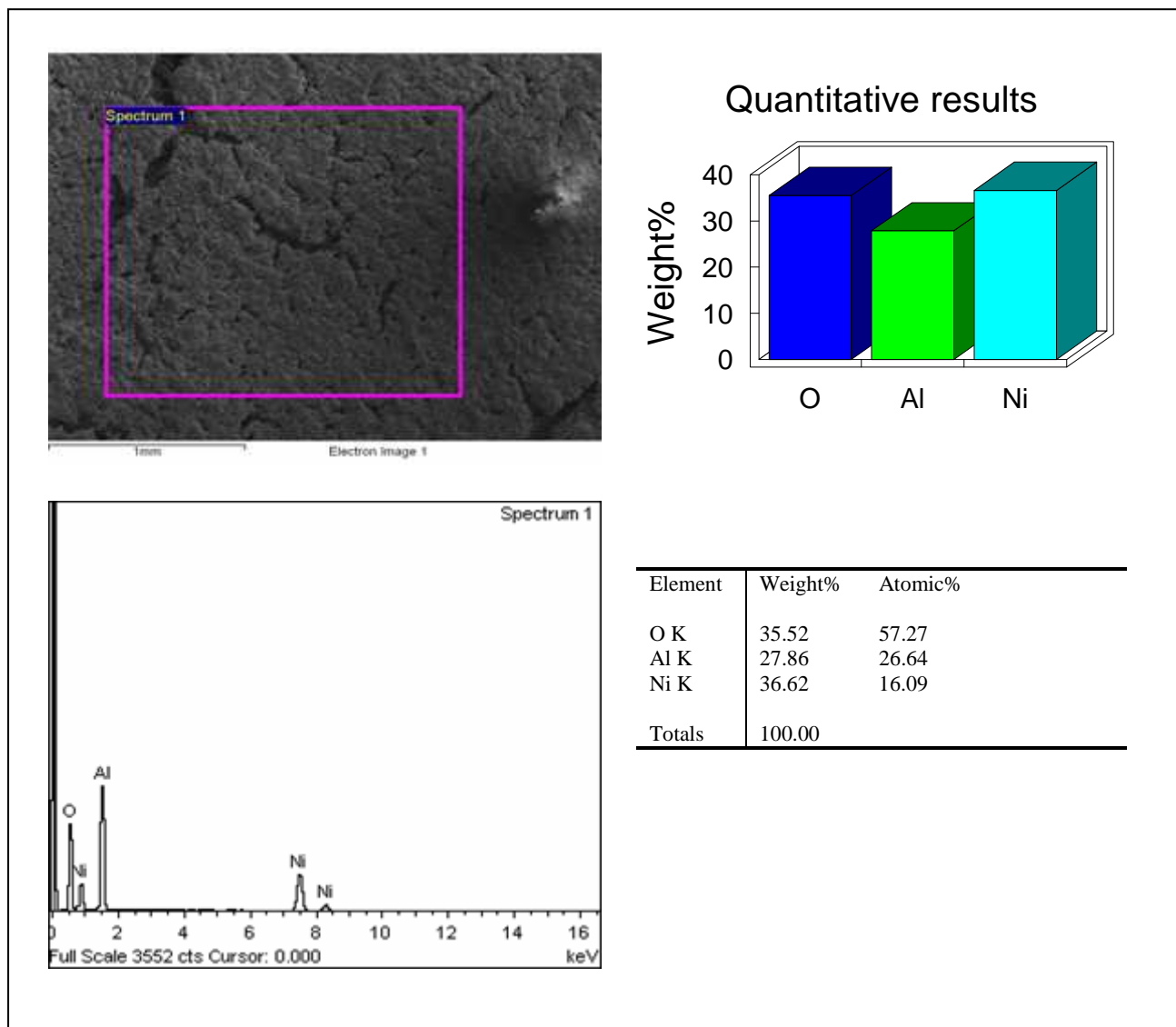
### Quantitative results



Element	Weight%	Atomic%
C K	8.24	20.93
O K	22.49	42.90
Cr K	1.08	0.63
Fe K	3.20	1.75
Ni K	65.00	33.79
Totals	100.00	

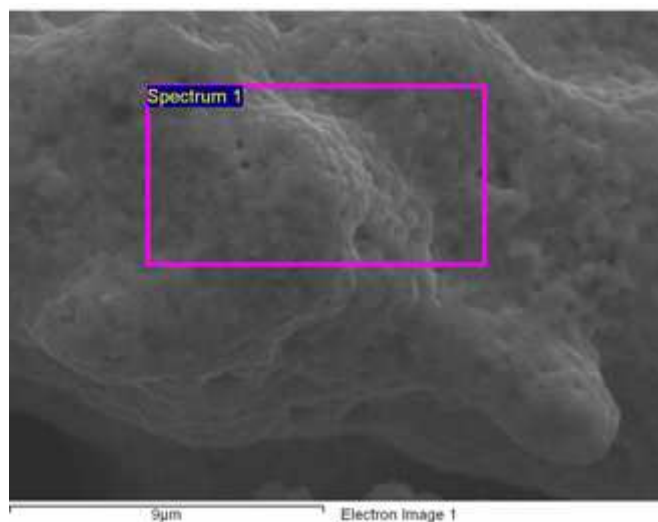
**Fig. 54 - Spettro sull'anodo della cella 9 (campione grigio scuro)**

Il catodo della cella 9 presenta una colorazione uniforme ma residui diffusi provenienti con ogni probabilità dalla matrice. Il basso contenuto di Ossigeno indica che, come dev'essere, non sono avvenuti fenomeni ossidativi anomali.

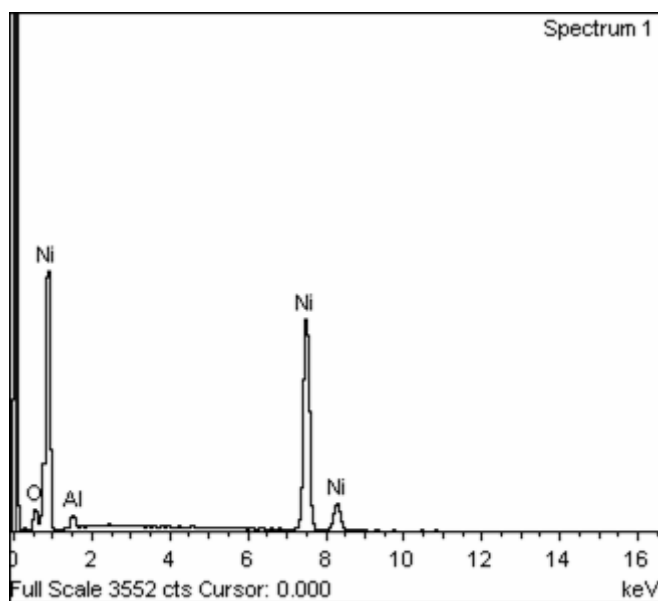
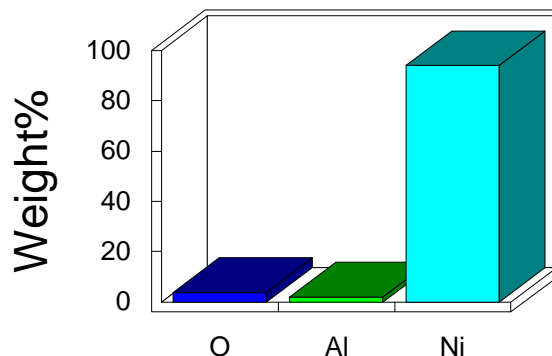


**Fig. 55 - Spettro sul catodo della cella 9**

Una microanalisi di dettaglio,, eseguita a più alto ingrandimento su una zona i cui non vi sono evidenze di matrice rileva sostanzialmente Ni ciò suggerisce l'associazione dell'ossigeno, precedentemente rilevato, all'Al della matrice e che quindi non sia avvenuta l'ossidazione dell'elettrodo in questione.



### Quantitative results



Element	Weight%	Atomic%
O K	3.86	12.57
Al K	2.05	3.96
Ni K	94.09	83.47
Totals	100.00	

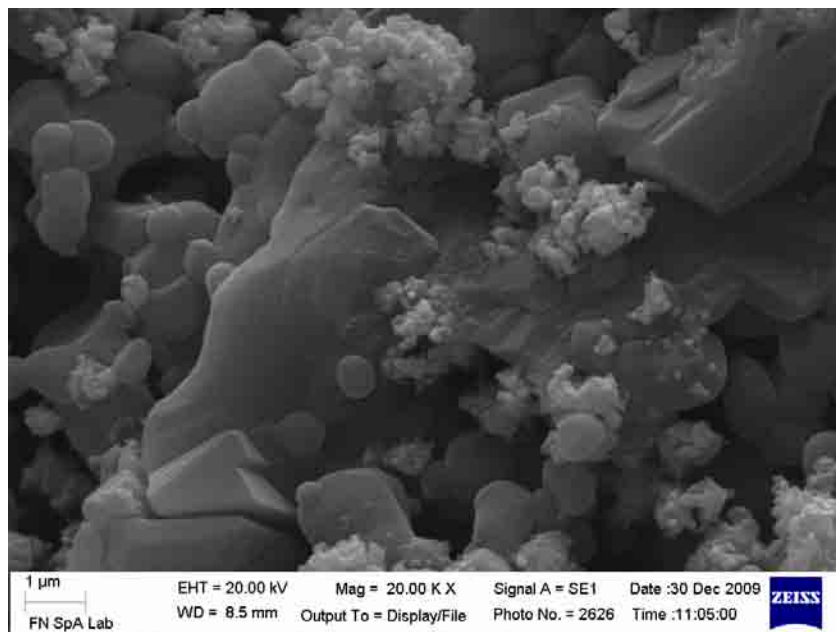
Fig. 56 - Spettro sul catodo della cella 9

Le scaglie di matrice della cella 8 si presentano diversamente colorate nere, grigie e bianco-verdi. Sulle scaglie nere è presente un elevato contenuto di Nichel (~25%wt), contrariamente a quanto avviene in quelle grigie (~2%wt) e in quelle bianche dove invece il Nichel non viene affatto rilevato. La differente colorazione è quindi associabile al Nichel trasportato all'interno della matrice.

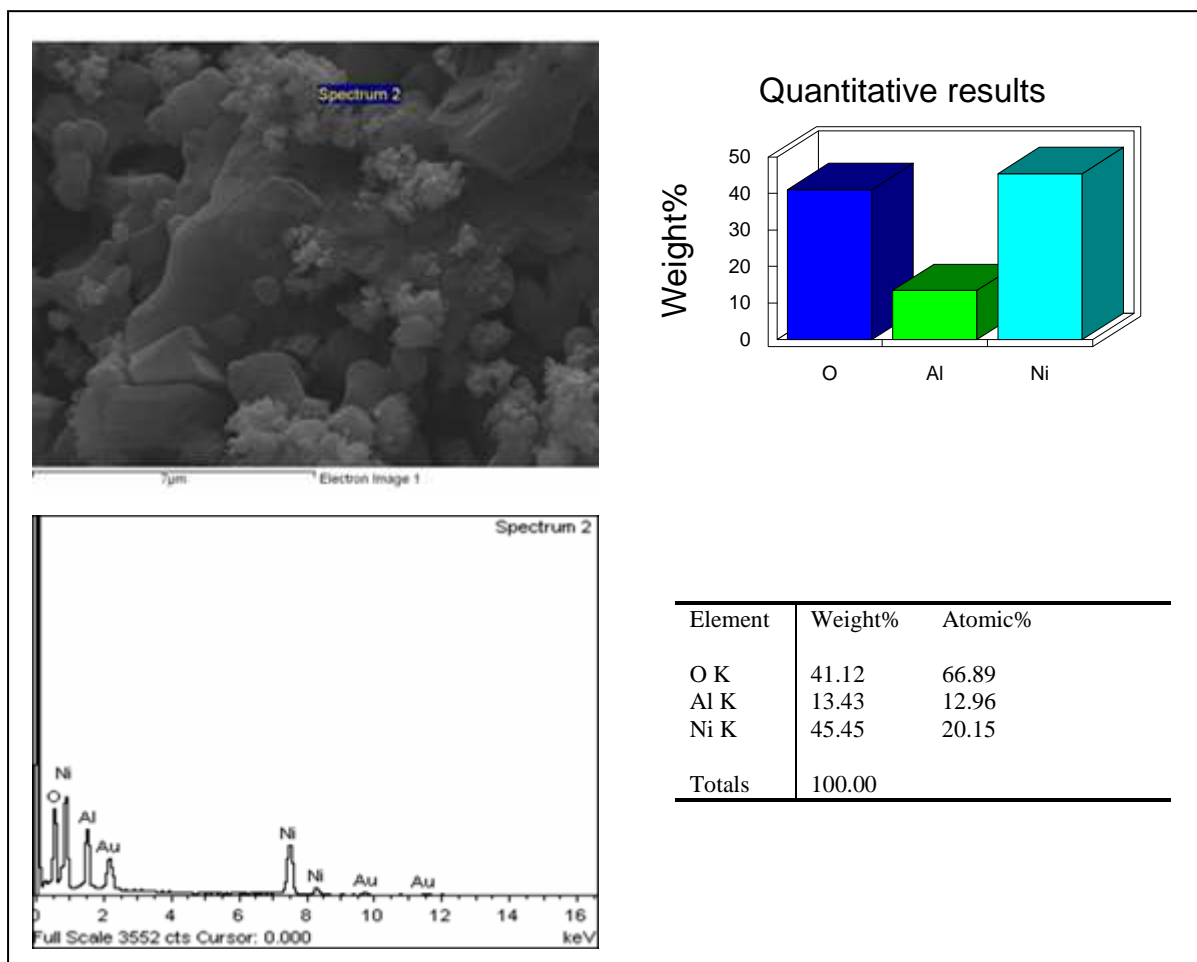
Si è osservato per i campioni neri un aspetto superficiale caratterizzato da diffuse e piccole particelle (più brillanti al SEM), dalla forma tendenzialmente arrotondata e costituenti agglomerati dell'ordine delle decine di  $\mu\text{m}$ , associabili mediante microanalisi al Nichel degli elettrodi; ed



inoltre dalla presenza di grani più grossolani, dai bordi più squadrati su cui dalla microanalisi era prevalente il contenuto di C e O



**Fig. 57 - Immagine SEM sulla matrice della cella 8 (campione nero)**



**Fig. 58 - Spettro EDS sulla matrice della cella 8 (campione nero)**

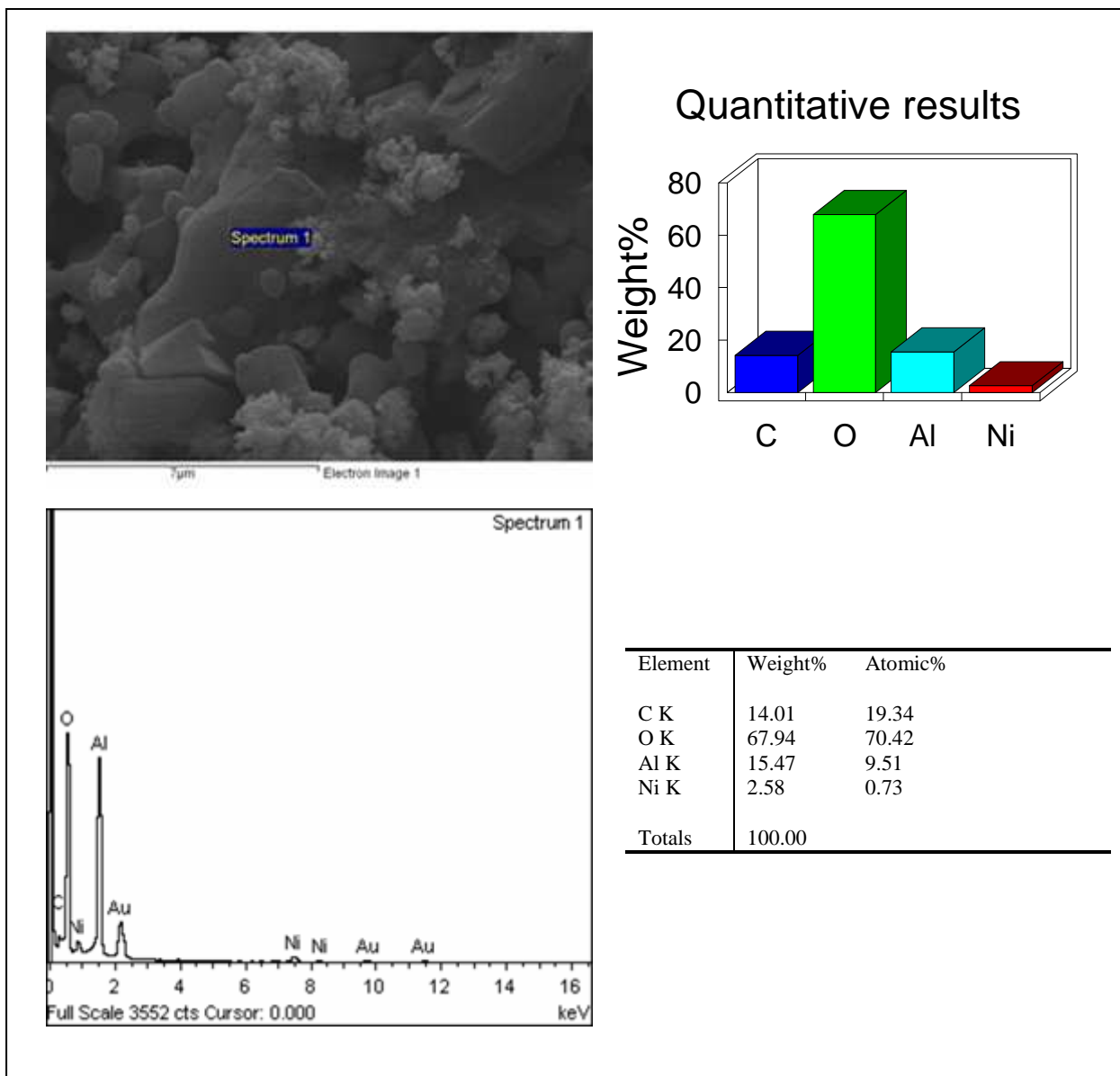
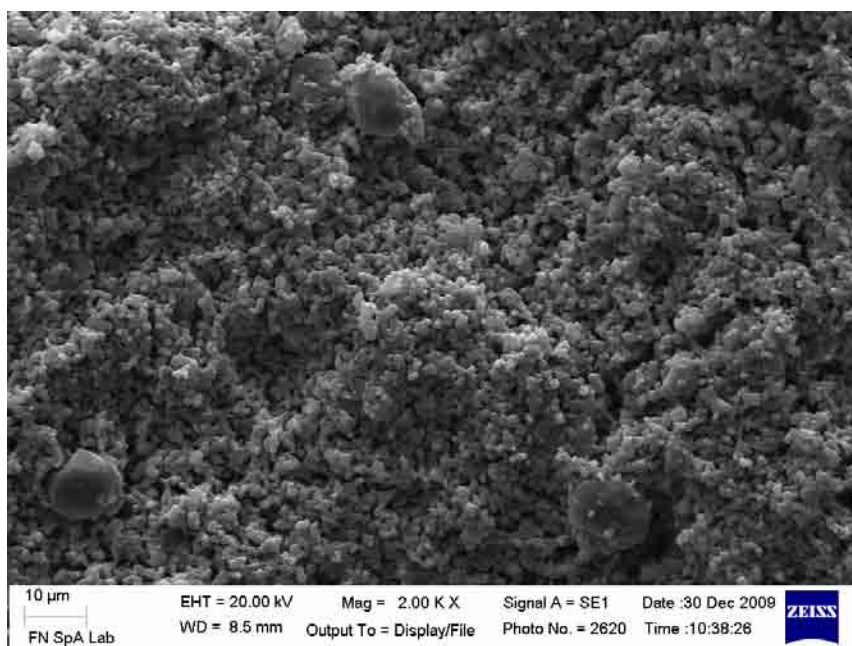
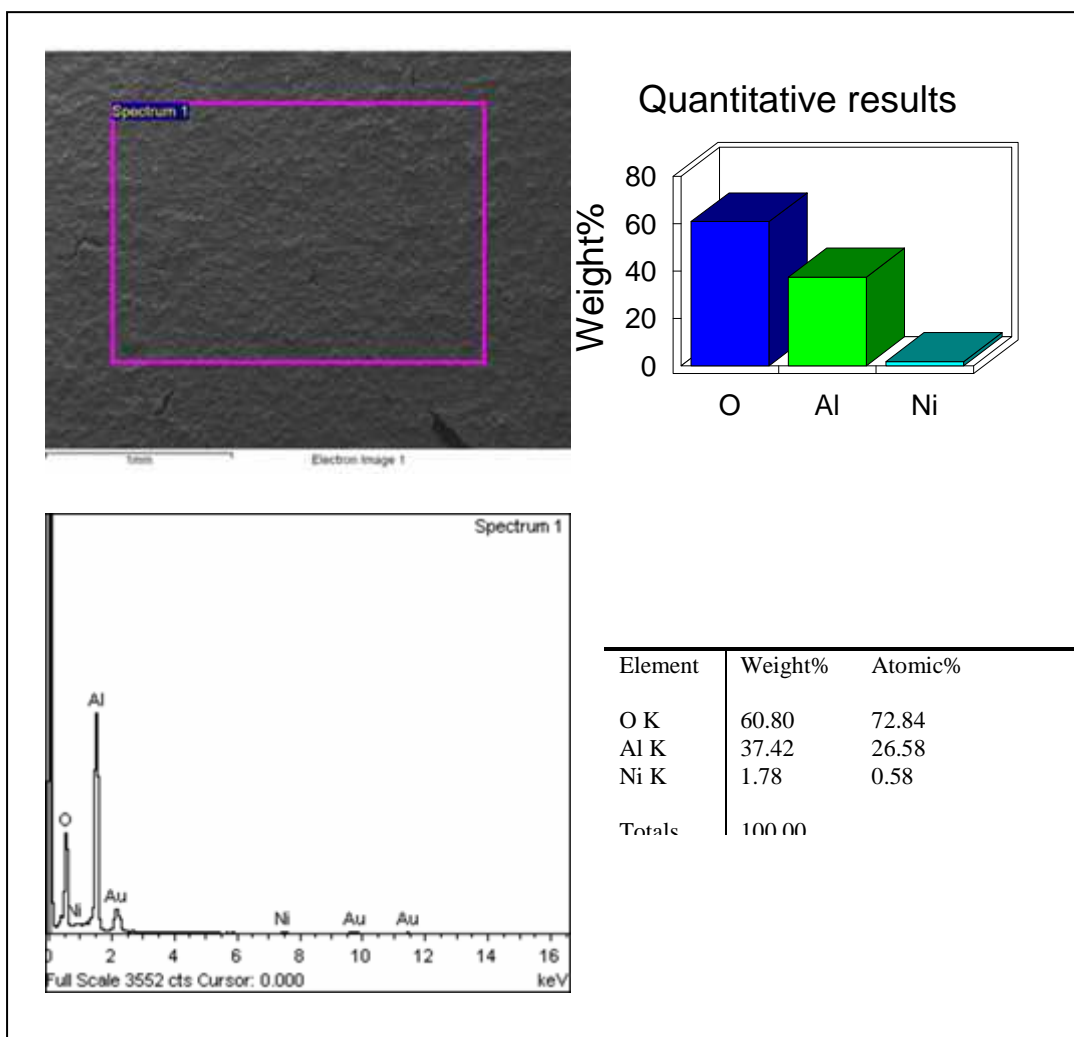


Fig. 59 - Spettro EDS sulla matrice della cella 8 (campione nero)

Mediamente si è rilevato per i campioni neri : Al ~29%wt; Ni~ 25%wt e O ~ 47%wt. (Allegato E) Relativamente ai campioni grigi, dalle analisi eseguite si è osservato l'aspetto morfologico, già visto in analisi precedenti, tipico della matrice e una composizione caratterizzata dalla presenza di Al ~ 37%wt , O~ 61%wt (del  $\gamma$ LiAlO<sub>2</sub>) e tracce di Ni ~2%wt. (figura 61) a cui potrebbe essere associabile la colorazione grigia



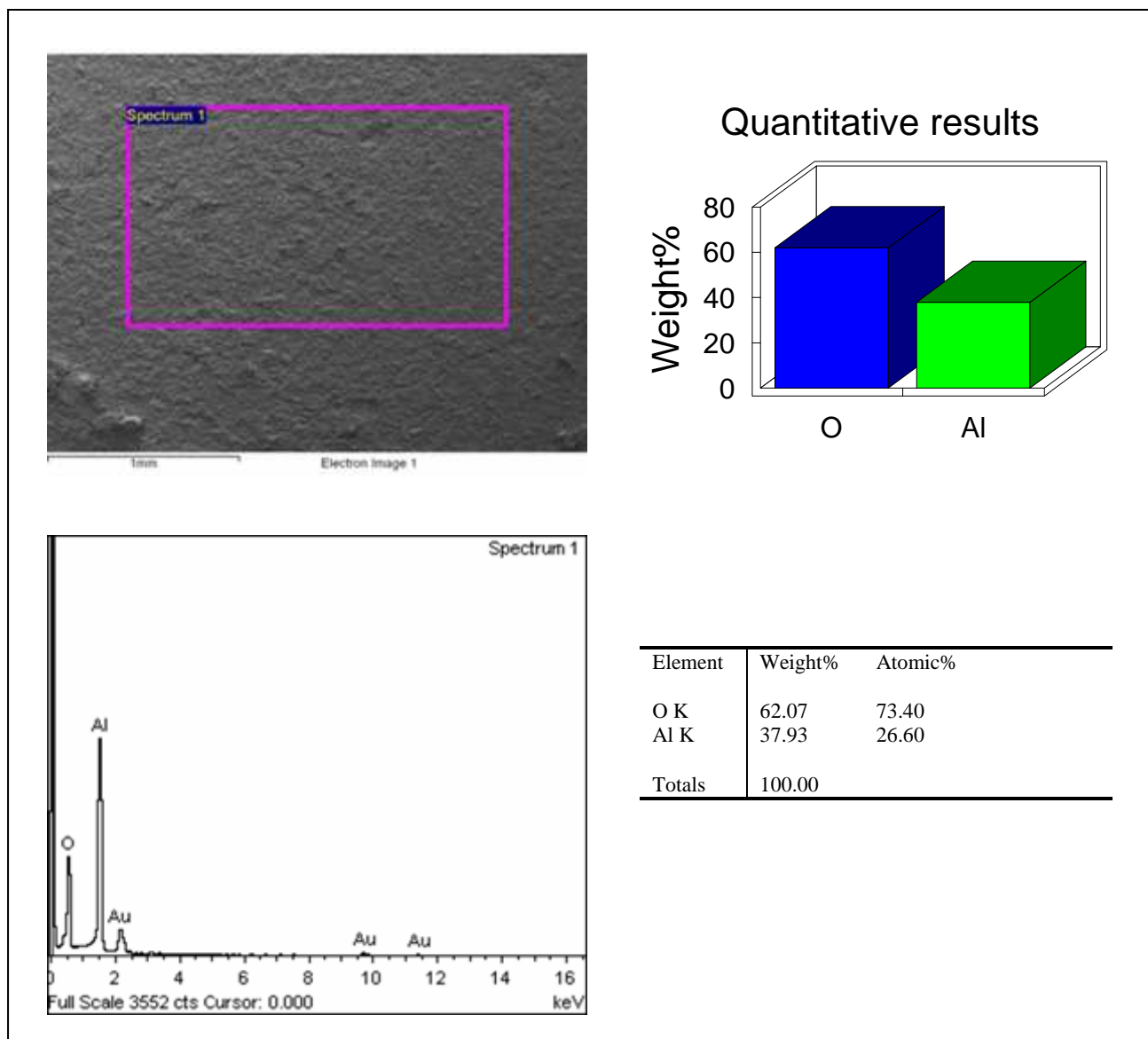
**Fig. 60. Immagine SEM sulla matrice della cella 8 (campione grigio)**



**Fig. 61 - Spettro EDS sulla matrice della cella 8 (campione grigio)**



Per i campioni bianco-verde si è osservata la morfologia tipica della matrice e una composizione praticamente equivalente a quella dei campioni grigi (figura 62) se non per il contenuto basso contenuto di Ni dei precedenti.



**Fig. 62 - Spettro EDS sulla matrice della cella 8 (campione bianco)**

Le polveri prelevate all'ingresso anodico delle celle 1 e 2 presentano prevalentemente Alluminio e Ossigeno, oltre a tracce di Silicio, Fosforo, Potassio ad indicare che tale pulviscolo era presumibilmente matrice polverizzata.

Infine, si può concludere che indubbiamente si sono verificati fenomeni anomali nella gestione dei flussi gassosi, principalmente imputabili ad ingressi d'aria al comparto anodico (effettivamente verificatisi per cause accidentali), quindi è naturale che gli anodi siano stati ossidati e che la cella non abbia fornito le prestazioni attese.

Con certezza vi è stato un anomalo trasporto di pulviscolo di nichel dagli elettrodi alla matrice.



I catodi sono nel complesso regolarmente ossidati ma vistosamente fessurati. E' evidente che essi costituiscono la struttura più debole all'interno della cella.

Un'analogia campionatura di elettrodi e matrici post-test è stata consegnata all'Università di Genova – Dip. DCCI-Sezione di Metallografia. Qui sono state eseguite analisi di microscopia ottica ed elettronica. Le strutture dei sinterizzati sono corrispondenti a quelle presentate in bibliografia e quindi non si discostano in alcun modo dagli anodi e catodi tradizionali più in generale indicati dallo stato dell'arte.

E' naturale che tali strutture si indeboliscano nell'ambiente di reazione e che quindi progressivamente si deteriorino, secondo un meccanismo che parte dai "punti di debolezza" della struttura, individuabili nelle microporosità diffuse, e si propaga con una velocità che dipende strettamente dalle condizioni di reazione (tipologia di sali fusi, gas di processo).

In conclusione, nei materiali studiati non sono state individuate particolari anomalie cui si possa attribuire la scarsa prestazione in cella durante il funzionamento.

#### Valutazioni circa il processo di formatura in plastico di matrici rispetto a quello di colatura su nastro

Sulla base della sperimentazione sin qui condotta, si può confermare che il processo di formatura in plastico di matrici sia sicuramente migliorativo dal punto di vista della produttività e della eco-compatibilità rispetto a quello tradizionale di colatura su nastro. Una volta individuati e settati i parametri (che ricordiamo sono molto diversi da quelli utilizzati per un polimero puro), si può effettuare la produzione di diverse colate in un tempo molto limitato. Attualmente, per le stesse caratteristiche degli impianti pilota presenti in FN, il "collo di bottiglia" è rappresentato dalla possibilità di realizzare in tempi altrettanto brevi il compound di alimentazione che, data la capacità dell'estrusore della linea su lastra, deve essere prodotto in quantitativi elevati. In questo senso, sarebbe opportuno, prevedere l'acquisizione di un estrusore bivate di capacità maggiore in grado di processare quantitativi più elevati di miscela rispetto a quello attualmente disponibile, in grado di produrre 20 kg/ora di compound. D'altra parte, la compoundazione rappresenta uno step fondamentale per la qualità finale del prodotto in quanto se non si parte da una ottima miscelazione non si riesce ad ottenere una lastra omogenea.

La sperimentazione condotta ha permesso di individuare ulteriori implementazioni da apportare alla linea che potranno, sicuramente, migliorarne la produttività.

#### Valutazioni in merito a scale –up processo di sintesi di polveri di Litio Alluminato

Per quanto riguarda la polvere di Litio Alluminato in fase gamma, si è proceduto, in collaborazione con UNIGE, oltre che all'approfondimento delle peculiarità delle diverse tecniche prese in considerazione, ad un confronto tecnico-economico che ha portato alla conclusione che il metodo più interessante, per entrambi gli aspetti, è quello termico.

In FN è stata effettuata una valutazione tecnica con relativa indagine di mercato circa la tipologia di forno più adatta allo scale-up del processo da laboratorio a pilota; l'attenzione si è concentrata su forni in continua in grado di fornire produttività dell'ordine di 50 kg al giorno ed il cui costo si aggira attorno a 70000 euro.

In particolare presso UNIGE è stata condotta l'attività di ottimizzazione della polvere di alluminato di litio per matrici MCFC, attraverso i seguenti approcci sperimentali:

- sintesi per reazione allo stato solido di gamma-alluminato e confronto con la sintesi per via umida (sol-gel);



**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R 322**

Rev. 0

Pag. : 58 di : 94

- individuazione e messa a punto di un metodo allo stato solido per la sintesi di alfa-alluminato.

Sono state eseguite diverse prove di sintesi di polvere con granulometria più grossolana del tradizionale "HSA" (frazione fine) ma la fase di accrescimento dei grani si è rivelata particolarmente critica e in definitiva antieconomica.

Nella fase conclusiva del lavoro, la ricerca è stata orientata alla sintesi di alfa-alluminato di litio che, allo stato dell'arte, è indicato come materiale più idoneo del corrispettivo gamma all'utilizzo in sistemi MCFC con prospettive di lunga durata, per via della maggiore stabilità alle elevate temperature di esercizio.

Infine, è stata individuata una possibile soluzione per l'ottimizzazione delle matrici in alfa-alluminato, tramite l'inserimento di fibre rinforzanti.



### **3.2 Linea B – Studio del processo di formatura in plastico applicato alla realizzazione degli elettrodi, con valutazione delle criticità dello stesso**

#### **3.2.1 Attività previste**

*Questa linea, di carattere essenzialmente bibliografico, prevede l'effettuazione di un'analisi preliminare al fine di valutare la possibilità di estendere il processo di formatura su plastico anche agli elettrodi per celle MCFC con particolare attenzione alle criticità che si dovranno affrontare rispetto alla realizzazione delle matrici.*

#### **3.2.2 Attività svolte**

Dalla ricerca bibliografica sin qui effettuata non sono emersi articoli che riportassero esperienze di formatura in plastico di elettrodi (né di matrici) per MCFC. Sostanzialmente la maggior parte di letteratura scientifica consultata riporta diverse esperienze sui fenomeni di corrosione degli elettrodi durante il funzionamento in cella (soprattutto le note problematiche relative al catodo) e indicazioni su materiali alternativi al nichel per il catodo ed al nichel-cromo per l'anodo, sempre processati, però, attraverso la tradizionale tecnica della colatura su nastro e successiva sinterizzazione. Si può affermare che non vi sono articoli, in generale, che trattino esplicitamente di estrusione di plasto-metalli nella nostra accezione. Si possono trovare indicazioni sul MIM (Metal Injection Moulding) ma su materiali diversi (ad esempio acciai, Titanio, Tungsteno) per applicazioni lontane da quelle oggetto di questo studio e quindi non utili allo scopo.

Si è, quindi, deciso di basarsi sulle precedenti esperienze di compoundazione effettuate in FN su materiali metallici (non a base nichel e nichel cromo) e su carburo di silicio nonché sull'esperienza maturata nell'ambito delle matrici.

D'accordo con ENEA, è stato ritenuto più opportuno, in questa fase di approccio al processo di formatura, concentrarsi sui materiali tradizionalmente impiegati per anodo e catodo, ossia nichel-cromo e nichel. Per quanto riguarda le caratteristiche finali degli elettrodi, si è deciso di rapportarsi a quanto presente in letteratura per ciò che concerne, soprattutto la percentuale di porosità aperta, il diametro medio dei pori e lo spessore, tenendo, in questa prima fase esplorativa, come riferimento i componenti ottenuti per colatura su nastro (anche se, come già visto per le matrici, le due tecniche hanno una precisa e peculiare connotazione).

Le principali criticità riscontrate rispetto alla lavorazione delle matrici in plastico si possono riassumere nei punti seguenti:

1. problematiche di sicurezza legate alla manipolazione delle polveri di nichel e di cromo durante il caricamento dei miscelatori per la fase di miscelazione con gli altri componenti della miscela, quando le polveri sono ancora piuttosto volatili (sebbene siano più pesanti rispetto al Litio alluminato) e non ancora rivestite dagli additivi di processo;
2. la necessità di individuare un polimero (o una combinazione) compatibile con il Nichel (ed il Nichel – Cromo) dal punto di vista chimico e di facile espulsione in deceratura;
3. la possibilità di rendere compatibile un polimero con il Nichel, qualora questo fosse il miglior compromesso per la formatura e la deceratura;
4. le caratteristiche di densità elevata delle polveri metalliche rispetto a quelle di Litio alluminato in confronto alle densità dei polimeri possono creare dei fenomeni di sedimentazione e stratificazione durante la fase di stampaggio o estrusione che si possono ripercuotere sulla successiva deceratura e sinterizzazione creando difettologie;



**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R 322**

Rev. 0

Pag. : 60 di : 94

5. la necessità di avere un'ottima dispersione della carica metallica all'interno del compound al fine di ottenere semilavorati omogenei che non abbiano problematiche di ritiro differenziato una volta sottoposti a trattamento termico;
6. la possibilità di ottenere l'elevata porosità, soprattutto per quanto riguarda il catodo, compatibilmente con l'ottenimento di una struttura consistente dopo deceratura;
7. l'estrema importanza del trattamento termico di deceratura e sinterizzazione sulle caratteristiche del prodotto finito; si è pensato anche all'eventualità di prendere in considerazione, in alternativa al tradizionale trattamento termico in forno, quello mediante l'impiego di microonde, al fine di verificare una migliore evacuazione dei leganti organici.



Sono stati prelevati alcuni campioni e sono stati analizzati in laboratorio dal punto di vista visivo e della densità/porosità. Si sono riscontrati gli stessi valori ottenuti con i campioni realizzati mediante pressatura uniassiale a caldo:  $1.60 \text{ g/cm}^3$  di densità verde media.

A conclusione di questa parte di sperimentazione si può affermare che:

- si è dimostrata la fattibilità della realizzazione di matrici per MCFC con un impianto lastra in scala pilota;
- la sperimentazione condotta ha permesso di individuare ulteriori implementazioni da apportare alla linea al fine di migliorare la qualità del prodotto.

#### Test in stack da dieci celle con dispositivo sviluppato in FN

Sempre nell'ambito della Linea A, è stato predisposto ed eseguito un test in stack da dieci celle con il dispositivo sviluppato in FN. Questa parte di sperimentazione, condotta in continuità con quanto svolto nel primo anno dell'Accordo di Programma, aveva più finalità:

- verificare il comportamento delle matrici realizzate con le nuove mescole e di spessori diversi,
- verificare l'impatto delle implementazioni apportate allo stesso impianto, progettate e realizzate in collaborazione con il CESAL (Centro di Servizi per la gestione della Sede di Alessandria del Politecnico di Torino) per quanto riguarda le valutazioni delle caratteristiche elettriche del dispositivo di prova, il DENER (Dipartimento di Energetica del Politecnico di Torino) per quanto concerne lo studio di modellistica dei parametri più rilevanti (profilo di temperature, concentrazione e fluidodinamica dei gas e valutazione delle zone più attive) ed il DCCI (Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Genova) per lo sviluppo di un processo a basso costo per la produzione di gamma alluminato di litio e la caratterizzazione pre- e post test degli elettrodi;
- standardizzare le procedure di prova seguendo i principi guida della normativa EN 62282-3-2:2006.

Inoltre, è stato anche effettuato lo studio tecnico dell'impianto per determinare il tipo di zona ATEX secondo la norma CEI EN 60079-10 (Classificazione delle aree nei luoghi con pericolo di esplosione);

Il dispositivo di prova è un impianto sperimentale con cui è possibile testare l'efficienza, in termini di cogenerazione (energia elettrica + calore), dei sistemi di piccola taglia funzionanti a celle a combustibile a carbonati fusi. Il cuore dell'impianto è uno stack costituito da un impilaggio verticale di celle MCFC a geometria tonda collegate in serie. Il numero di celle può essere variato da un minimo di 10 ad un massimo di 30, a geometria di piatti circolare con diametro esterno di 170 mm e diametro interno di 95 mm, e area per ogni singola cella di circa  $71 \text{ cm}^2$ . Tutto lo stack conta un'area totale di celle che può variare secondo il numero di celle (aree di 700 e  $1060 \text{ cm}^2$ , per 10 e 15 celle rispettivamente), con una potenzialità progettuale massima di  $2126 \text{ cm}^2$  di area totale (30 celle), sempre nella configurazione geometrica attuale. Lo schema di massima era già stato riportato nella relazione relativa al primo anno di attività.

In questa prova, all'interno dello stack, le matrici sono state posizionate nella configurazione a scarico aperto (senza ricircolo dei gas) riportata di seguito:



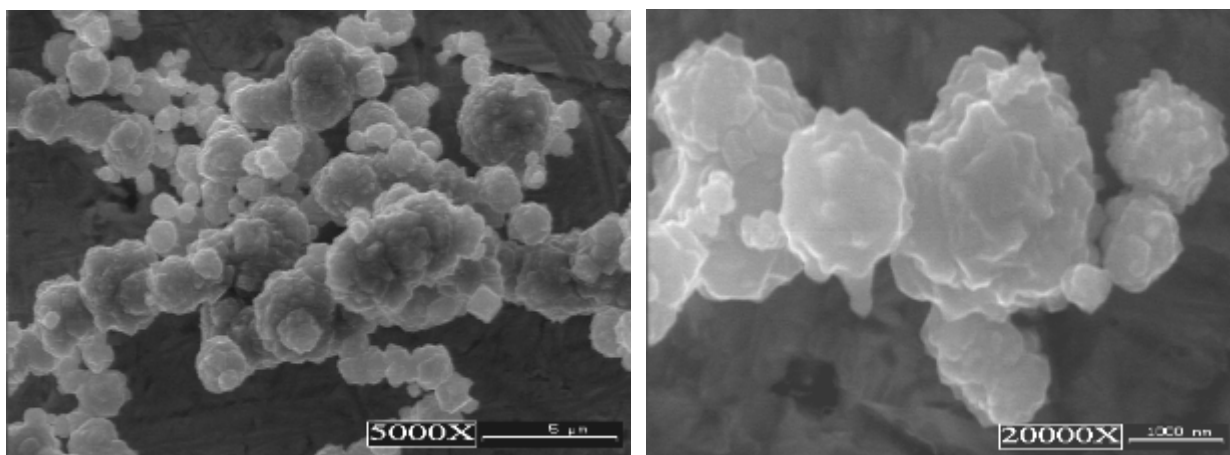
### 3.3 Linea C – Studio e sviluppo, in scala laboratorio, del processo di fabbricazione di catodi in plastico; caratterizzazione dei componenti ottenuti

#### 3.3.1 Attività previste

*Questa linea, prevede la verifica di fattibilità del processo di formatura in plastico applicato alla realizzazione del catodo a base Nichel per MCFC.*

#### 3.3.2 Attività svolte

A seguito dello studio preliminare effettuato si è deciso di effettuare la sperimentazione impiegando la polvere commerciale della INCO. Tale polvere si presenta filamentosa, con diametro della “cross section” compreso tra 1-5  $\mu\text{m}$ , distribuzione granulometrica con moda nel range 30-50  $\mu\text{m}$ , area superficiale minore di 1  $\text{m}^2/\text{g}$  e densità apparente di 0.5-0.75  $\text{g}/\text{ml}$ . Nelle figure seguenti sono presentate due immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione che mostrano la morfologia della suddetta polvere.



**Fig. 63 – Morfologia al SEM della polvere di Nichel**

I quantitativi di polvere e di legante da miscelare sono stati impostati sulla base della percentuale di porosità propria del catodo riscontrata in letteratura, ossia 76 – 78 %. In particolare, come punto di partenza per la sperimentazione (sia per verificare la compatibilità fra la polvere di Ni con il polipropilene e gli altri additivi organici, sia per sondare i limiti di fattibilità) sono state individuate due frazioni in peso di Nichel, impiegando la formula seguente, tenendo conto che il legante, nel suo complesso, ha una densità media pari a  $\rho = 0,9 \text{ g}/\text{cm}^3$  mentre quella teorica del Ni è  $\rho = 8,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ :

$$W_{Ni\%} = W_p = \frac{\rho_p \cdot \Phi_p}{\rho_p \cdot \Phi_p + \rho_B \cdot (1 - \Phi_p)}$$

dove:

- $W_{Ni\%}$  = percentuale in peso della polvere di nichel;
- $\Phi_p$  = volume della polvere o carica solida;
- $\rho_p$  = densità teorica della polvere;

- $\rho_B$  = densità teorica del legante;

$$\Phi_{Ni\%} = \Phi_p = \frac{\frac{W_p}{\rho_p}}{\frac{W_p}{\rho_p} + \frac{W_B}{\rho_B}}$$

dove:

- $W_p$  = peso della polvere;
- $W_b$  = peso del complesso dei leganti;
- $\rho_p$  = densità della polvere;
- $\rho_b$  = densità del complesso dei leganti.

A questo punto è stata calcolata la densità teorica dei compound mediante la formula:

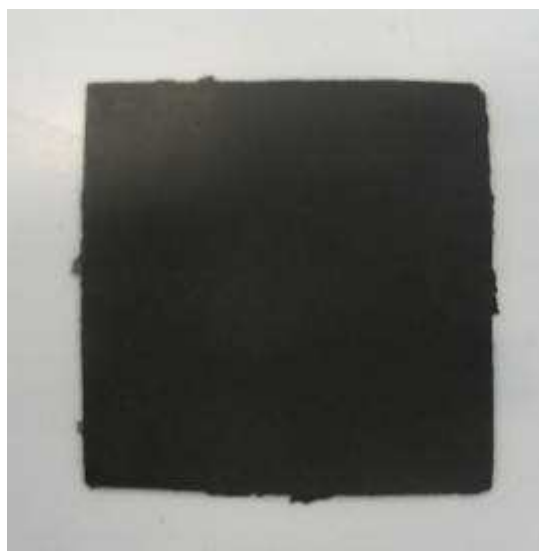
$$\rho_M = \Phi \cdot \rho_p + (1 - \Phi) \cdot \rho_B \quad [\text{kg/m}^3]$$

Le due frazioni in peso di Nichel prese in considerazione inizialmente sono state: 71 % e 63%, aventi, rispettivamente, densità teorica pari a: 2.49 g/cm<sup>3</sup> e 2.07 g/cm<sup>3</sup>.

I primi lotti di mescole sono stati miscelati manualmente in becker per valutare la compatibilità degli ingredienti. Successivamente si è passati alla miscelazione in turbomiscelatore da laboratorio. Sono stati realizzati alcuni campioni preliminari stampando le miscele ottenute con la pressa a piani caldi (Fig. 64 e 65).



**Fig. 64 - Compound posto nello stampo**



**Fig. 65 - Componente stampato caldo**

Sulla base di analisi termogravimetriche, sono stati effettuati alcuni cicli di deceratura ottenendo esiti non molto soddisfacenti. A differenza del comportamento delle mescole a base di Litio Alluminato, quelle contenenti Nichel sono più difficili da trattare, in quanto è più complesso trovare

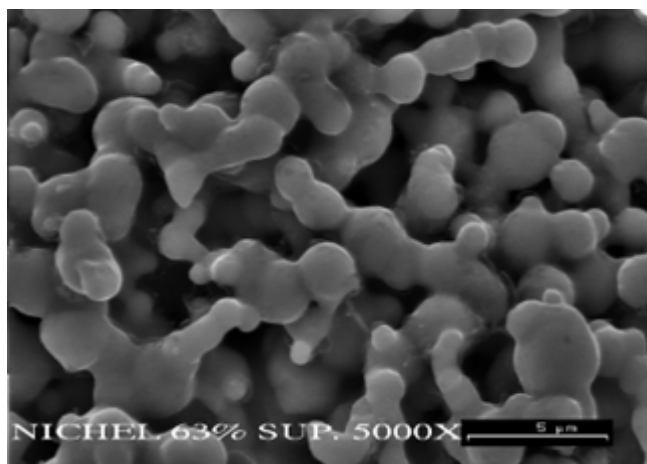




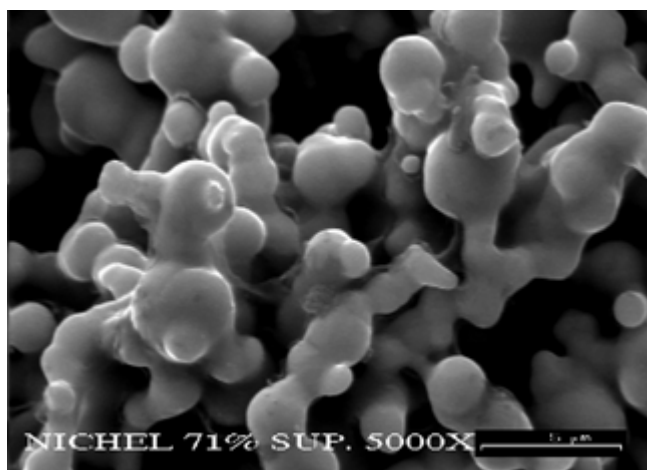
le modalità giuste per creare delle canalizzazioni provvisorie all'interno del materiale grazie alle quali sia possibile far evacuare la componente organica senza creare delle difettologie.

I campioni ottenuti sono stati sinterizzati a 850 °C in forno sotto vuoto e sottoposti ad una prima caratterizzazione al fine di avere dei punti di riferimento su cui basarsi per la successiva sperimentazione.

Sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione alcuni spezzoni realizzati con le due frazioni in peso di Nichel per metterne in luce le eventuali differenze e per valutare la struttura. Nelle Fig. 66 e 67 si può vedere la superficie ingrandita a 5000 ingrandimenti. Questa evidenzia la forma delle particelle di nichel che hanno mantenuto la loro struttura ramificata e fibrosa come prescrive la letteratura a riguardo dell'elettrodo catodico.



**Fig. 66 - Superficie camp.63 % Nichel – 5000x**



**Fig. 67 - Superficie camp. 71 % di Nichel – 5000x**

Per quanto riguarda la determinazione della porosità aperta e della dimensione del diametro medio dei pori, sono state effettuate alcune analisi preliminari su campioni delle due tipologie. La percentuale di porosità è stata determinata mediante analisi in Mercurio a confronto con quella in He mediante picnometria. Il diametro medio dei pori è stato ottenuto mediante porosimetro ad introduzione di mercurio. Le prime analisi portano ad una percentuale di porosità aperta pari a 60 – 64 % ed ad un diametro medio di 4.8 – 7.1 mm rispettivamente per Ni71% e Ni63%.



Si può notare come abbassando la percentuale di carica si ottengano valori prossimi anche se non ancora conformi alle specifiche di riferimento bibliografico (76-78% porosità aperta e diametro medio dei pori 9-11  $\mu\text{m}$ ).

A seguito di questi primi risultati si è deciso di proseguire le prove impostando una nuova serie di mescole il cui scopo principale era, appunto, quello di aumentare la porosità totale e di ridurre, di conseguenza, il valore peso/area al verde dei componenti prodotti con la miscela al 63%.

Basandosi su un calcolo teorico si è stabilito che, per giungere ad un rapporto peso/area sullo stampato prossimo a 0,1  $\text{g}/\text{cm}^2$  (target: 0.09 – 0.11  $\text{g}/\text{cm}^2$ ), era necessario ridurre di circa il 17% in peso la quantità di nichel. Per problemi legati alla carica solida eccessivamente bassa, è stato necessario limitare la riduzione al 13%. Sono state quindi impostate altre tre mescole ottenute mantenendo invariate le proporzioni fra gli additivi organici e variando la carica solida. Le mescole impostate presentavano una percentuale di carica solida del: 45, 47 e 50%.

Sono state affinate le procedure di miscelazione e, impiegando lo stesso procedimento per la formatura del primo lotto di campioni (da 63 e 71%), ne sono stati realizzati altri da sottoporre a successiva deceratura e sinterizzazione. Nella tabella seguente sono riportati i dati relativi alla formatura.

### Parametri formatura

Mescola	Densità compound [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Volume stampo [ $\text{cm}^3$ ]	Grammatura in stampo [g]
Ni71	2.49	6.4	19.1
Ni63	2.07	6.4	15.9
Ni50	1.63	6.4	12.5
Ni47	1.55	6.4	11.9
Ni45	1.51	6.4	11.6

Nota: Pressione: 200 bar; tempo di riscaldamento: 7 s; tempo di pressatura: 5 s.

I componenti stampati sono stati sottoposti a misurazione e pesati. Come di può notare nella tabella seguente, si è giunti ad un valore di peso/area consono alle specifiche richieste per l'utilizzo in cella a combustibile, per cui si è pensato che le mescole Ni45, Ni47 e Ni50 potessero risultare ideali.

### Valori ottenuti dopo stampaggio

Mescola	PESO [g]	S [mm]	V [ $\text{mm}^3$ ]	$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Peso su area [ $\text{g}/\text{cm}^2$ ]
Ni 71	16.2	1.16	7424	2.18	0.152
Ni 63	14.0	1.14	7296	1.92	0.134
Ni 50	11.3	1.12	7168	1.58	0.110
Ni 47.5	10.4	1.07	6848	1.52	0.106
Ni 45	9.6	1.09	6976	1.38	0.096



I componenti estratti dalla pressa sono risultati notevolmente migliori di tutti quelli prodotti precedentemente, presentando una finitura superficiale ottima, senza difettologie, uno spessore uniforme ed una certa facilità di estrazione dallo stampo.

Come per il lotto precedente sono state eseguite sia la deceratura che la sinterizzazione. In questo caso il supporto in grafite, su cui sono stati posti, è stato rivestito con un leggero strato di nitruro di boro allo scopo di evitare fenomeni di incollaggio dei componenti sul supporto. I risultati ottenuti dopo la deceratura non erano ancora buoni: ogni componente pur mantenendo una discreta maneggiabilità presentava ancora difetti di vario tipo. I componenti sono stati comunque sottoposti a sinterizzazione, ottenendo risultati non ancora validi, anche se utili per modificare l'approccio di processo. Si è visto, infatti, come la diminuzione della percentuale di nichel al fine di ottenere la porosità da specifica, vada a detrimento della consistenza e resistenza del campione dopo sinterizzazione. Senza effettuare modifiche nella tipologia di organico, si è deciso di approfondire la sperimentazione con una mescola avente una percentuale attorno al 60% di nichel e l'impiego di termopolimero trattato. Lo stampaggio dei campioni con questo lotto di compound è stato eseguito secondo le stesse metodologie del precedente, per non alterare i termini di confronto.

In uscita dalla deceratura, condotta in ambiente ossidante e con ciclo molto lento, i componenti realizzati in Ni60, sono risultati omogenei e con una buona finitura superficiale. L'utilizzo di polipropilene trattato ha evitato la nascita di tensioni interne al materiale, causa evidente di rotture e cricche.

I campioni sono stati sinterizzati in forno in atmosfera riducente a 850°C. Successivamente sono stati caratterizzati mediante analisi microstrutturale, densità ad elio e a mercurio e porosità ad introduzione di mercurio per stabilire la porosità totale e il diametro medio dei pori. I valori riscontrati, 56 % di porosità e diametro medio dei pori pari a 4 µm, non sono ancora a specifica.

Sulla base dei risultati su esposti, si è effettuata un'analisi relativa alle mescole sin qui realizzate e si è deciso di operare un cambiamento sia nella modalità di aggiunta degli additivi organici, sia nel trattamento della polvere metallica, sia nelle percentuali e tipologie di additivi organici. E' stata, quindi, sviluppata una nuova ricetta. In questo caso si è pre-trattata la polvere di nichel mettendola in muffola ad essiccare al fine di eliminare l'eventuale umidità residua. Sono stati anche aggiunti additivi in grado di salvaguardare il polimero dall'attività catalitica del nichel nei suoi confronti.

Il compound ottenuto si presentava piuttosto scorrevole e facilmente estrudibile anche con la nuova testa di estrusione a tre fori realizzata appositamente in FN; inoltre, si è deciso di impiegare la vaschetta allungata per il raffreddamento degli spaghetti in acqua (Fig. 68) (nelle altre mescole si era operato un raffreddamento in aria).



**Fig. 68 – Estrusione di spaghetti a base Nichel**

Il nuovo compound ottenuto è stato sottoposto ad analisi termogravimetrica: sono state effettuate due prove, una in flusso di N<sub>2</sub> ed una in flusso d'aria al fine di verificare il momento in cui avviene l'ossidazione del nichel. In allegato 3 sono riportati entrambi i diagrammi.

Sulla base di questa TGA è stato anche rivisto il ciclo di deceratura, che è stato impostato nel forno Carbolite con flusso di azoto.

Il granulato è stato stampato con la pressa Negri e Bossi ad ottenere degli scatolini in due modalità: a stampo freddo e a stampo caldo (inserendo la centralina di riscaldamento).

I fondi degli scatolini sono stati ritagliati e posti in forno per verificare il loro comportamento in deceratura senza l'ulteriore stampaggio con la pressa Komage.

In parallelo, altri fondi sono stati inseriti nello stampo ad anello, realizzato per la pressa Komage, per ottenere campioni tondi di 170 mm di diametro e 0.75 mm di spessore (Fig. 69).



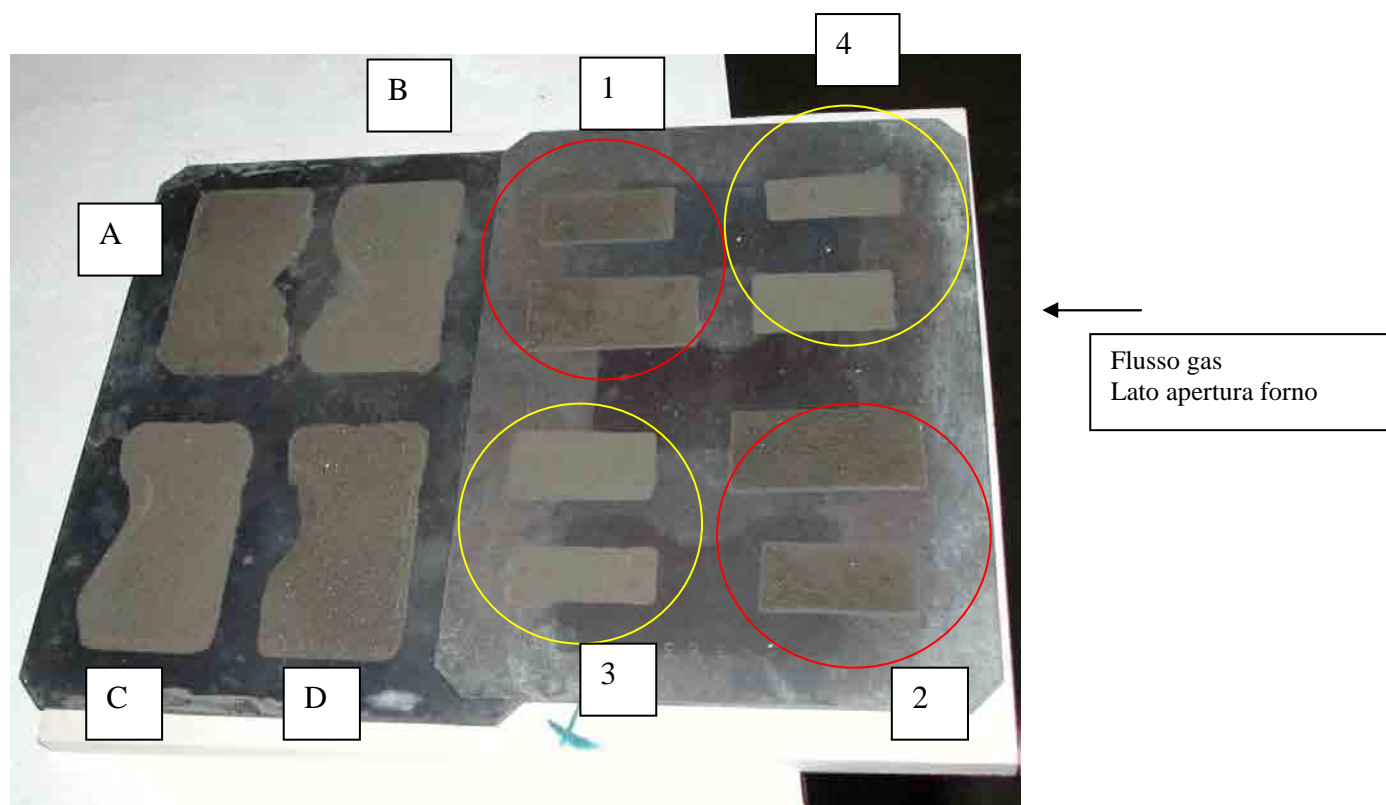
**Fig. 69 – Campione di nichel ottenuto dopo pressatura a caldo di scatolini stampati con pressa ad iniezione**

I campioni sono stati misurati al fine di determinarne la densità al verde: si sono ottenuti valori nel range 1.54-1.56 g/cm<sup>3</sup>.

Sono stati effettuati alcuni cicli di deceratura con forno in quarzo e flusso di azoto, inserendo i fondi degli scatolini stampati con la pressa Negri e Bossi e alcuni rettangoli ricavati dai tondi ottenuti mediante pressatura uniaassiale a caldo con la pressa Komage.

Nei primi cicli effettuati si è riscontrata una differenza di comportamento in funzione della posizione del campione all'interno della camera del forno (rispetto al flusso di azoto). Si è, quindi, deciso, per i successivi, di inserire i campioni collocandone di simili in posizioni diametralmente opposte al fine di valutare l'effetto. Si è, inoltre, visto come sia necessario passare alla fase di formatura finale mediante pressa a piani caldi Komage per ottenere un migliore comportamento dei provini in deceratura.

A titolo esemplificativo, nelle pagine seguenti si riporta una mappatura tipo e l'esito degli ultimi cicli di deceratura e sinterizzazione effettuati prima del trasferimento delle attrezzature in nuova sede.



Legenda:

1 e 2 campioni da tondi pressati con Komage (190 °C 5 min 0.75 mm) a partire da scatolini realizzati con stampo freddo

3 e 4 campioni da tondi pressati con Komage (190 °C 5 min 0.75mm) a partire da scatolini realizzati con stampo caldo

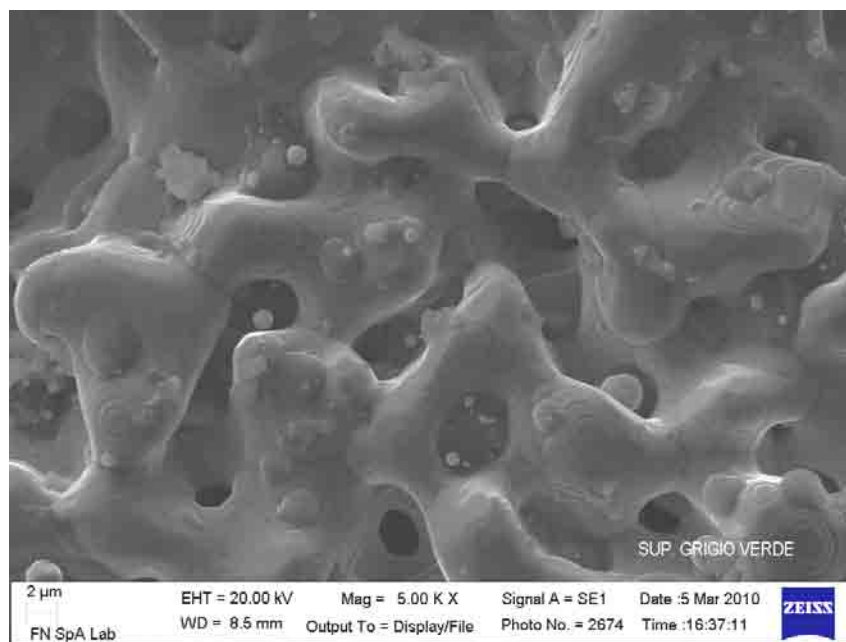
A - D fondi scatolini realizzati con stampo freddo

B - C fondi scatolini realizzati con stampo caldo

**Fig. 70 – Posizione dei campioni decerati in rapporto alla direzione del flusso di azoto**

A seguito della deceratura i campioni sono stati sottoposti a sinterizzazione a 850°C in flusso di azoto. Da un esame di massima si è riscontrato che i campioni ottenuti dallo stampaggio degli scatolini con stampo caldo presentavano una percentuale di ritiro più bassa rispetto agli altri; in particolare: 29-30% per i primi e 38-39% per i secondi.

Successivamente sono state effettuate delle analisi microstrutturali al microscopio elettronico a scansione, ottenendo le immagini riportate di seguito, che mostrano una struttura più compatta rispetto alle precedenti. Date anche le colorazioni dei campioni (grigio, grigio-verde) sono state effettuate delle analisi EDAX al fine di verificare la presenza di eventuali inquinanti presenti nel forno (come ad esempio Si). I risultati di tali analisi sono riportati in allegato 4.



**Fig. 71 – Microstruttura della superficie di un campione sinterizzato**

Un'analisi preliminare circa la porosità dei campioni, ha mostrato come la percentuale totale sia ancora bassa rispetto alla specifica di riferimento, mentre la dimensione del poro cominci ad avvicinarsi a quella richiesta.

A causa del trasferimento della sede della FN SpA è stato necessario ricollocare le attrezzature dell'impianto di miscelazione, estrusione compound e stampaggio/pressatura nei nuovi laboratori. Questa parte di linea è stata collocata presso il sito FN denominato ASD sito a Bosco Marengo (AL). Allestiti gli impianti relativi alle utenze, sono state ricollegate e rimesse in funzione tutte le attrezzature suddette. Nelle figure seguenti si ha evidenza della nuova collocazione.



**Fig. 72 – Nuova collocazione linea miscelazione, estrusione compound e stampaggio/pressatura**

Successivamente al ripristino della funzionalità delle attrezzature, è proseguita la sperimentazione .



Sulla base dei risultati ottenuti su descritti, vista ancora la problematica nella deceratura e nell'ottenimento della porosità voluta, si è deciso di modificare ulteriormente la mescola, impiegando un altro tipo di polimero, su base polietilenica e di variare anche altri additivi lubrificanti che potevano giocare un ruolo importante nelle prime fasi di deceratura.

Come per l'ultima mescola, la polvere di Nichel è stata pre-trattata in muffola, mettendola ad essiccare al fine di eliminare l'eventuale umidità residua. La percentuale di carica minerale impostata è stata dell'ordine del 55% in peso, in quanto, il polimero impiegato, nella fase di deceratura, crea un volume di gas tre volte maggiore rispetto a quello a base polipropilenica per cui si è deciso di non diminuire la carica ma di mantenerla al di sopra del 50% al fine di non avere un collasso del campione.

La miscelazione è stata effettuata in turbomiscelatore con particolare cura alla buona dispersione dei componenti. Si è ottenuto un granulo plastico completamente rivestito (vedi Fig. 73).



**Fig. 73- Granulo rivestito di Nichel per catodo**

Per quanto riguarda la fase di estrusione, rispetto all'altra tipologia di compound, si è visto come questo presentasse una certa elasticità che ne rendeva più difficile il taglio con la taglierina in linea; inoltre, è stato necessario ripassare due volte il compound in estrusione al fine di ottenere uno spaghetti liscio, indice di una buona omogeneizzazione e plastificazione.



**Fig. 74a**



**Fig. 74b**



**Fig. 74c**



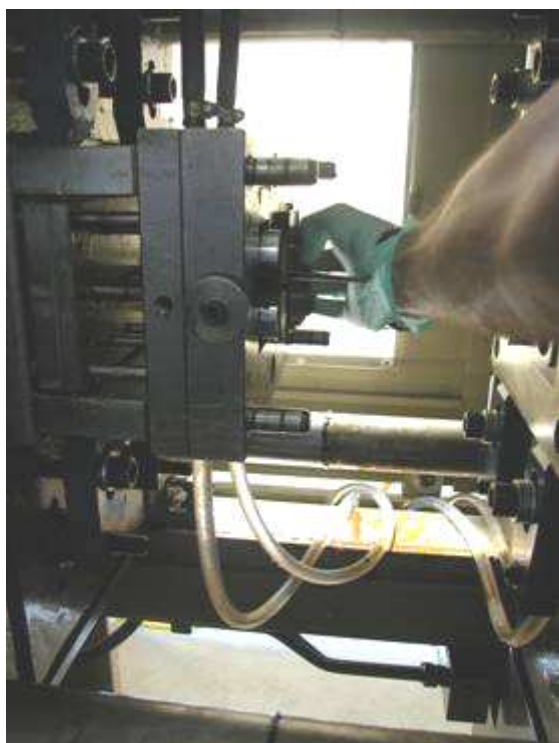
**Fig. 74d**

**Fig. 74 (a, b,c,d) - Estrusione compound catodo**

Il compound ottenuto, denominato Ni5, è stato sottoposto ad analisi termogravimetrica in flusso di  $N_2$ . I risultati dell'analisi sono riportati in Allegato 1. Si può notare un andamento particolare nella curva DSC; si presume sia dovuto alla sostituzione di un additivo lubrificante.

Dopo una leggera essiccazione in muffola, il compound è stato sottoposto a prove di stampaggio ad iniezione con la pressa Negri e Bossi NB 100, al fine di ricavare i semilavorati da pressare ulteriormente con la pressa a piani caldi Komage K50, al fine di ottenere i tondi da 170 mm di diametro e 0.75 mm di spessore nominale. Nella Fig. 75a si può vedere il momento dell'estrazione del semilavorato dallo stampo e nella Fig. 75b di alcuni campioni di semilavorato ("scatolini").





**Fig. 75a**



**Fig. 75b**

Sono state effettuate diverse prove di stampaggio modificando i parametri di pressatura in termini di temperature delle zone della vite, di pressione di iniezione e di corsa di dosaggio al fine di verificare la possibilità di avere una densità nel range  $1.40 - 1.60 \text{ g/cm}^3$ . Data la carica più elevata e le stesse caratteristiche del materiale, modificando i parametri si è arrivati alla densità minima di  $1.55 \text{ g/cm}^3$ .

#### **Stampaggio ad iniezione semilavorati catodo**

Temperature impostate (°C)	Pressione di iniezione (bar)	Corsa di dosaggio (mm)	Densità ( $\text{g/cm}^3$ )
230 - 180 - 170	90	20	1.70
230 - 180 - 170	90	19	1.65
230 - 180 - 170	90	18	Non si riempie la figura
230 - 180 - 170	80	19	1.63
210 - 200 - 170	80	19	1.55

Dal punto di vista della pressatura uniaxiale a caldo con la pressa Komage K50, si è impiegato uno stampo ad anello con altezza della cavità pari a 0.75 mm, in modo da tenere conto dei ritiri in sinterizzazione al fine di arrivare ad uno spessore finale attorno agli 0.5 mm.



**Fig. 76a**



**Fig. 76b**



**Fig. 76c**



**Fig. 76d**

Sono stati provati i vari semilavorati, da soli o in combinazione fra loro, e sono stati variati i parametri di formatura uniaassiale (pressione dinamometro, pressione polmone, riempimento, temperatura delle piastre) al fine di cercare di ottenere dei verdi di densità nel range 1.30 – 1.60 g/cm<sup>3</sup>.

Sulla base delle prove di formatura precedenti, si è deciso di partire dalla temperatura di 190 °C per l'impostazione delle piastre scaldanti. Sono poi state effettuate anche prove a 170 °C e a 210 °C; in tutti i casi il materiale si è stampato bene. Sono stati ottenuti campioni di densità da 1.70 g/cm<sup>3</sup> sino a 1.40 g/cm<sup>3</sup>. Si è visto che aumentando la temperatura delle piastre, a parità di altre condizioni, si riesce ad ottenere una densità inferiore del campione verde, cosa che rappresenta uno degli obiettivi da raggiungere al fine di avere una maggiore porosità dopo sinterizzazione.

Si è effettuata l'analisi TGA/DSC anche su provini ricavati dai campioni ottenuti per formatura al fine di verificare l'influenza dei vari passaggi sulla perdita in peso e la fuoriuscita dei leganti (All. 5).

Sempre sul verde, sono state effettuate analisi al microscopio elettronico a scansione, al fine di verificare la morfologia e la disposizione del materiale in superficie ed in sezione.

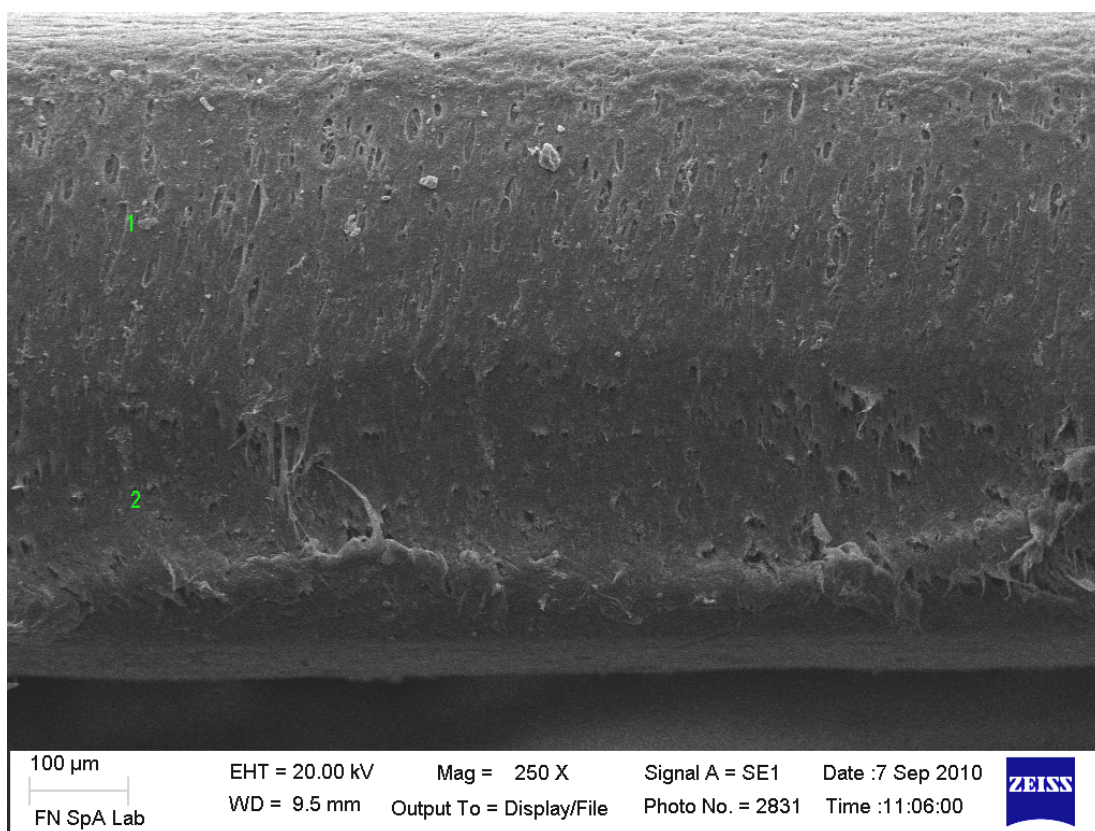
Di seguito si riportano alcune micrografie significative.



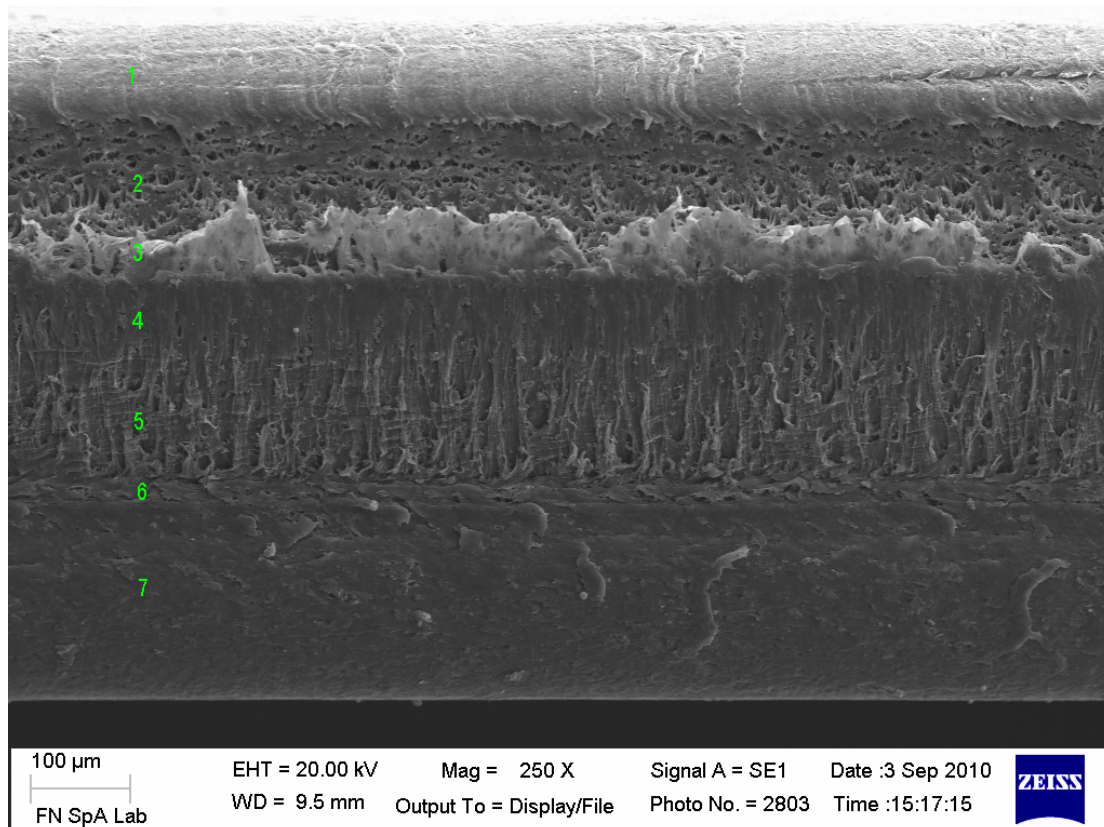
Per quanto riguarda la sezione, occorre, comunque ricordare che alcune zone che sembrano filamentose devono il loro aspetto anche al taglio del provino per l'analisi SEM, taglio effettuato con forbici, che tende a modificare una struttura plastica, non ancora sinterizzata.



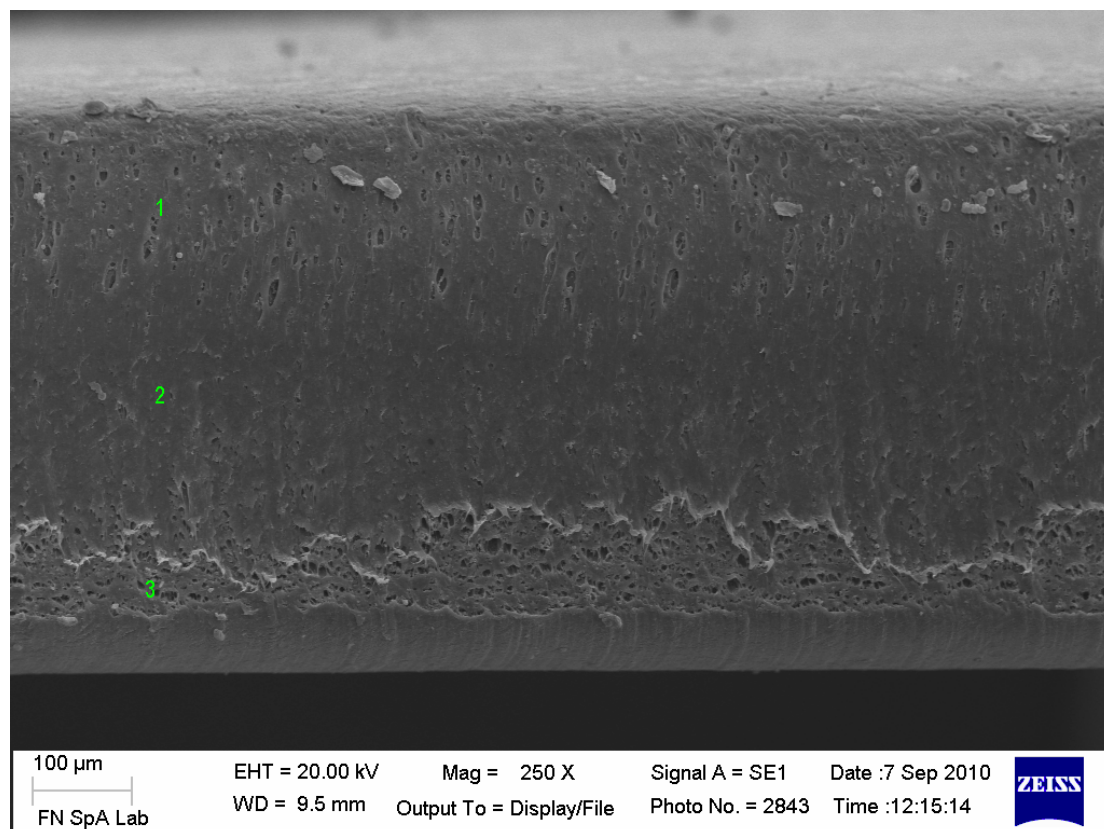
**Fig. 77 - Superficie campione**



**Fig. 78 a – Sezione campione pressato a 170 °C**



**Fig. 78b – Sezione campione pressato a 190 °C (zone a diversa morfologia)**



**Fig. 78c – Sezione catodo pressato a 210 °C**



Con i campioni ottenuti, sono state effettuate diverse prove di deceratura impiegando un forno messo a disposizione dal Politecnico di Torino, sede di Alessandria, in quanto i forni di FN non erano ancora stati collegati dopo il trasferimento di sede. In tale forno, con camera in acciaio, sono stati impostati alcuni cicli sino a 650 °C con flusso di N<sub>2</sub>.

E' stato necessario verificare le condizioni del forno, rispetto a quelle già sperimentate, e modificarle di conseguenza. Sono stati, inoltre, provati diversi supporti (piastre di molibdeno, piastre di grafite spalmate di BN, piastre di grafite senza BN) allo scopo di individuare la tipologia più adatta. Nelle varie prove sono stati inseriti in forno campioni di semilavorato (scatolini) e altri ricavati per taglio dai tondi formati con la Komage al fine di verificare l'influenza della doppia pressatura. Si è visto come la doppia pressatura sia necessaria al fine di conferire una maggiore omogeneità.



**Fig. 79 - Campioni posti su ripiani di molibdeno**



**Fig. 80 - Campioni posti su ripiani di grafite spalmati di BN**

La deceratura rappresenta una delle fasi più critiche. Si è visto come, anche cambiando tipo di forno, non sia immediato trovare le condizioni ottimali. Per la tipologia di organico, è necessario procedere con un gradiente molto lento al fine di assicurare la corretta fuoriuscita del gas che si forma sotto l'azione della temperatura. Per il proseguo dell'attività nel corso del III anno



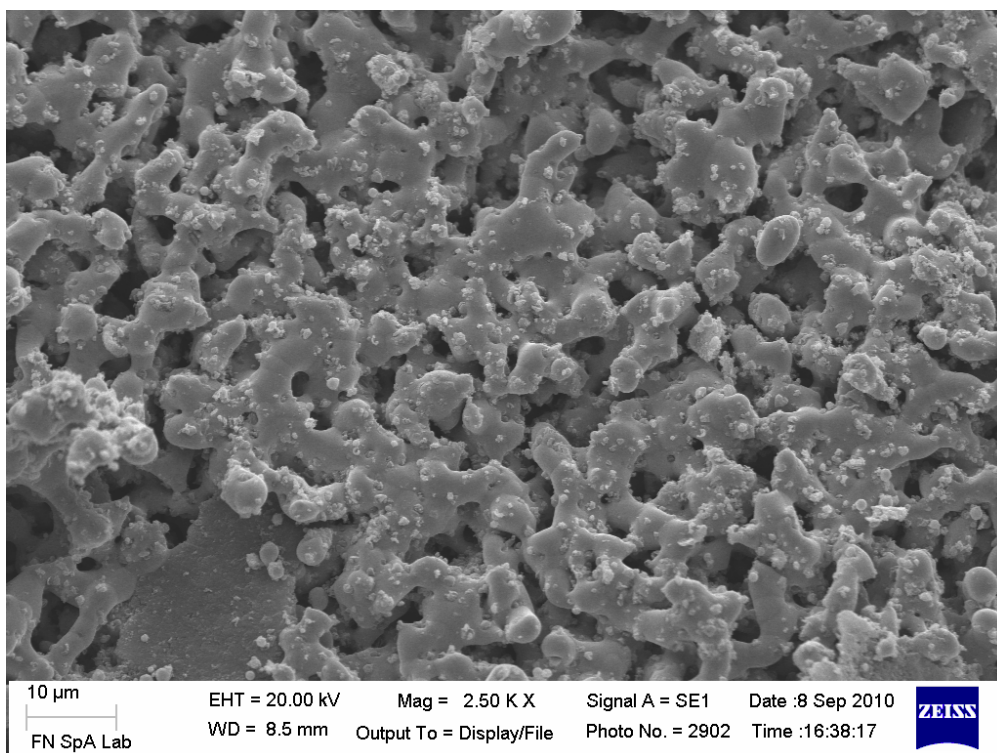
dell'Accordo di Programma, si ritiene utile approfondire la possibilità di impiegare una forma alternativa per questo trattamento: la deceratura mediante microonde, che, da dati di letteratura, può consentire una velocizzazione delle tempistiche di ciclo grazie alla possibilità di iniziare il processo dal cuore del campione anziché dall'esterno. Si è visto, inoltre, come sia importante tenere conto anche di una maggiore omogeneità del verde che, apparentemente uniforme, al microscopio elettronico, in sezione può presentare delle stratificazioni dovute alla forte diversità nei valori di densità della componente metallica rispetto a quella polimerica; ciò tende a creare fenomeni di sedimentazione che possono portare a difettologie in deceratura.

I campioni sono stati poi sinterizzati testando alcuni cicli con temperature differenti di sinterizzazione nel range 850 – 890 °C e anche con tempi di permanenza diversi al fine di individuare le condizioni più opportune in funzione del supporto e del tipo di forno.

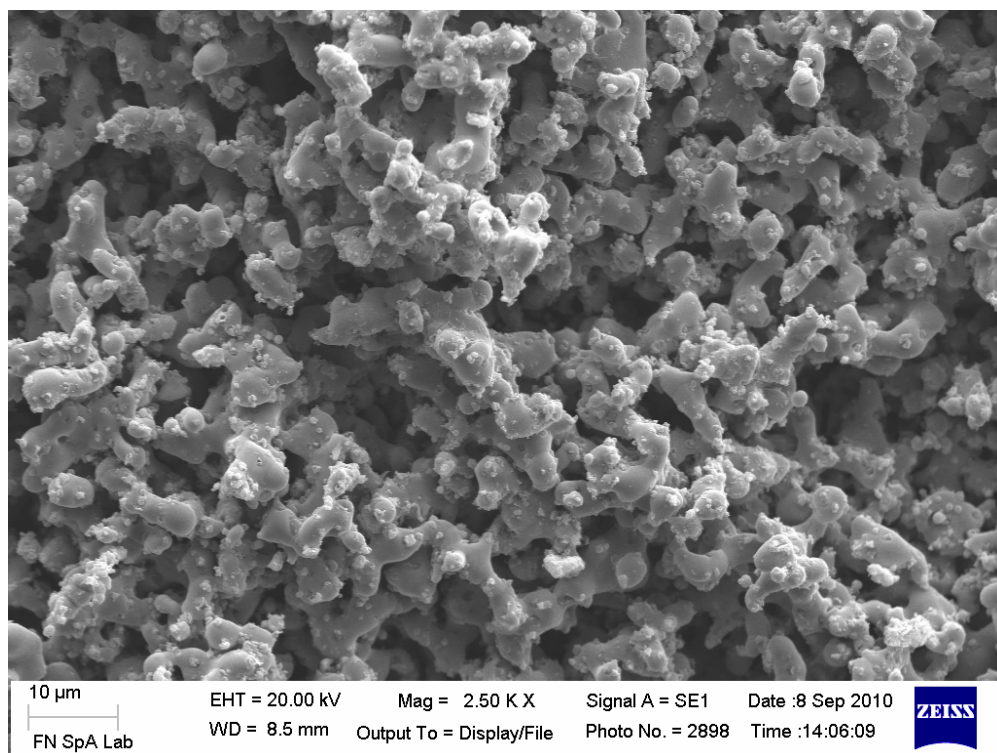
Il migliore risultato raggiunto si è ottenuto con campioni decerati e sinterizzati su ripiani di grafite non spalmati di BN (Fig. 81a) e con ciclo più lento sia in deceratura che in sinterizzazione. Rispetto al risultato ottenuto con la miscela precedente si può notare che la struttura inizia ad avvicinarsi a quella di un catodo ottenuto via tape. Anche la dimensione del poro, che si può desumere dalla micrografia, tende alla dimensione di specifica.

A conclusione di questa linea di attività, si può affermare che:

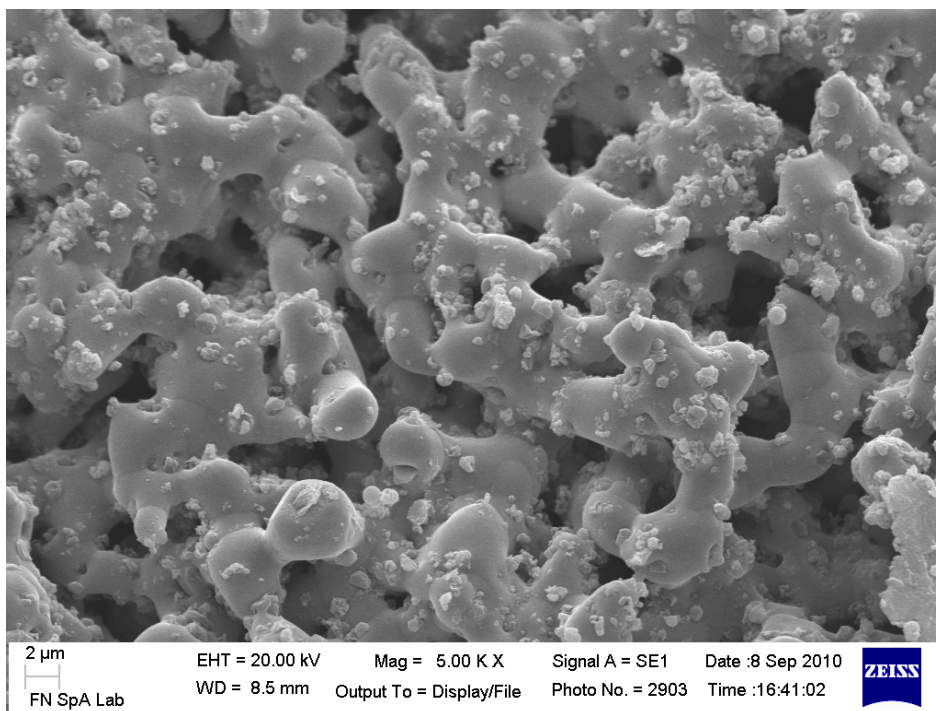
- è stato sviluppato il processo di formatura di mescole per catodo sperimentando diverse miscele e polimeri appartenenti alla famiglia delle poliolefine; sono state individuate eventuali varianti polimeriche che potranno essere sperimentate per l'ottimizzazione del processo;
- sono stati messi a punto i parametri di formatura del verde, realizzando campioni tondi di diametro 170 mm con spessore nominale 0.75 mm;
- dal punto di vista dei trattamenti termici di deceratura (soprattutto) e sinterizzazione, si sono raccolti elementi utili per migliorare la qualità del prodotto; inoltre, si è visto come la tecnica di riscaldamento tradizionale possa non essere la migliore nel caso di materiali con tendenza alla sedimentazione della parte metallica rispetto alla polimerica e che quindi possa essere più utile una modalità di tipo a microonde e/o infrarossi, che permette di riscaldare dal cuore del provino alla periferia e di velocizzare le tempistiche di ciclo;
- malgrado la totale assenza di letteratura in merito e quindi la necessità di testare tutto a livello assolutamente sperimentale a partire da zero, le prove effettuate hanno permesso di verificare la fattibilità del processo di formatura in plastico per catodi (compatibilità della polvere di Ni con gli additivi e la metodologia di preparazione) e di raccogliere una serie di informazioni assolutamente utili per il proseguo e l'ottimizzazione del processo.



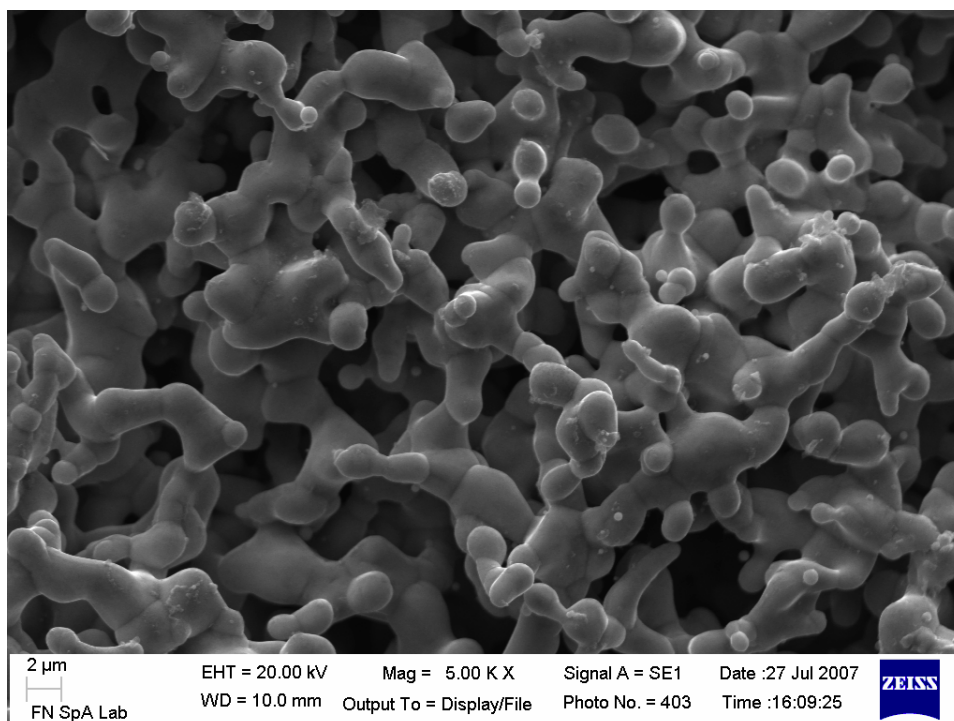
**Fig. 81 a – Morfologia a 2500 X catodo sinterizzato su grafite**



**Fig. 81 b – Morfologia a 2500 X di catodo sinterizzato su grafite spalmata di BN**



**Fig. 81 c – Morfologia a 5000 X catodo sinterizzato su grafite on spalmata di BN**



**Fig. 81d – Morfologia a 5000 X campione sinterizzato ottenuto via tape**





### 3.4 Linea D – Studio e sviluppo, in scala laboratorio, del processo di fabbricazione di anodi in plastico; caratterizzazione dei componenti ottenuti

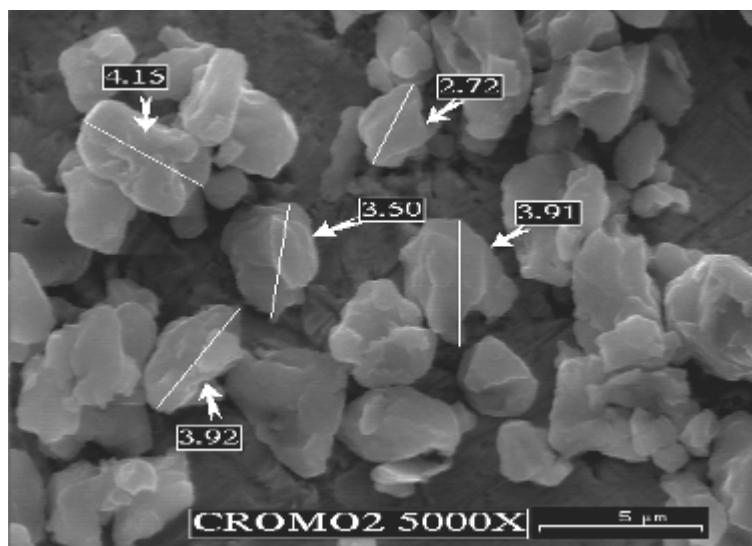
#### 3.4.1 Attività previste

*Questa linea, prevede la verifica di fattibilità del processo di formatura in plastico applicato alla realizzazione dell'anodo a base Nichel- Cromo per MCFC.*

#### 3.4.2 Attività svolte

Nel caso delle MCFC l'anodo è composto da una lega di Nichel e Cromo. Il problema principale da un punto di vista metallurgico è la difficoltà con cui si riescono ad ottenere dispersioni omogenee del Cromo nella matrice metallica di Nichel. Questo aspetto è uno dei principali punti di criticità nella produzione di anodi con la tecnologia di colatura su nastro e resta altrettanto problematico con l'estrusione. Il problema della dispersione si risolve con una miscelazione curata nel dettaglio. Un altro aspetto da verificare è se le modalità di esecuzione del trattamento termico influenzino o meno il comportamento del cromo e lo inducano a formare precipitati e agglomerati. Da dati di letteratura si apprende che per l'anodo è richiesta una porosità del 50–55% ed un diametro medio dei pori di 4 $\mu$ m.

Per quanto riguarda le polveri di partenza, si è deciso di impiegare lo stesso Nichel INCO, già descritto al paragrafo precedente per il catodo, e di utilizzare una polvere di Cromo che presenta una distribuzione granulometrica con odo nel range 30-40  $\mu$ m e la morfologia visibile nella figura seguente.



**Fig. 82 – Morfologia al SEM della polvere di Cromo**

Le prove eseguite per il catodo hanno messo in evidenza che con la mescola al 71% di carica si ottiene una porosità ed un diametro medio dei pori prossimi a quelli richiesti per l'anodo.

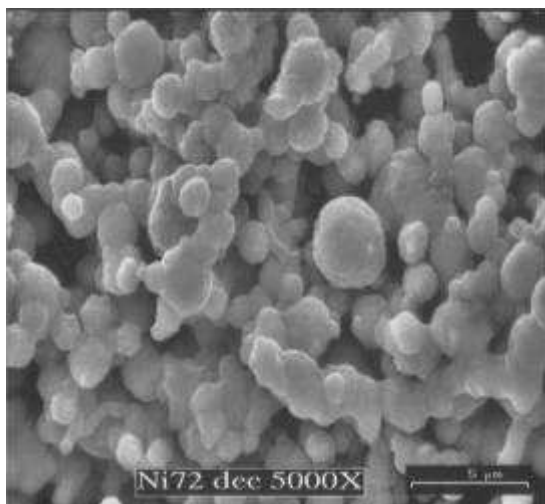
Per questo motivo sono state prodotte delle mescole, nelle quali l'unica variazione di rilievo, rispetto a quelle per il catodo, è rappresentata dall'aggiunta di un 3% in peso di Cromo in sostituzione ad un pari quantitativo di Nichel. Si è deciso di lavorare in un range di carica solida molto ristretto poiché, grazie alle analisi e alle prove effettuate sui catodi, è emerso che i valori



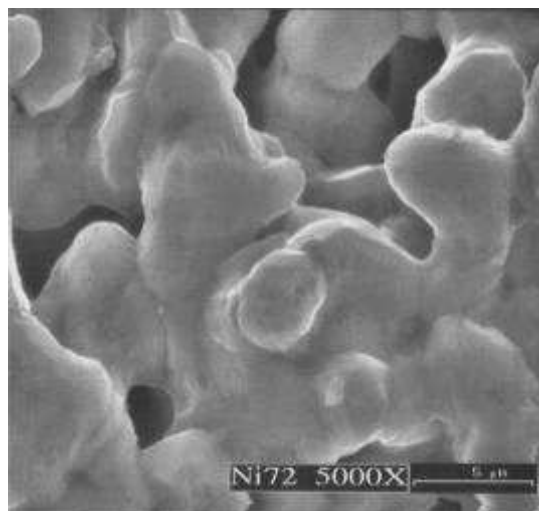
ottimali sono racchiusi in questo limitato range. Si è quindi deciso di proseguire la sperimentazione impostando percentuali nel range 71 – 73 % (ove questa percentuale rappresenta la somma di Nichel e Cromo). La metodologia impiegata per realizzare i primi campioni di catodo è stata utilizzata anche per l'anodo, in parallelo. I componenti stampati non hanno evidenziato alcun precipitato di Cromo. I campioni sono stati sottoposti a deceratura e sinterizzazione (questa volta a 1045 °C in atmosfera riducente).

I componenti realizzati presentano un aspetto visivo migliore rispetto ai campioni di catodo. La struttura, analizzata al microscopio elettronico a scansione, risulta più compatta.

Nelle immagini seguenti si riportano due strutture a confronto dello stesso provino dopo deceratura e dopo sinterizzazione. La temperatura favorisce la saldatura fra le particelle.



**Fig. 83a - Campione di anodo72 decerato**



**Fig. 83b – Campione di anodo72 sinterizzato**

Dal punto di vista delle analisi porosimetriche e di densità sono stati riscontrati valori medi preliminari dell'ordine del 51% di porosità aperta e di diametro medio dei pori pari a 4.3 micron. Non vi sono particolari differenze fra le tre percentuali di carica testate.

Sulla base di questi dati sono state impostate ulteriori mescole, cercando di migliorare al massimo la miscelazione e la dispersione del Cr nel Ni. A differenza del catodo, si è deciso di continuare con il polimero a base polipropilenica adottato precedentemente, sostituendo nella mescola un additivo organico lubrificante che aveva dato problemi nella prima parte della deceratura. Inoltre, si è curata molto bene la miscelazione del Cr e del Ni prima dell'incorporazione degli altri componenti della ricotta e sono stati aggiunti degli additivi particolari per cercare di migliorare la compatibilità del Ni con il polimero.

Le polveri di Ni e Cr sono state pre-trattate in muffola in modo da eliminare l'eventuale umidità presente e migliorare la loro scorrevolezza e reciproca miscibilità e con gli altri additivi. Sulla base delle prove effettuate precedentemente si è deciso di mantenere la percentuale di carica solida sul 50% in peso, inserendo all'interno di questa percentuale il 3% in peso di Cr. La miscelazione è stata effettuata in turbomiscelatore Thyssen, ottenendo una buona dispersione del Cr nel Ni. Tale aspetto è stato verificato su un provino sinterizzato mediante analisi morfologica e microanalisi al microscopio elettronico a scansione. Nelle figure seguenti, invece, si può notare la differenza fra due mescole in cui si ha una buona miscelazione (Fig. 84a) ed una ottima (Fig. 84b). In particolare,



la mescola di Fig. 84b mostra un granulo polipropilenico completamente rivestito di polvere (Ni+Cr).



**Fig. 84a**



**Fig. 84b**

La fase di estrusione dell'ultimo tipo di compound a base PP e Ni+Cr per anodo non ha presentato le problematiche incontrate per il catodo. Si è ottenuto da subito uno spaghetti molto omogeneo e liscio, facilmente tagliabile dalla taglierina in linea. Anche in questo caso si è utilizzata la vasca di raffreddamento più lunga che ha consentito di avere un raffreddamento corretto e quindi un taglio netto del compound.



**Fig. 85a**



**Fig. 85b**



**Fig. 85c**



**Fig. 85d**

**Fig. 85 (a,b,c,d) – Estrusione compound anodo**



Il nuovo compound ottenuto è stato sottoposto ad analisi termogravimetrica in flusso di N<sub>2</sub>. In allegato 6 è riportato il diagramma. Come per la TGA/DSC relativa all'ultimo lotto di compound, si nota un andamento particolare nella DSC, probabilmente dovuto al nuovo additivo lubrificante impiegato.

La sperimentazione è proceduta in parallelo a quella del catodo, seguendo lo stesso iter:

- essiccazione in muffola del compound ottenuto per eliminare l'umidità residua acquisita durante la fase di raffreddamento nel passaggio nella vasca con acqua;
- stampaggio ad iniezione con pressa Negri e Bossi NB100 con la realizzazione di semilavorati a forma di scatolino
- pressatura a caldo con pressa a piani caldi Komage K50 dei semilavorati al fine di ottenere tondi da 170 mm di diametro e spessore medio pari a 0.75 mm.
- Analisi TGA/DSC su campioni pressati
- Trattamenti termici di deceratura e sinterizzazione.

Come per il catodo, sono state effettuate diverse prove di stampaggio modificando i parametri di pressatura in termini di temperature delle zone della vite, di pressione di iniezione e di corsa di dosaggio al fine di verificare la possibilità di avere una densità nel range 1.47 – 1.68 g/cm<sup>3</sup>. Si è visto che, in questo caso, le condizioni ottimali per avere la massima densità erano:

- temperature delle zone della vite: 220 – 210 – 170 °C
- pressione di iniezione: 110 bar
- corsa di dosaggio: 20 mm.

Visivamente i semilavorati si presentano diversi rispetto a quelli per catodo: la superficie è più liscia e la consistenza sembra meno gommosa, ma più rigida; anche la "bava" oltre la figura è diversa come distribuzione. Nelle foto seguenti è possibile vedere sia i semilavorati di anodo sia un confronto fra quelli di anodo ed i rispettivi di catodo.



**Fig. 86 - Semilavorati di anodo**



**Fig. 87 - Confronto fra semilavorati di anodo (a sinistra) e di catodo (a destra)**



**Fig. 88 - Campione di anodo**



Sono stati provati i vari semilavorati, da soli o in combinazione fra loro, e sono stati variati i parametri di formatura uniassiale (pressione dinamometro, pressione polmone, riempimento, temperatura delle piastre) al fine di cercare di ottenere dei verdi di densità nel range 1.47 – 1.68 g/cm<sup>3</sup>.

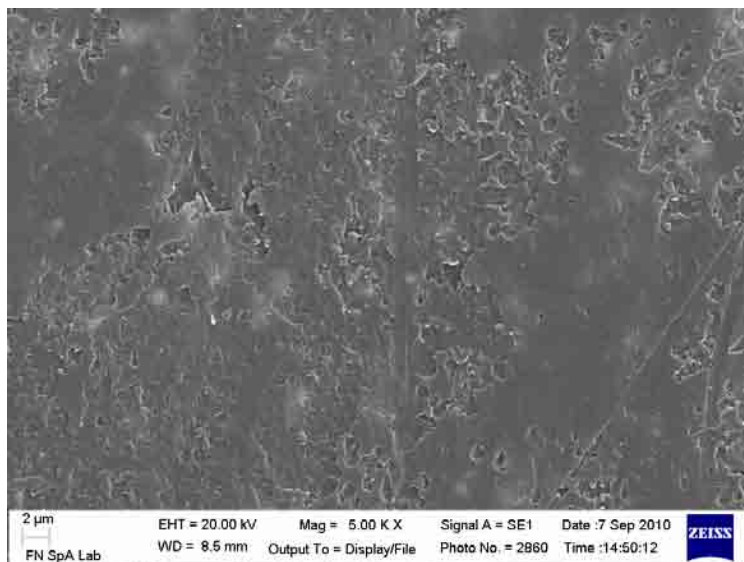
Sulla base delle prove di formatura precedenti, si è deciso di partire dalla temperatura di 190 °C per l'impostazione delle piastre scaldanti. Sono poi state effettuate anche prove a 170 °C e a 210 °C; in tutti i casi il materiale si è stampato bene. Pur variando i parametri, con questa miscela, non si è riusciti ad ottenere grandi variazioni nella densità finale del campione. Si sono ottenuti valori nel range: 1.43 – 1.48 g/cm<sup>3</sup>. Si è visto che diminuendo la temperatura delle piastre, a parità di altre condizioni, si riesce ad ottenere una densità superiore del campione verde nell'ambito del range previsto (e quindi in conformità agli obiettivi previsti).

Si è effettuata l'analisi TGA/DSC anche su provini ricavati dai campioni ottenuti per formatura al fine di verificare l'influenza dei vari passaggi sulla perdita in peso e la fuoriuscita dei leganti (All. 6).

Sono state effettuate analisi al SEM dello stato della superficie dei campioni al verde e anche delle sezioni, al fine di confrontare la eventuale sedimentazione/stratificazione della parte metallica rispetto a quella polimerica, problematica non indifferente che incide molto sul comportamento in deceratura.

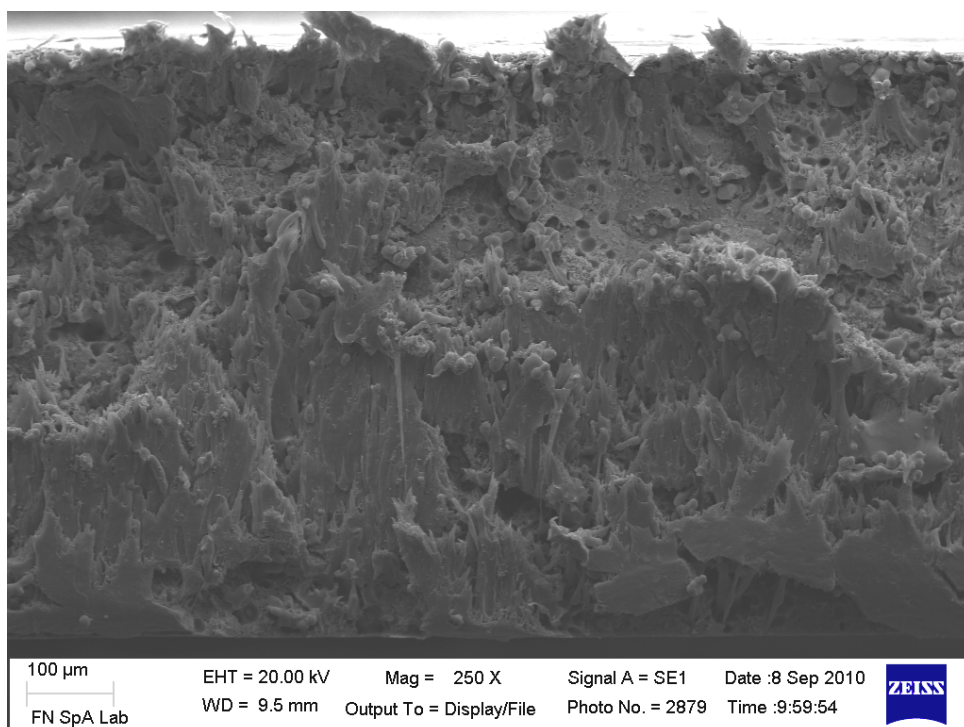
Di seguito sono riportate alcune immagini significative.

In Allegato 7 sono riportate anche due microanalisi effettuate sugli stessi campioni verdi per verificare la dispersione/presenza del Cr.

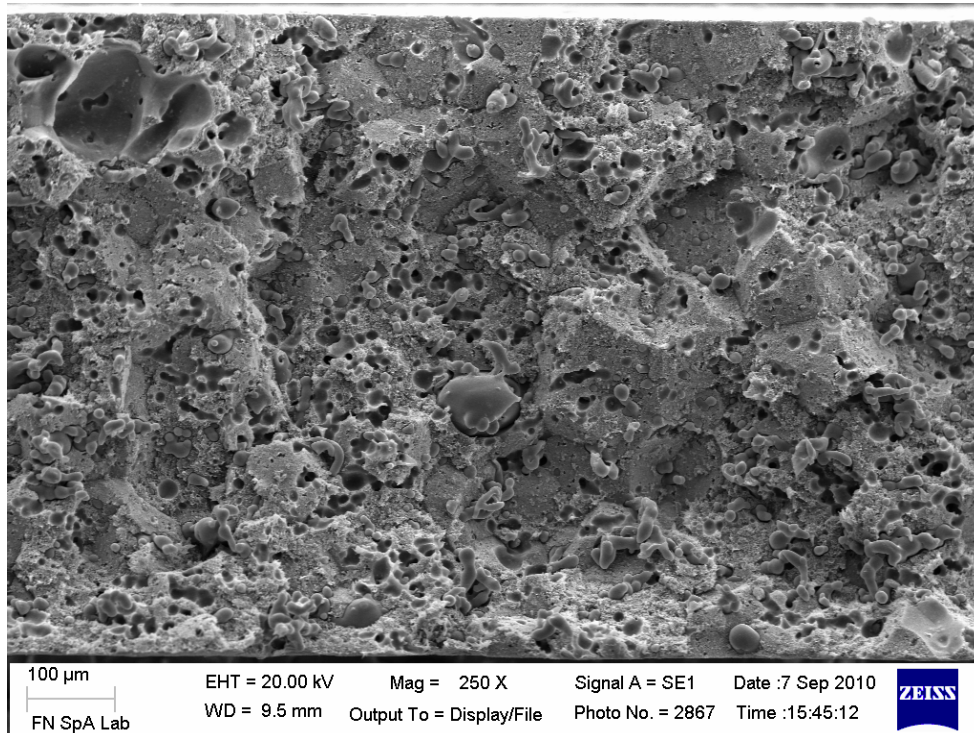


**Fig. 89 – Morfologia SEM della superficie anodo verde (a 5000 X)**

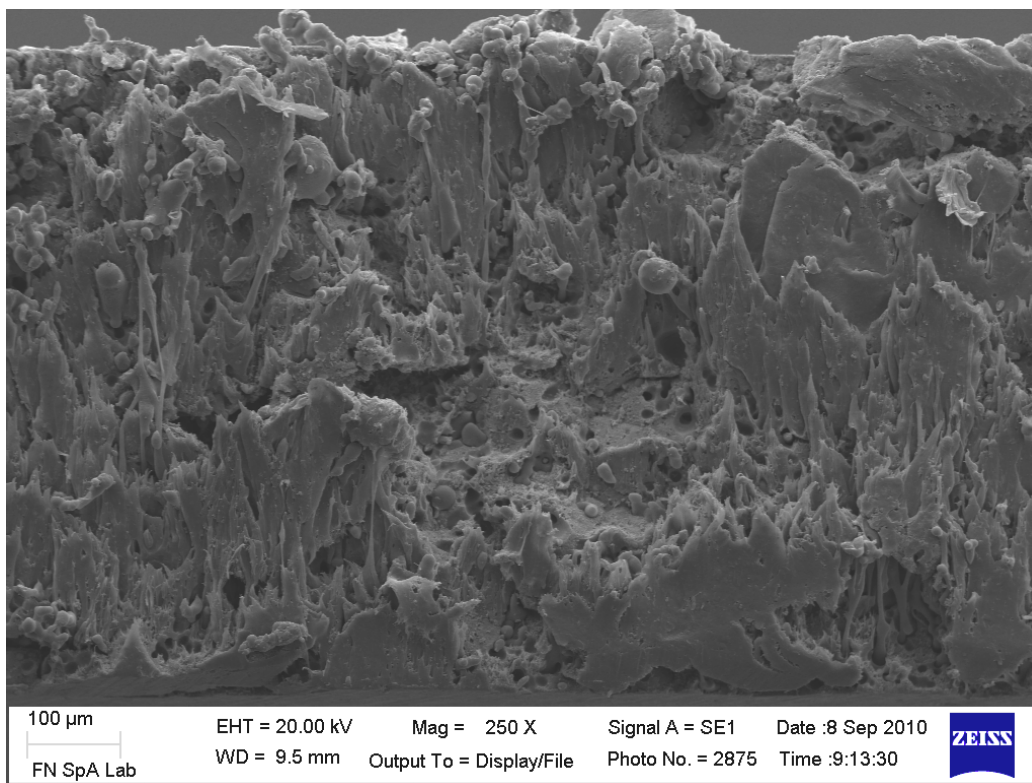
La morfologia superficiale non deve trarre in inganno: le irregolarità che si vedono sono dovute a quelle presenti sul foglio di alluminio impiegato per la formatura che vengono ricalcate sul provino, ma non hanno influenza sull'integrità del campione.



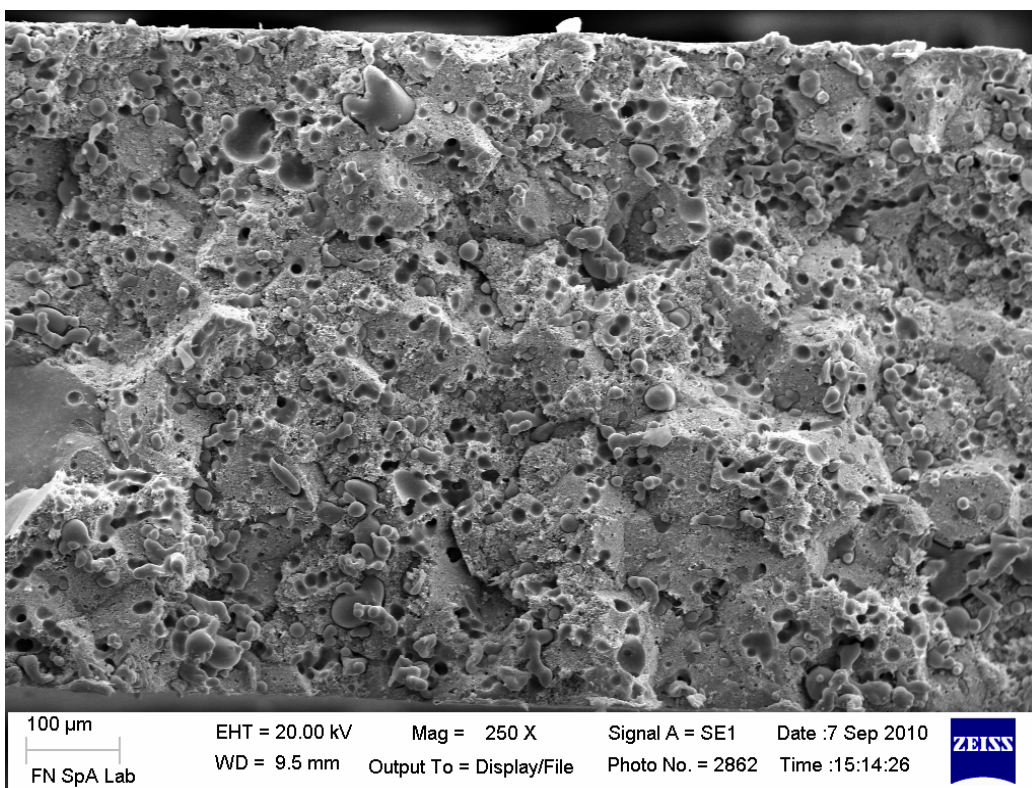
**Fig. 90a - Morfologia sezione anodo pressato a caldo a 170 °C (sezione ottenuta per taglio)**



**Fig. 90 b - Morfologia sezione anodo pressato a caldo a 170 °C (sezione ottenuta per frattura)**

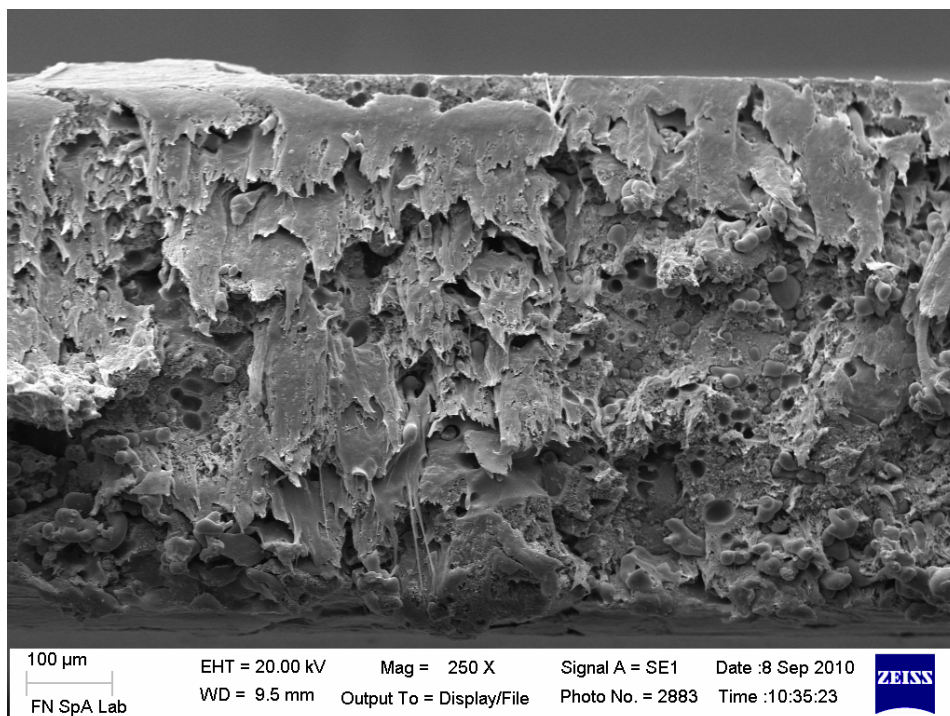


**Fig. 91a - Morfologia sezione campione pressato a caldo a 190 °C (ottenuta per taglio)**

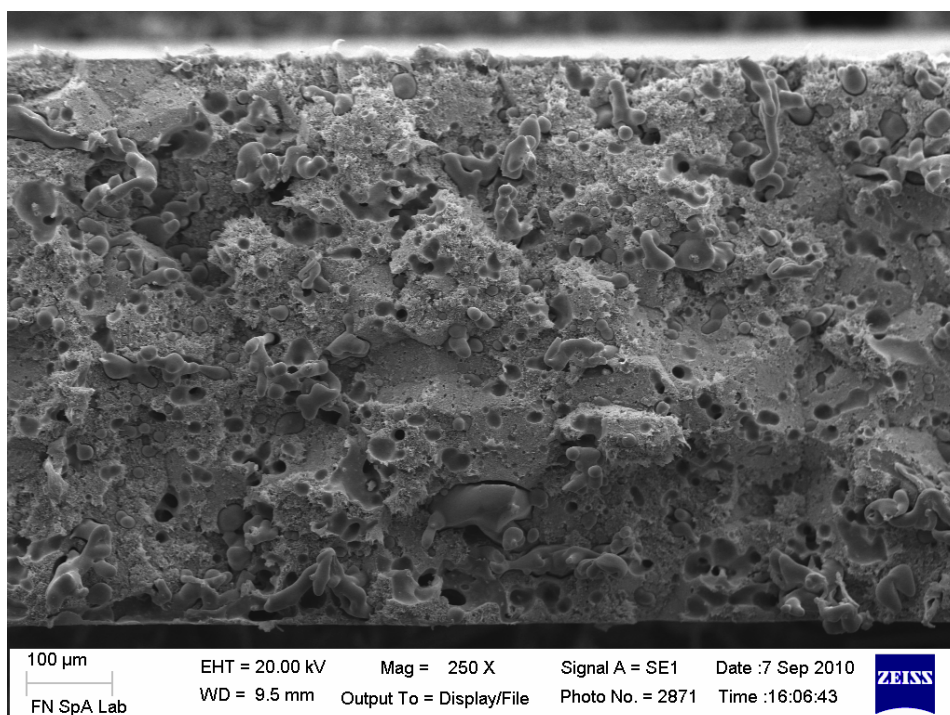


**Fig. 91 b - Morfologia sezione campione pressato a caldo a 190 °C (ottenuta per frattura)**





**Fig. 92a - Morfologia sezione campione pressato a caldo a 210 °C (ottenuta per taglio)**



**Fig. 92b - Morfologia sezione campione pressato a caldo a 210 °C (ottenuta per frattura)**

A differenza del catodo, da queste immagini non si evidenzia stratificazione e le strutture sono più omogenee.



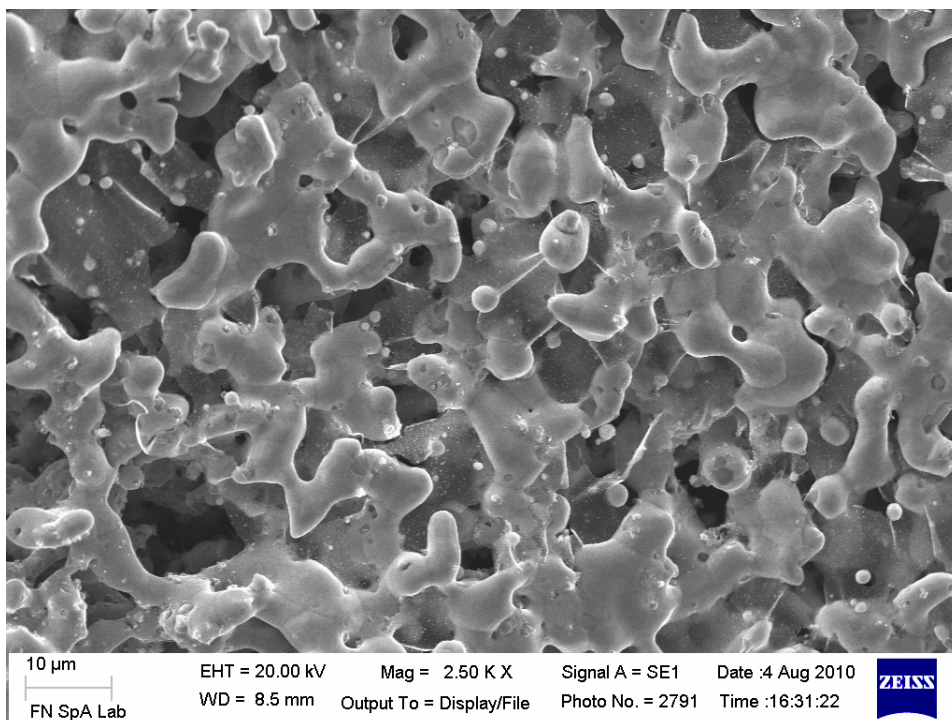
Così come per il catodo, con i campioni ottenuti, sono state effettuate diverse prove di deceratura impiegando un forno messo a disposizione dal Politecnico di Torino, sede di Alessandria, in quanto i forni di FN non erano ancora stati collegati dopo il trasferimento di sede. In tale forno, con camera in acciaio, sono stati impostati alcuni cicli sino a 650 °C con flusso di N<sub>2</sub>. E' stato necessario verificare le condizioni del forno, rispetto a quelle già sperimentate, e modificarle di conseguenza. Sono stati, inoltre, provati diversi supporti (piastre di molibdeno, piastre di grafite spalmate di BN, piastre di grafite senza BN) allo scopo di individuare la tipologia più adatta. Nelle varie prove sono stati inseriti in forno campioni di semilavorato (scatolini) e altri ricavati per taglio dai tondi formati con la Komage al fine di verificare l'influenza della doppia pressatura, così come per il catodo. Anche in questo caso, la doppia formatura ha fornito migliori caratteristiche al campione e quindi una migliore resa dopo i trattamenti termici. Così come per il catodo, anche per l'anodo la deceratura rappresenta una delle fasi più critiche. Anche in questo caso, viste le TGA, occorre procedere con un gradiente molto lento, soprattutto nella fase fra i 260 ed i 420 °C. Per il proseguo dell'attività nel corso del III anno dell'Accordo di Programma, anche per l'anodo e con le stesse motivazioni, si ritiene utile approfondire la possibilità di impiegare una forma alternativa per questo trattamento: la deceratura mediante microonde.

I campioni sono stati poi sinterizzati testando alcuni cicli con temperatura massima di 1045 °C anche con tempi di permanenza diversi al fine di individuare le condizioni più opportune in funzione del supporto e del tipo di forno.

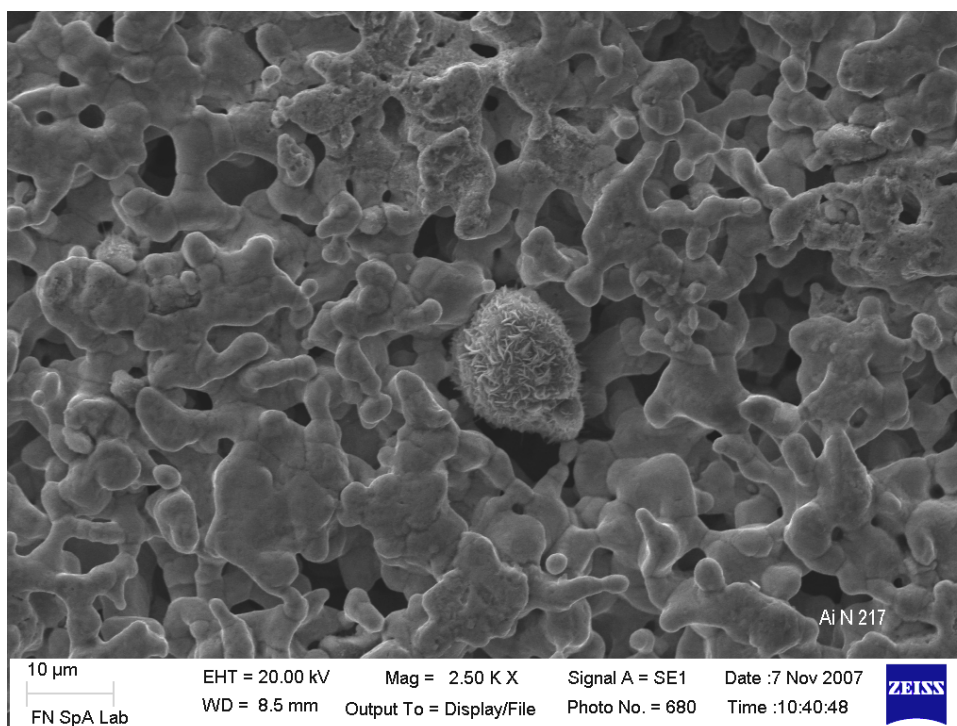
La caratterizzazione effettuata al microscopio elettronico a scansione evidenzia che la struttura migliore si è ottenuta impiegando come supporto una lastra di molibdeno.

Tale struttura è migliorata e si avvicina a quella ottenuta per colatura su nastro come si può vedere nelle immagini seguenti in cui si riporta, per confronto, la struttura di un anodo ottenuto per colatura su nastro. In allegato 8 sono presentati i risultati di alcune microanalisi effettuate su campioni di anodo sinterizzato che mostrano come la dispersione del Cr sia buona e si sia formata la lega desiderata.

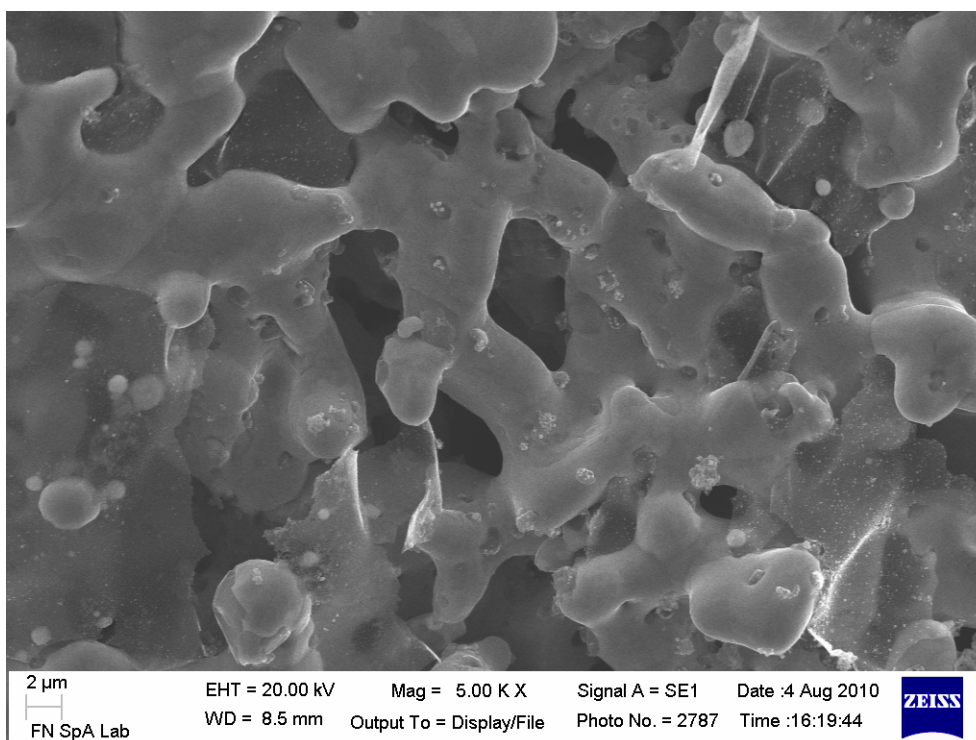
Per quanto riguarda la porosità, la percentuale si attesta a valori leggermente inferiori a quelli del tape (51% contro 55%), mentre il diametro medio dei pori è leggermente aumentato rispetto alle prime prove.



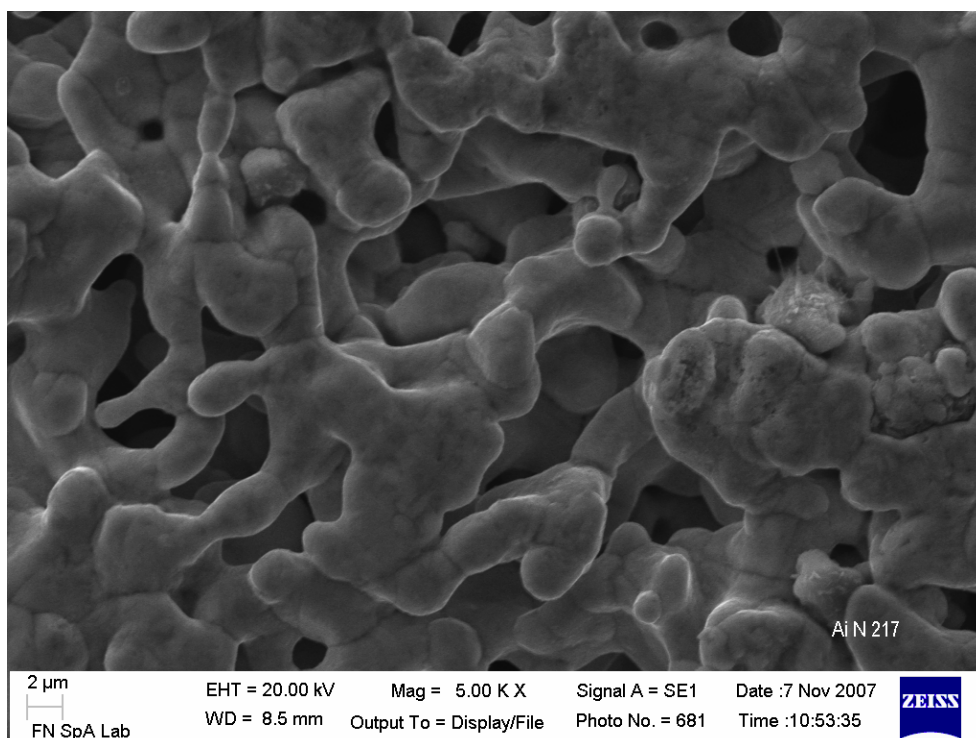
**Fig. 94 – Morfologia anodo in plastica sinterizzato su ripiano in molibdeno(2500 X)**



**Fig. 95 – Morfologia di anodo sinterizzato ottenuto via tape (2500 X)**



**Fig. 96 – Morfologia di anodo in plastico sinterizzato su molibdeno (5000 X)**



**Fig. 97 – Morfologia di anodo sinterizzato ottenuto via tape (5000X)**

A conclusione di questa linea di attività si può affermare che:



**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R 322**

Rev. 0

Pag. : 91 di : 94

- è stato sviluppato il processo di formatura di compound per anodo sperimentando diverse miscele, con additivi e polimeri appartenenti alla famiglia delle poliolefine; sono state individuate eventuali varianti polimeriche che potranno essere sperimentate per l'ottimizzazione del processo; inoltre, è stata ben curata la dispersione del Cr in Ni a livello di miscelazione di polveri in turbomiscelatore;
- sono stati messi a punto i parametri di formatura del verde, realizzando campioni tondi di diametro 170 mm con spessore nominale 0.75 mm;
- dal punto di vista dei trattamenti termici di deceratura (soprattutto) e sinterizzazione, con la sperimentazione effettuata, si sono raccolti elementi utili per migliorare la qualità del prodotto (pur avendo già ottenuto microstrutture confrontabili con quelle di campioni realizzati via tape); come per il catodo, si ritiene utile approfondire la sperimentazione anche con tecniche di deceratura e sinterizzazione alternative (ad esempio con microonde e/o infrarossi) al fine di ridurre i tempi di ciclo;
- si è ottenuta una buona dispersione del Cr in Ni e la formazione della lega.

Si può quindi concludere che, così come per il catodo, malgrado la totale assenza di letteratura in merito e quindi la necessità di testare tutto a livello assolutamente sperimentale a partire da zero, le prove effettuate hanno permesso di verificare la fattibilità del processo di formatura in plastico per anodi (compatibilità delle polveri di Ni e Cr con gli additivi e la metodologia di preparazione) e di raccogliere una serie di informazioni assolutamente utili per il proseguo e l'ottimizzazione del processo.



#### 4. Conclusioni

A conclusione del presente rapporto relativo alla rendicontazione finale del secondo anno dell'Accordo di Collaborazione fra ENEA ed FN per una attività di ricerca dal titolo "Sviluppo di processi a basso costo per la produzione di matrici ed elettrodi per celle a combustibile a carbonati fusi", si può affermare che:

1. Per quanto riguarda la linea A, dedicata alla messa a punto del processo di formatura di matrici in plastico di dimensione fino al metro quadrato, la sperimentazione si è suddivisa nei seguenti filoni:

- il miglioramento delle modalità di miscelazione e compoundazione al fine di poter ottenere una maggiore produttività anche nella prospettiva di realizzare quantitativi importanti di compound, necessari per il funzionamento della linea di estrusione su lastra e quindi per la realizzazione delle matrici di dimensione fino al metro quadrato;
- la realizzazione dei quantitativi di compound necessari per condurre la sperimentazione su lastra (sia a base Litio alluminato, sia di talco, simulante del Litio alluminato);
- l'implementazione della linea di estrusione su lastra con il cablaggio della parte di gestione elettronica dell'estrusore, della testa di estrusione e della calandra in sincrono, il completamento del circuito di raffreddamento della calandra e di quelli accessori, la realizzazione di modifiche alla testa di estrusione per migliorare una fuoriuscita omogenea del materiale fuso dai labbri;
- l'effettuazione di prime prove di estrusione su lastra con il compound a base di Litio Alluminato in fase gamma;
- la sperimentazione di ulteriori mescole migliorative dal punto di vista della manipolazione di strati sottili e la loro caratterizzazione;
- l'effettuazione di un test funzionale di matrici in plastico di spessore anche diverso mediante il dispositivo sviluppato in FN (stack di piccola taglia);
- la caratterizzazione pre e post – test dei componenti attivi di cella inseriti in stack;
- il completamento delle attività di sperimentazione sulla sintesi di polvere di Litio Alluminato con la definizione del metodo più idoneo ed una valutazione di passaggio di scala da quella laboratorio alla pilota.

La sperimentazione condotta ha permesso di individuare ulteriori possibilità di ottimizzazione sia per quanto riguarda la linea di estrusione su lastra sia per ciò che concerne il dispositivo di prova (stack di celle di piccola taglia) ed ha confermato quanto il processo di formatura in plastico di matrici possa costituire una valida alternativa a quello tradizionale di colatura su nastro.

2. Dalla ricerca bibliografica effettuata nell'ambito della Linea B, non è stata individuata alcuna letteratura scientifica in merito alla formatura in plastico di elettrodi per celle MCFC. Si è, quindi, deciso di partire con la sperimentazione basandosi sulla propria esperienza maturata anche con altri materiali e sono state individuate le principali criticità legate al processo fra cui:

- problematiche di sicurezza legate alla manipolazione delle polveri di nichel e di cromo durante il caricamento dei miscelatori per la fase di miscelazione con gli altri componenti della mescola, quando le polveri sono ancora piuttosto volatili (sebbene siano più pesanti rispetto al Litio alluminato) e non ancora rivestite dagli additivi di processo;
- la necessità di individuare un polimero (o una combinazione) compatibile con il Nichel (ed il Nichel – Cromo) dal punto di vista chimico e di facile espulsione in deceratura;
- la disparità di caratteristiche fisico-chimiche della polvere metallica rispetto al polimero, in confronto al rapporto Litio alluminato/polimero;



- la necessità di avere un'ottima dispersione della carica metallica all'interno del compound al fine di ottenere semilavorati omogenei che non abbiano problematiche di ritiro differenziato una volta sottoposti a trattamento termico;
- la possibilità di ottenere l'elevata porosità, soprattutto per quanto riguarda il catodo, compatibilmente con l'ottenimento di una struttura consistente dopo deceratura;
- l'estrema importanza del trattamento termico di deceratura e sinterizzazione sulle caratteristiche del prodotto finito e quindi la eventuale necessità di ricorrere anche a tecniche alternative, quali l'impiego di infrarossi e/o microonde, in sostituzione al tradizionale trattamento in forno a resistenze.

3. Per quanto riguarda la linea C, dedicata alla verifica di fattibilità del processo di formatura in plastico di catodi per celle MCFC, si può affermare che:

- è stato sviluppato il processo di preparazione di mescole per catodo sperimentando diverse miscele e polimeri appartenenti alla famiglia delle poliolefine; sono state individuate eventuali varianti polimeriche che potranno essere sperimentate per l'ottimizzazione del processo;
- sono stati testati e caratterizzati (attraverso analisi morfologiche e TGA/DSC) alcuni lotti di compound e si sono raggiunti buoni risultati in termini di estrudibilità e formatura (stampaggio ad iniezione e pressatura per compressione a caldo);
- sono stati messi a punto i parametri di formatura del verde, realizzando e caratterizzando campioni tondi di diametro 170 mm con spessore nominale 0.75 mm;
- dal punto di vista dei trattamenti termici di deceratura (soprattutto) e sinterizzazione, sono state effettuate diverse prove con modalità e forni differenti grazie alle quali sono stati ottenuti campioni dalla morfologia, non ancora ottimale, ma tendenzialmente simile a quella di catodi realizzati via colatura su nastro; inoltre, si è visto come la tecnica di riscaldamento tradizionale possa non essere la migliore nel caso di materiali con tendenza alla sedimentazione della parte metallica rispetto alla polimerica e che quindi possa essere più utile una tecnica di tipo a microonde e/o infrarossi, che permette di riscaldare dal cuore del provino alla periferia e di velocizzare le tempistiche di ciclo e incidere positivamente sulle caratteristiche del prodotto finale;
- malgrado la totale assenza di letteratura in merito e quindi la necessità di testare tutto a livello assolutamente sperimentale a partire da zero, le prove effettuate hanno permesso di verificare la fattibilità del processo di formatura in plastico per catodi (compatibilità della polvere di Ni con gli additivi e la metodologia di preparazione) e di raccogliere una serie di informazioni assolutamente utili per il proseguo e l'ottimizzazione del processo.

4. Per quanto riguarda la linea D, dedicata alla verifica di fattibilità del processo di formatura in plastico di anodi per celle MCFC, si può affermare che:

- è stato sviluppato il processo di formatura di compound per anodo sperimentando diverse miscele, con additivi e polimeri appartenenti alla famiglia delle poliolefine; sono state individuate eventuali varianti polimeriche che potranno essere sperimentate per l'ottimizzazione del processo; inoltre, è stata ben curata la dispersione del Cr in Ni a livello di miscelazione di polveri in turbomiscelatore;
- sono stati testati e caratterizzati (attraverso analisi morfologiche e TGA/DSC) alcuni lotti di compound e si sono raggiunti buoni risultati in termini di estrudibilità e formatura (stampaggio ad iniezione e pressatura per compressione a caldo);



- sono stati messi a punto i parametri di formatura del verde, realizzando e caratterizzando campioni tondi di diametro 170 mm con spessore nominale 0.75 mm;
- dal punto di vista dei trattamenti termici di deceratura (soprattutto) e sinterizzazione, sono state effettuate diverse prove con modalità e forni differenti grazie alle quali sono stati ottenuti campioni dalla morfologia confrontabile con quella di anodi realizzati via colatura su nastro; inoltre, come per il catodo, si è visto come la tecnica di riscaldamento tradizionale possa non essere la migliore nel caso di materiali con tendenza alla sedimentazione della parte metallica rispetto alla polimerica e che quindi possa essere più utile una tecnica di tipo a microonde e/o infrarossi, che permette di riscaldare dal cuore del provino alla periferia e di velocizzare le tempistiche di ciclo e incidere positivamente sulle caratteristiche del prodotto finale;
- si è ottenuta una buona dispersione del Cr nel Ni e la formazione della lega;
- malgrado la totale assenza di letteratura in merito e quindi la necessità di testare tutto a livello assolutamente sperimentale a partire da zero, così come per il catodo, anche per l'anodo le prove effettuate hanno permesso di verificare la fattibilità del processo di formatura in plastico per anodi (compatibilità delle polveri di Ni e Cr con gli additivi e la metodologia di preparazione) e di raccogliere una serie di informazioni assolutamente utili per il proseguo e l'ottimizzazione del processo.





**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R322**

Rev.

0

**ALLEGATI**

**ALLEGATI**



**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R322**

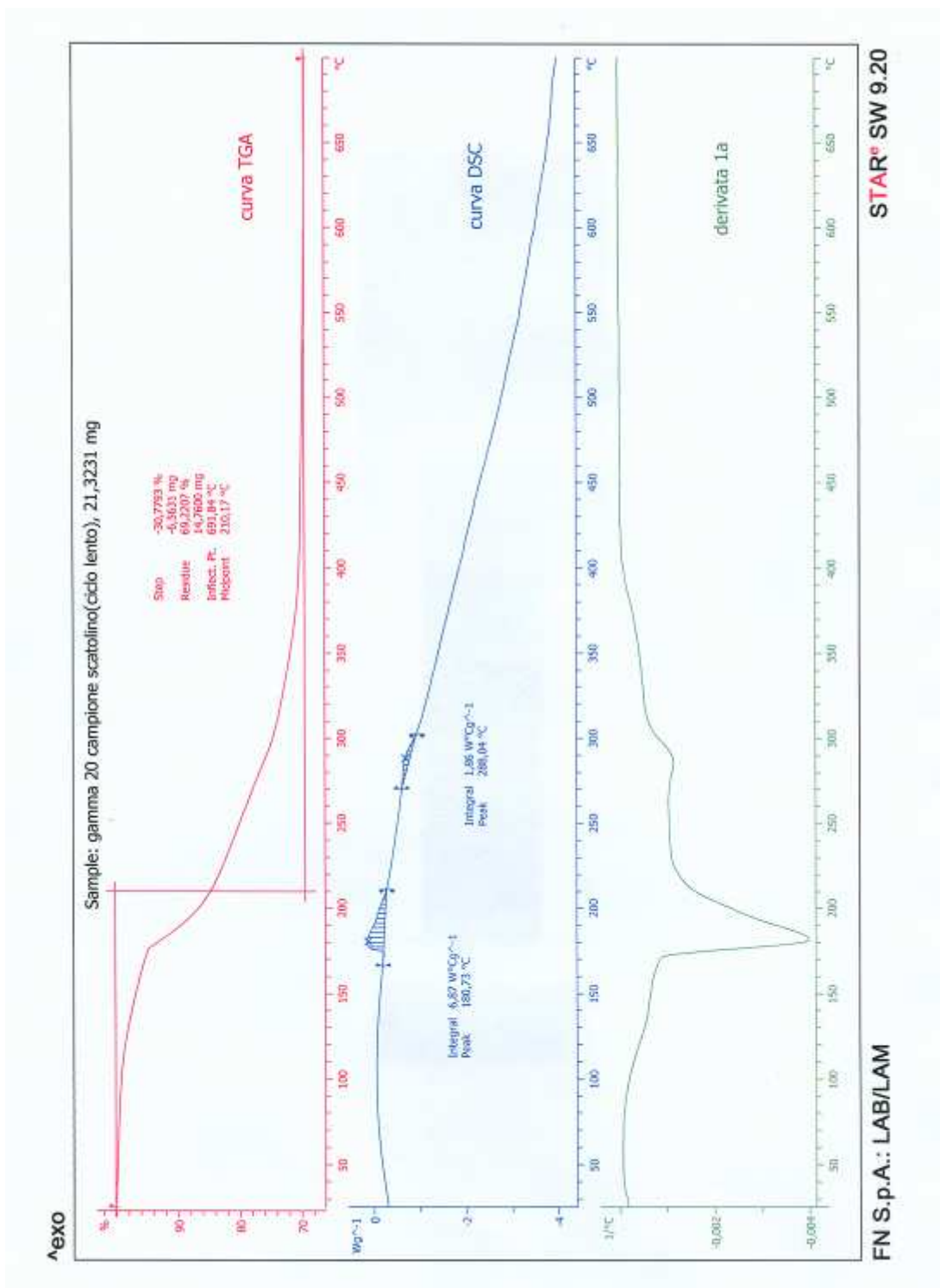
Rev. 0

**ALLEGATI**

## **ALLEGATO 1**

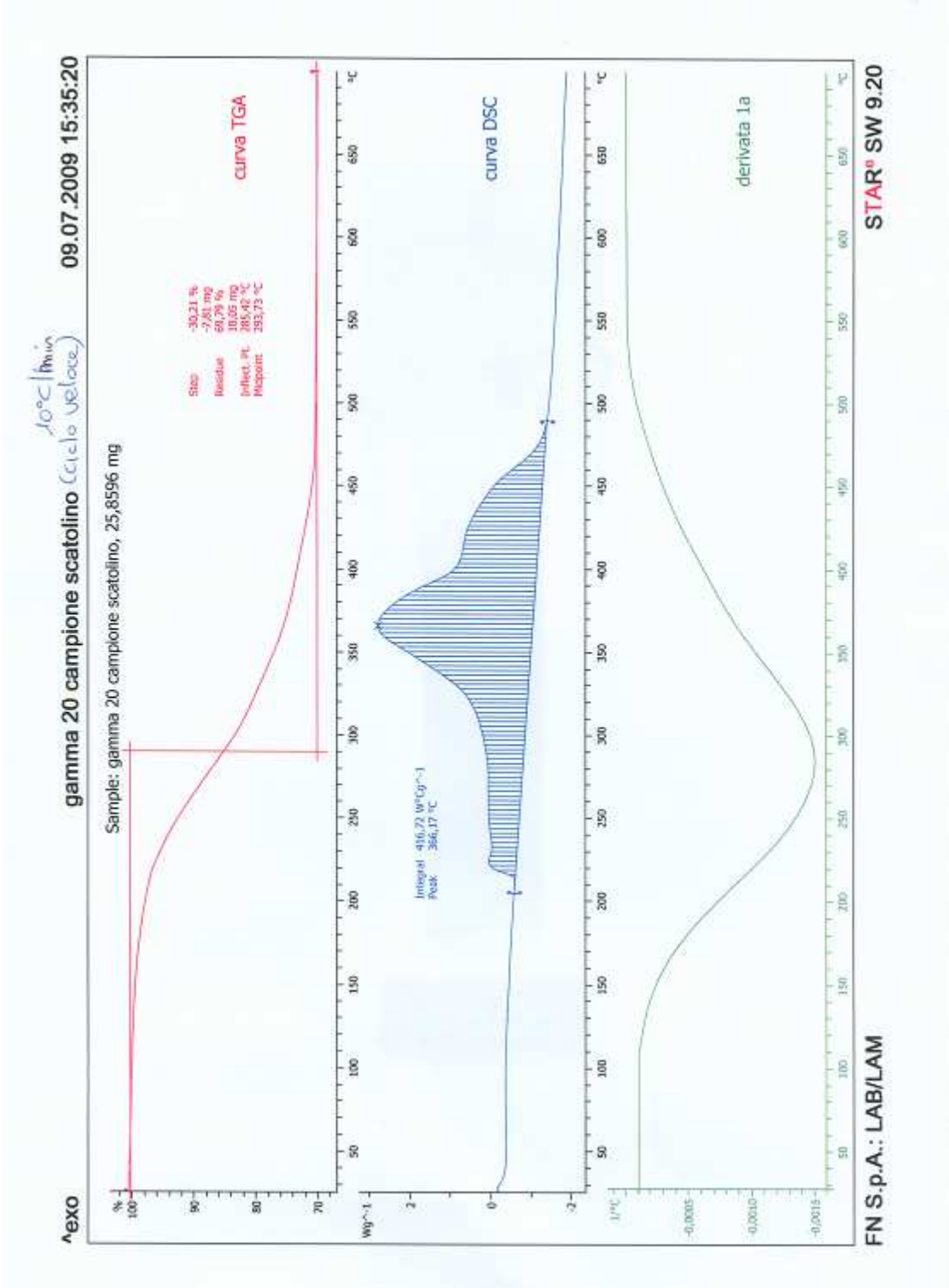


**Allegato 1 - Analisi termogravimetriche su mescole per matrice**





**Allegato 1 - Analisi termogravimetriche su mescole per matrice**





FN S.p.A.

NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

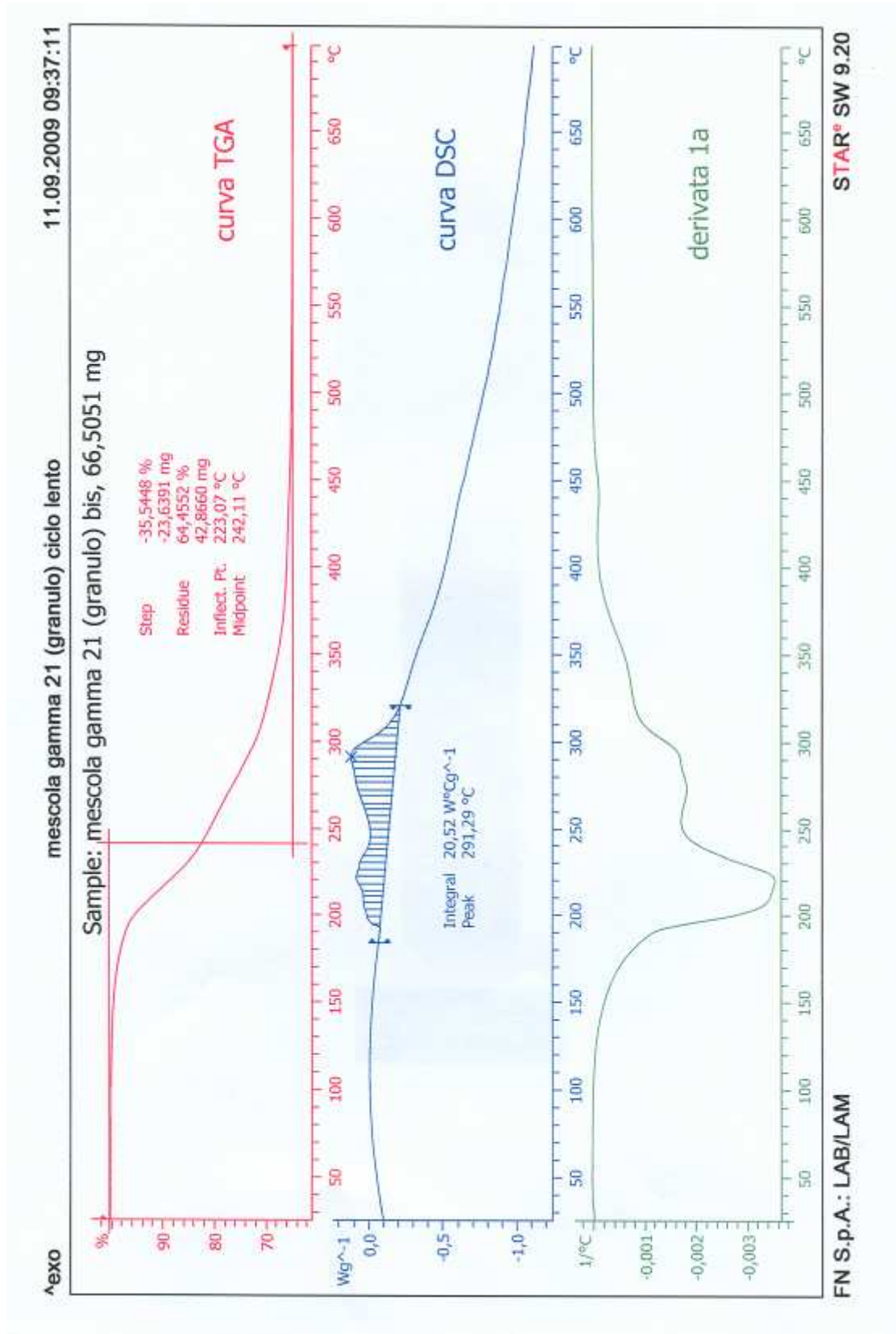
LAM 120430 R322

Rev.

0

ALLEGATI

Allegato 1 - Analisi termogravimetriche su mescole per matrice





FN S.p.A.

NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

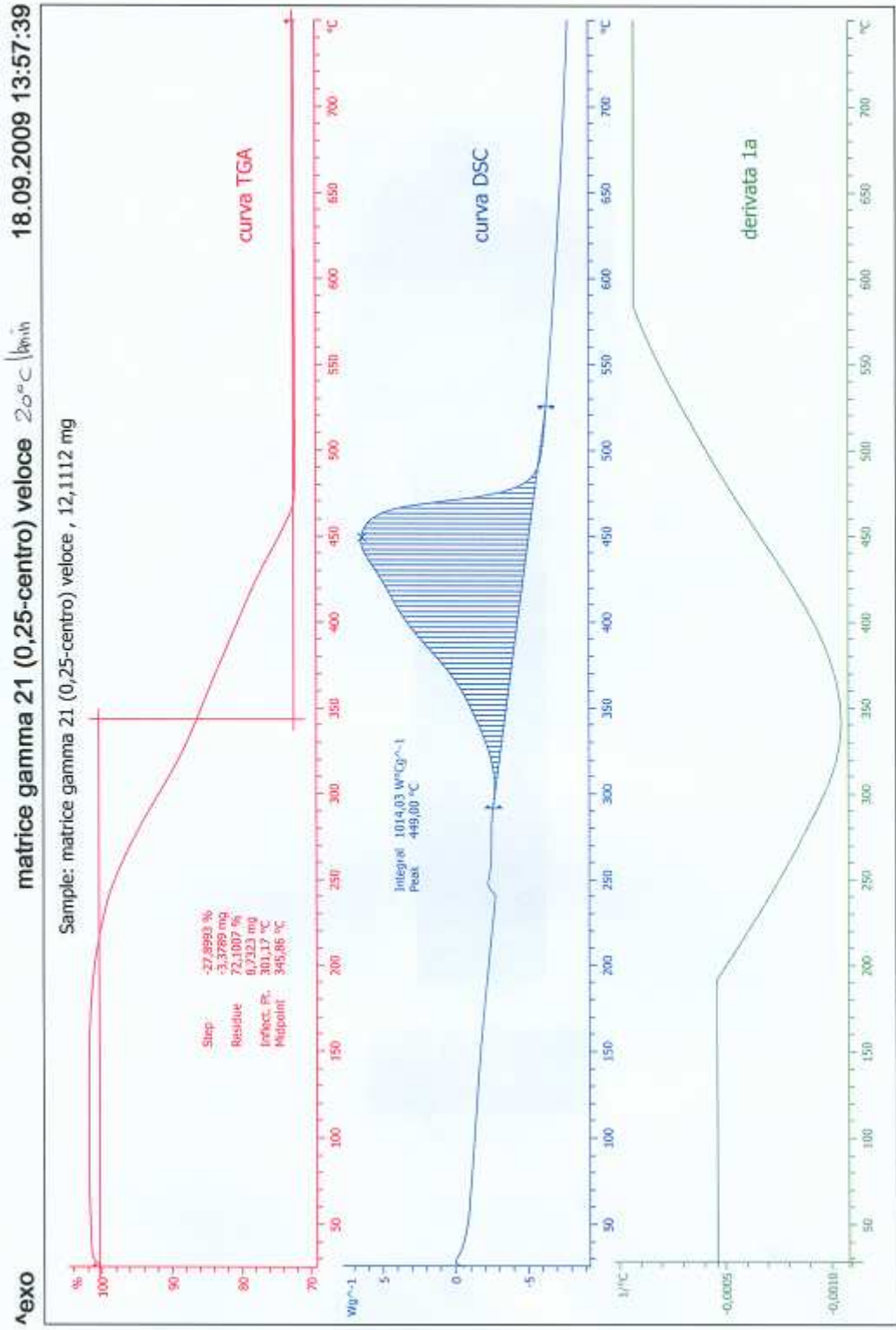
LAM 120430 R322

Rev.

0


ALLEGATI

Allegato 1 - Analisi termogravimetriche su mescole per matrice



FN S.p.A.: LAB/LAM

STAR® SW 9.20

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  <b>LAM 120430 R322</b>	Rev. 0  <b>ALLEGATI</b>	
--	--	-------------------------------	--

## ALLEGATO 2



## Allegato A - Anodo Cella 3

Project: RA3220  
Owner: INCA  
Site: Site of interest 1

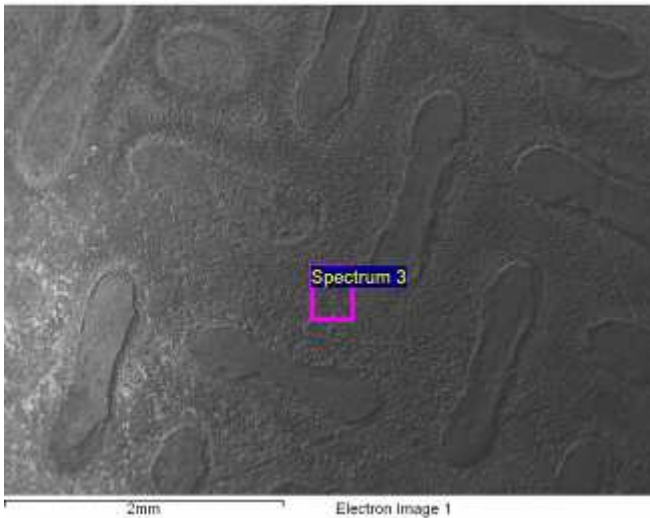
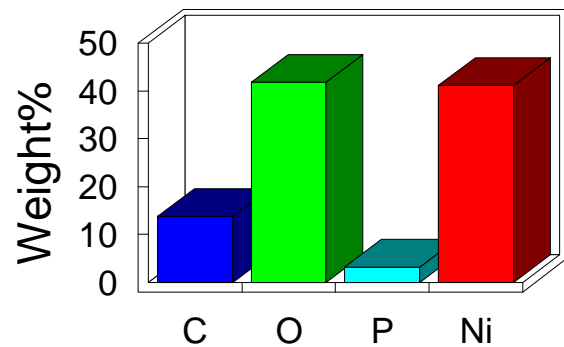
Sample: ANODO C3 CAMP. CHIARO  
Type: Default  
ID:

Label : Spectrum 3  
Collected : 16-Dec-2009 04:58 PM  
Livetime (s) : 50.00  
Real time (s) : 55.83  
Detector : Silicon  
Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
Elevation (deg) : 35.0  
Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 60 X  
Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
Process time : 5

## Quantitative results



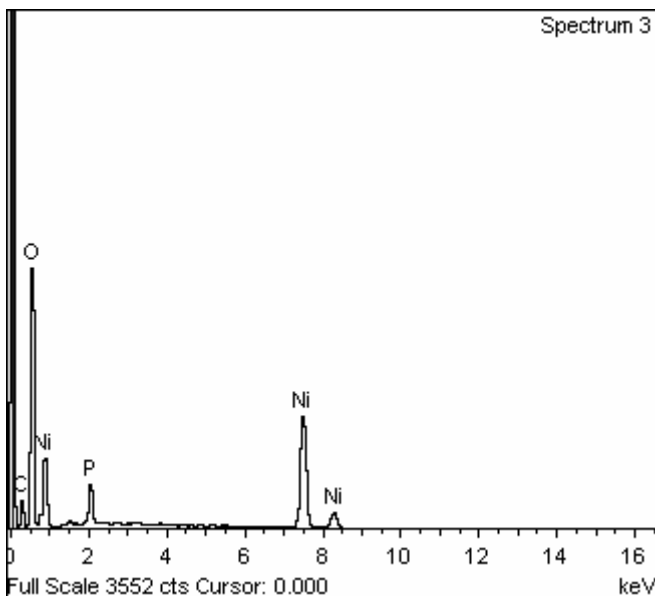
Spectrum processing :  
Peak possibly omitted : 1.500 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM  
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	13.73	25.05
O K	41.85	57.30
P K	3.23	2.28
Ni K	41.19	15.37
Totals	100.00	







**FN S.p.A.**  
**NUOVE TECNOLOGIE  
 E SERVIZI AVANZATI**

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

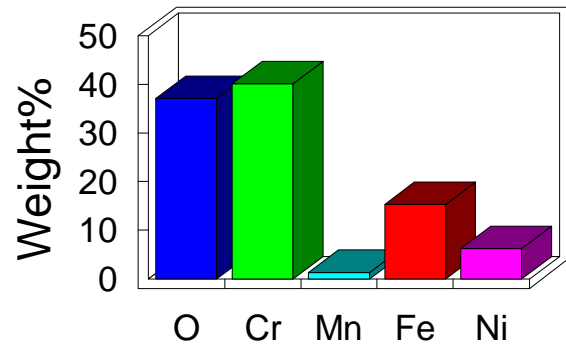
**ALLEGATO  
 A2**

Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of interest 1

Sample: ANODO C3 CAMP. CHIARO  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 2  
 Collected : 16-Dec-2009 04:57 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 56.27  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 60 X  
 Accelerating voltage (kV) : 20.00  
 Process time : 5

### Quantitative results

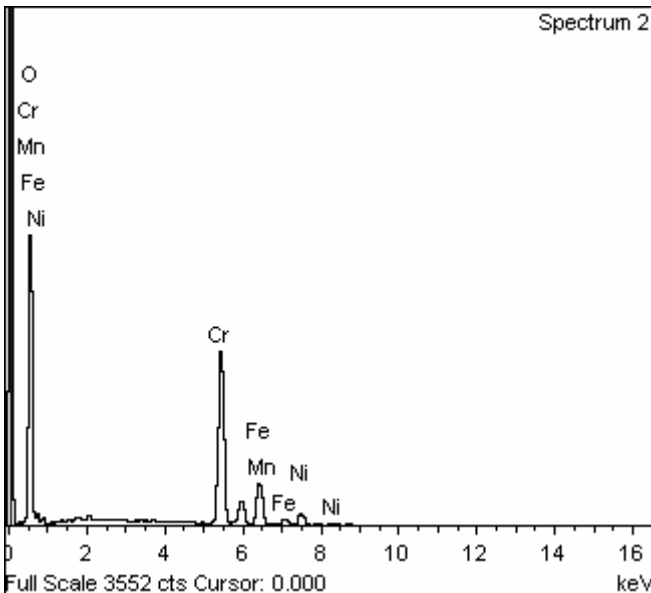



Spectrum processing :  
 Peak possibly omitted : 2.029 keV

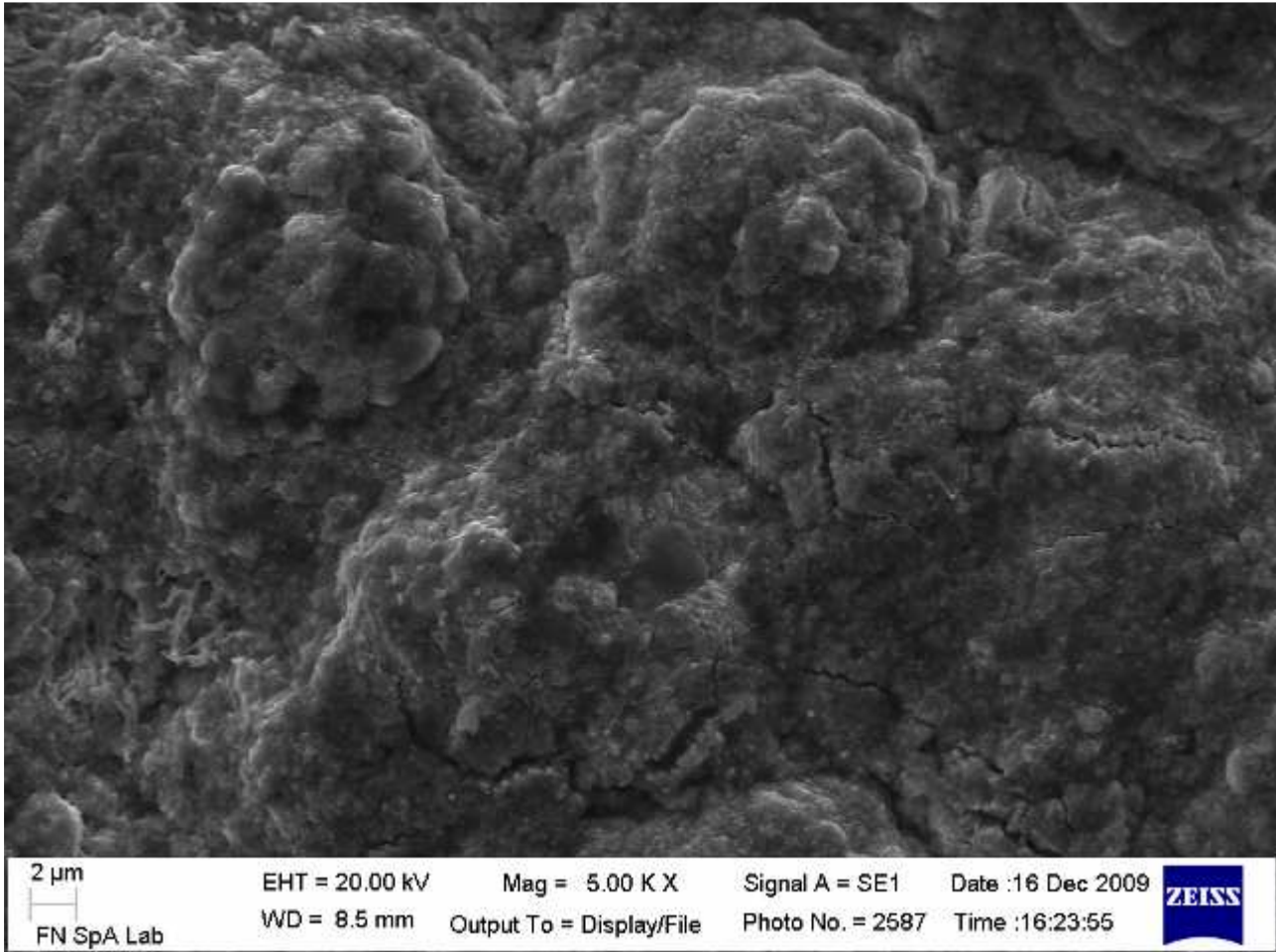
Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM


Element	Weight%	Atomic%
O K	37.06	66.34
Cr K	40.18	22.13
Mn K	1.27	0.66
Fe K	15.29	7.84
Ni K	6.20	3.03
Totals	100.00	

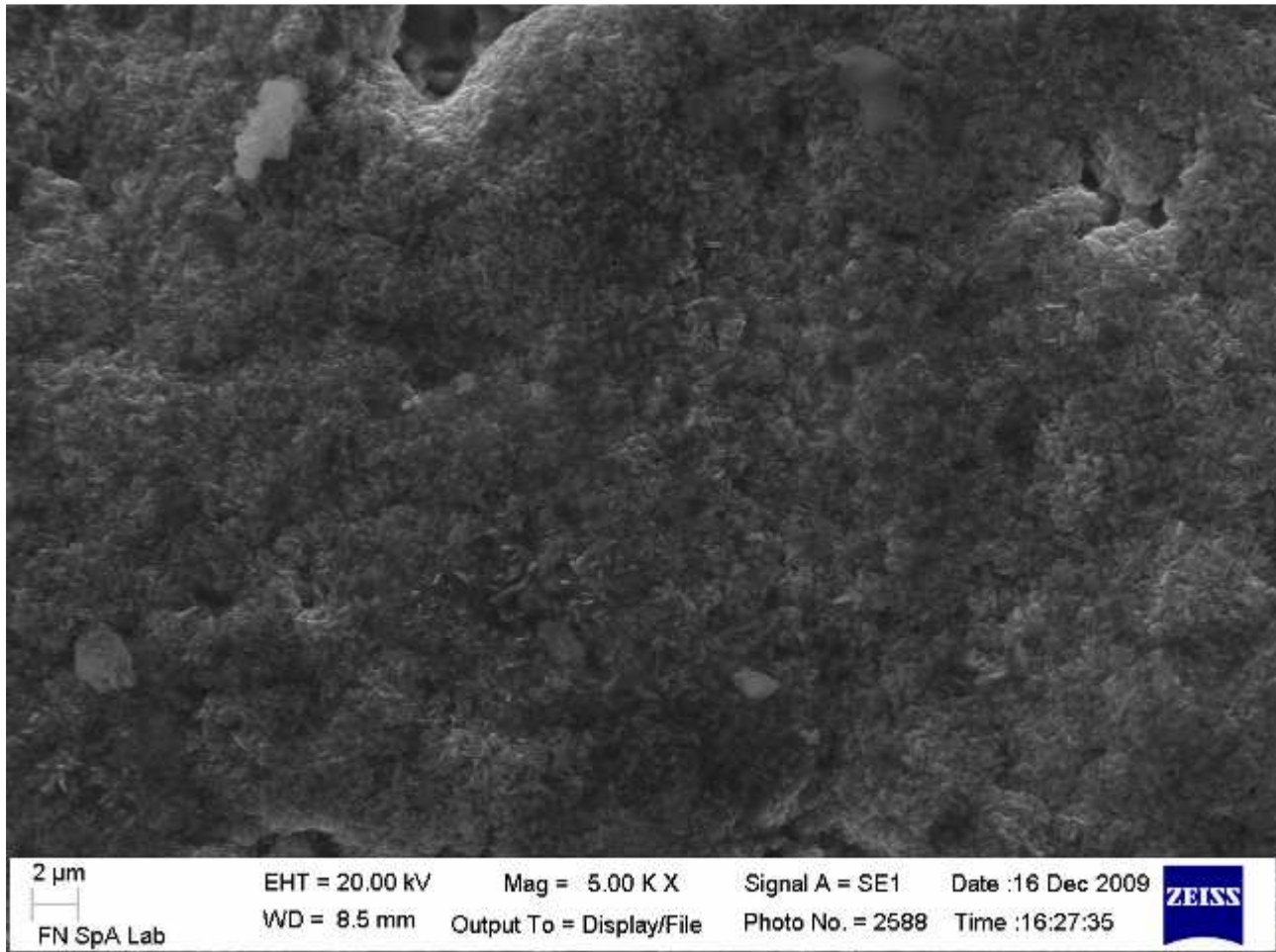


 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  <b>LAM 120430 R322</b>	Rev. 0  <b>ALLEGATO A3</b>	
--	--	--------------------------------------	--



*Immagine SEM su un campione di anodo della cella 3 prelevato dal bordo (grigio scuro) su una zona senza impronta*

 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  <b>LAM 120430 R322</b>	Rev. 0  <b>ALLEGATO A4</b>	
--	--	--------------------------------------	--



*Immagine SEM su un campione di anodo della cella 3 prelevato dal bordo (grigio scuro) su una zona senza impronta*



**FN S.p.A.**  
**NUOVE TECNOLOGIE  
 E SERVIZI AVANZATI**

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

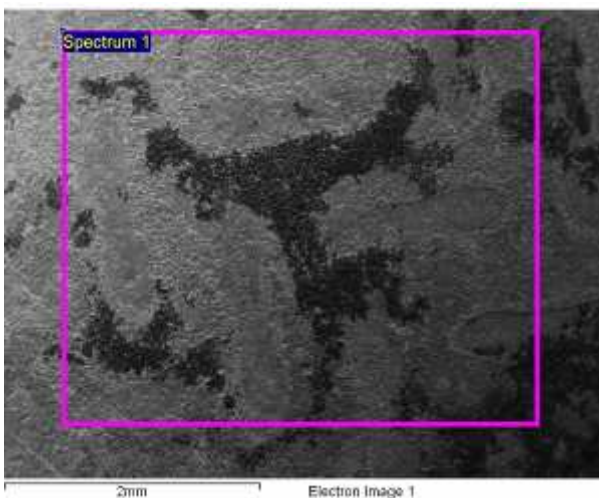
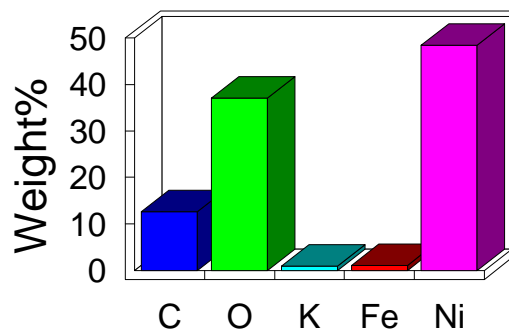
**ALLEGATO  
 A5**

Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

Sample: ANODO C3 CAMP. SCURO  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 16-Dec-2009 03:10 PM  
 Livetime (s) : 49.80  
 Real time (s) : 55.65  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 60 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

### Quantitative results

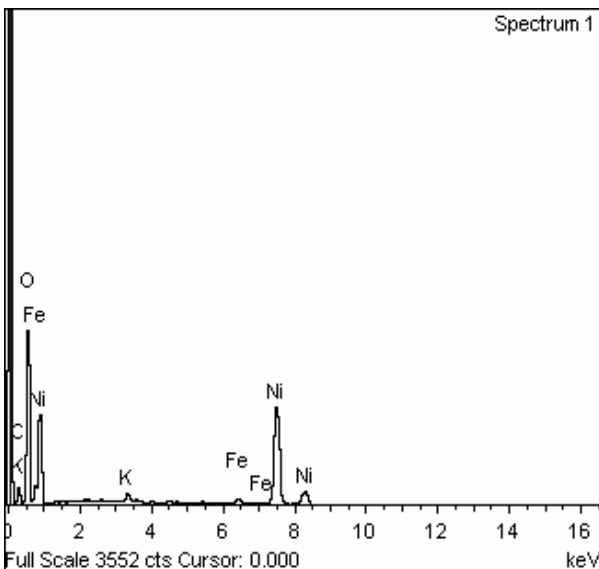


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 5

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	12.60	24.79
O K	37.08	54.77
K K	0.83	0.50
Fe K	1.04	0.44
Ni K	48.45	19.50
Totals	100.00	





**FN S.p.A.**  
 NUOVE TECNOLOGIE  
 E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATO  
 B1**

**Allegato B – Catodo cella 3**

Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 3

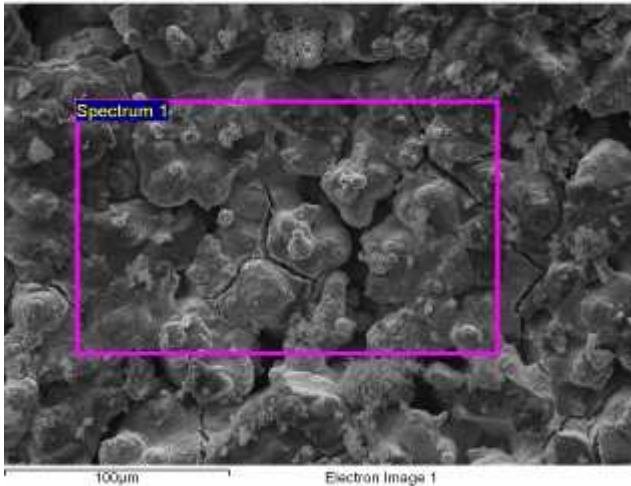
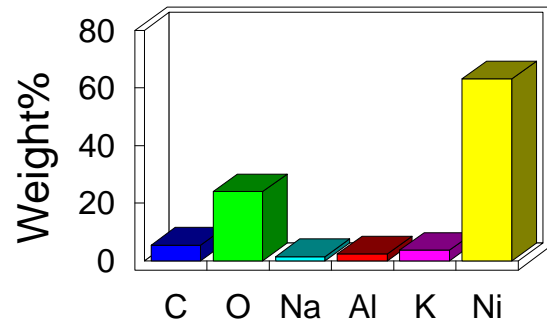
Sample: CATODO C3  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 23-Dec-2009 12:34 PM  
 Livetime (s) : 50.05  
 Real time (s) : 57.86  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 1000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

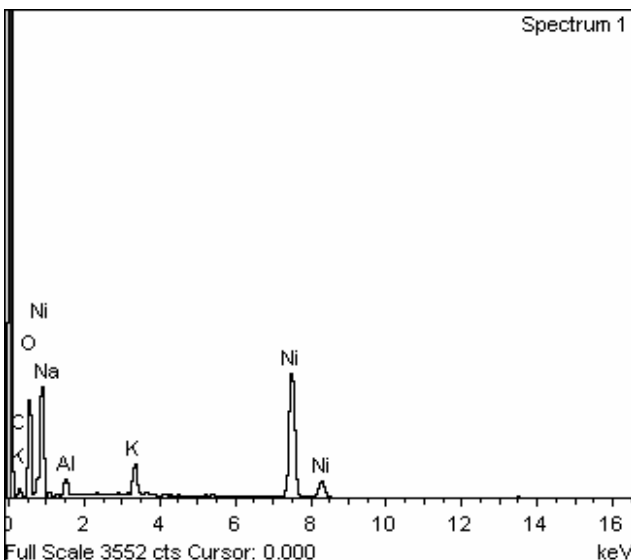


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	5.42	13.79
O K	23.97	45.81
Na K	1.51	2.01
Al K	2.37	2.69
K K	3.65	2.85
Ni K	63.09	32.86
Totals	100.00	



Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 3

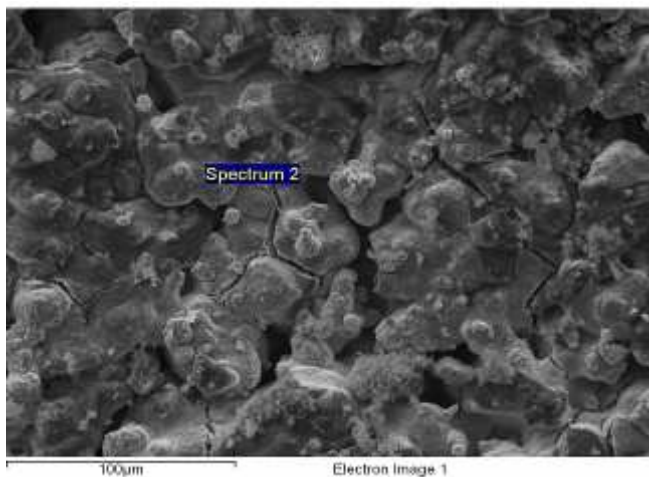
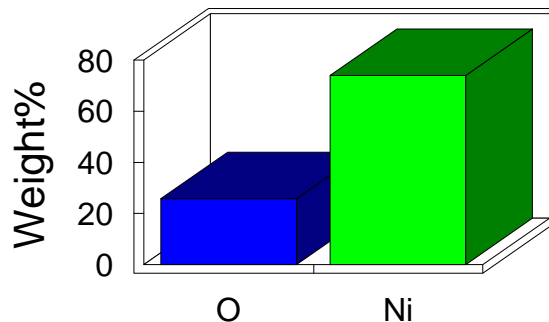
Sample: CATODO C3  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 2  
 Collected : 23-Dec-2009 12:36 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 58.29  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 1000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

### Quantitative results

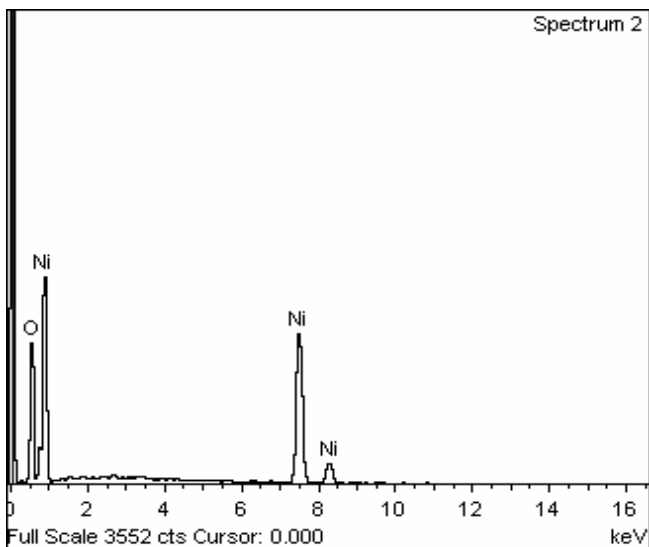


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 2

Standard :  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	25.83	56.10
Ni K	74.17	43.90
Totals	100.00	





**FN S.p.A.**  
 NUOVE TECNOLOGIE  
 E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

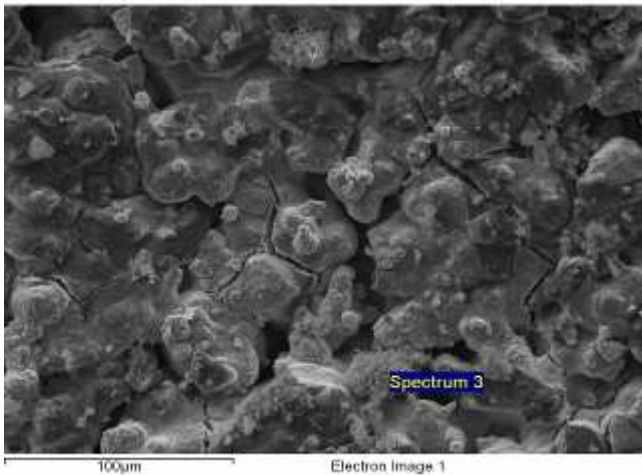
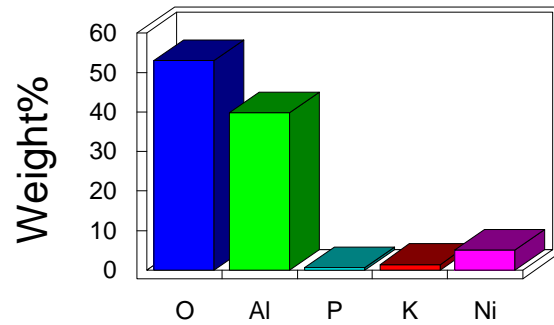
**ALLEGATO  
 B3**

Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 3

Sample: CATODO C3  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 3  
 Collected : 23-Dec-2009 12:37 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 57.59  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 1000 X  
 Accelerating voltage (kV) : 20.00  
 Process time : 5

### Quantitative results

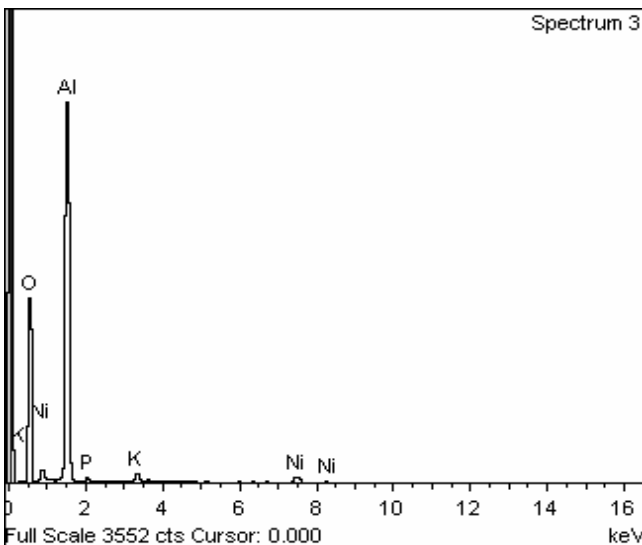


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM  
 K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	53.10	67.21
Al K	39.89	29.94
P K	0.62	0.40
K K	1.37	0.71
Ni K	5.02	1.73
<b>Totals</b>	<b>100.00</b>	





**FN S.p.A.**  
**NUOVE TECNOLOGIE  
 E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATO C1**

**Allegato C – Anodo Cella 9**

Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

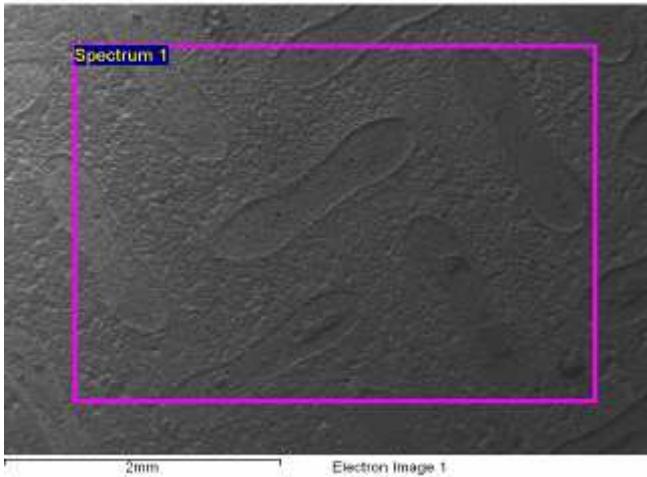
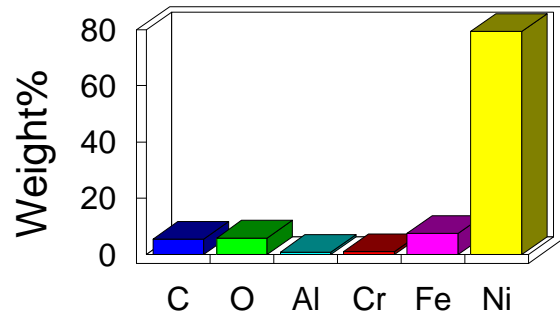
Sample: ANODO C9 GRIGIO ARGENTO  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 18-Dec-2009 11:49 AM  
 Livetime (s) : 49.93  
 Real time (s) : 56.72  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 60 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

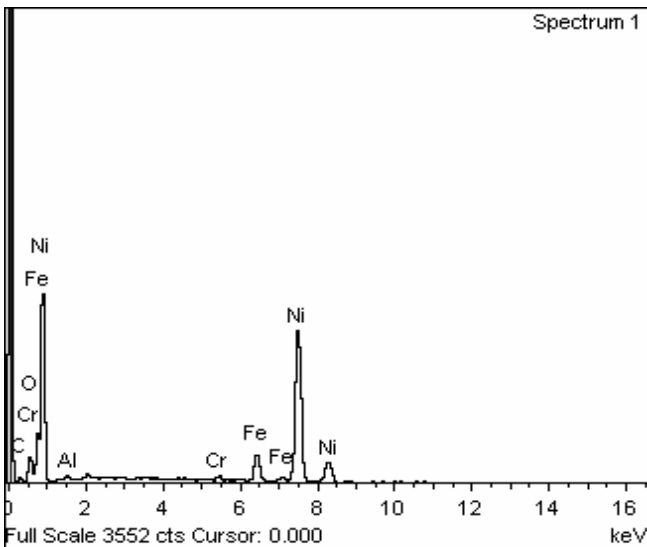


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	5.45	19.27
O K	5.87	15.57
Al K	0.80	1.26
Cr K	0.99	0.81
Fe K	7.56	5.75
Ni K	79.31	57.33
Totals	100.00	







**FN S.p.A.**  
**NUOVE TECNOLOGIE  
 E SERVIZI AVANZATI**

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

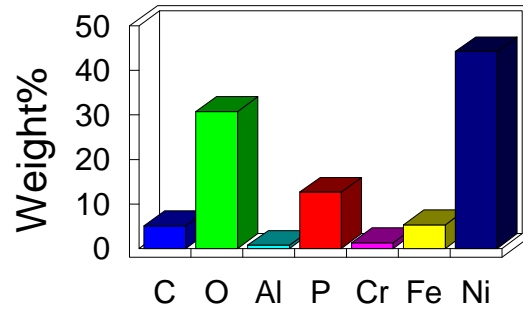
**ALLEGATO  
 C2**

Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

Sample: ANODO C9 GRIGIO CHIARO  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 18-Dec-2009 10:53 AM  
 Livetime (s) : 50.09  
 Real time (s) : 56.28  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 100 X  
 Accelerating voltage (kV) : 20.00  
 Process time : 5

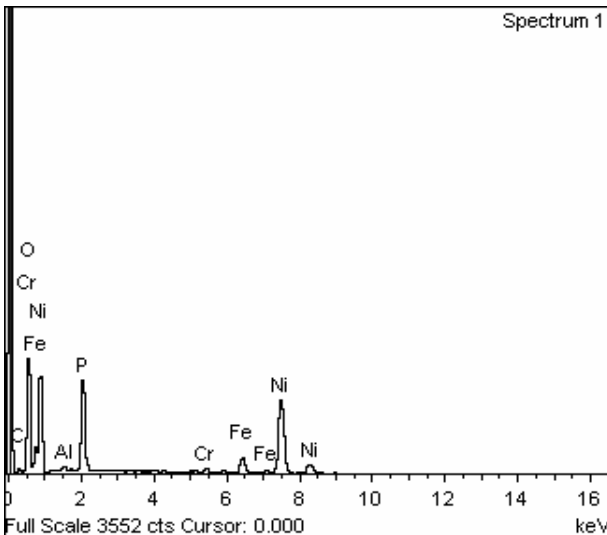
### Quantitative results



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 4

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
C K	5.08	11.58
O K	30.78	52.66
Al K	0.68	0.69
P K	12.65	11.18
Cr K	1.26	0.67
Fe K	5.30	2.60
Ni K	44.24	20.63
Totals	100.00	



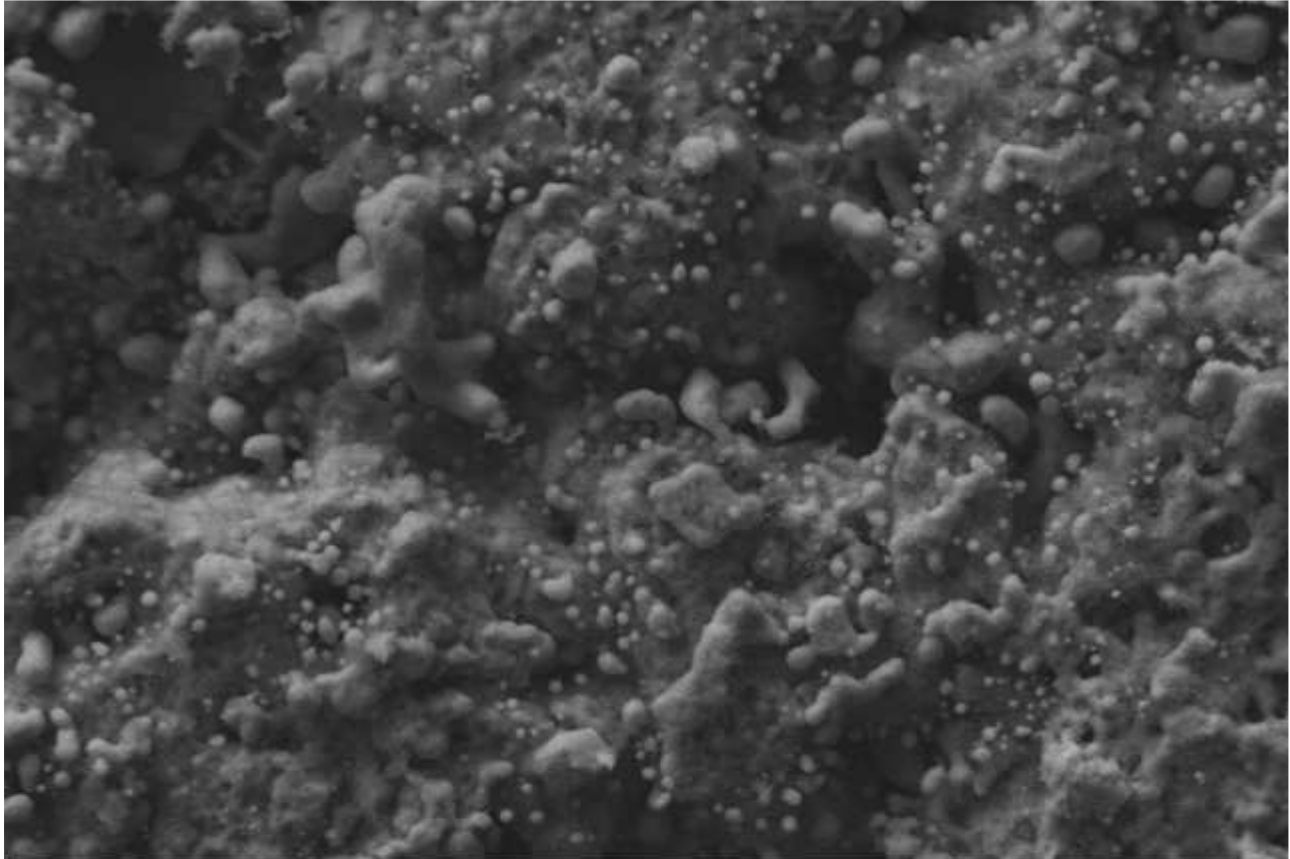
**FN S.p.A.**  
NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATO  
C3**



2 µm



FN SpA Lab

EHT = 20.00 kV

Mag = 5.00 K X

Signal A = SE1

Date : 18 Dec 2009

WD = 8.5 mm

Output To = Display/File

Photo No. = 2595

Time : 11:21:31





**FN S.p.A.**  
 NUOVE TECNOLOGIE  
 E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATO  
 C4**

Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: IMPRONTA

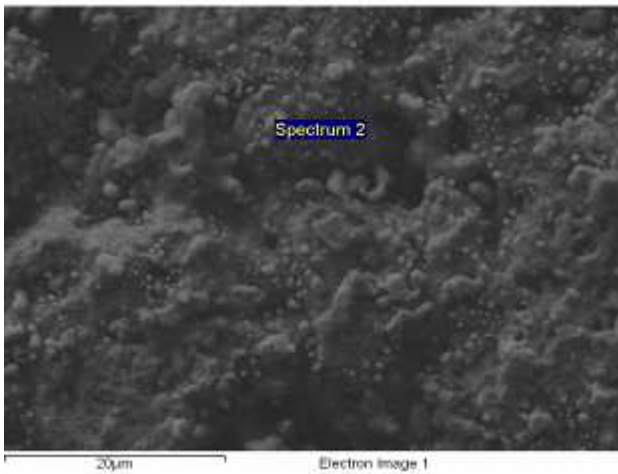
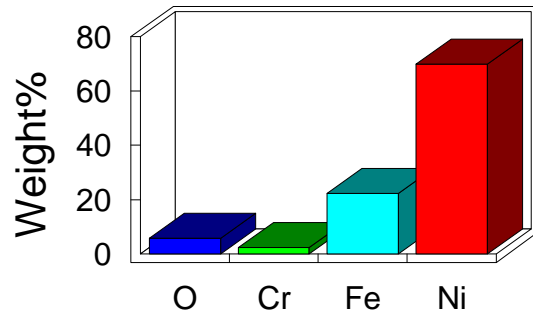
Sample: ANODO C9 GRIGIO CHIARO  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 2  
 Collected : 18-Dec-2009 11:41 AM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 56.16  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 5000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

### Quantitative results

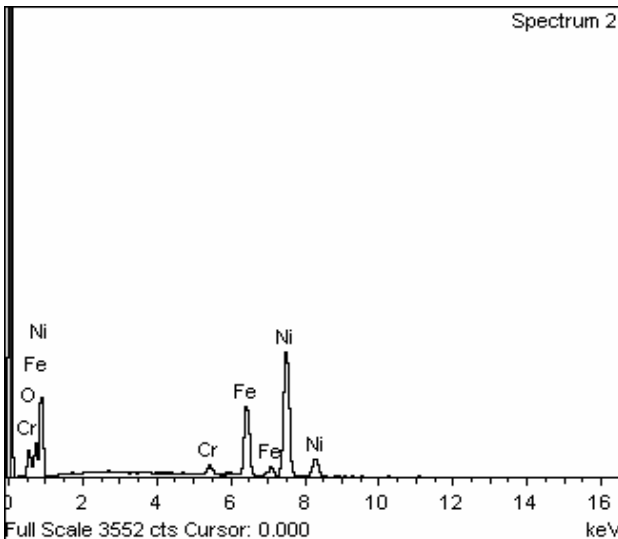


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	5.64	17.77
Cr K	2.31	2.24
Fe K	22.19	20.03
Ni K	69.86	59.97
Totals	100.00	





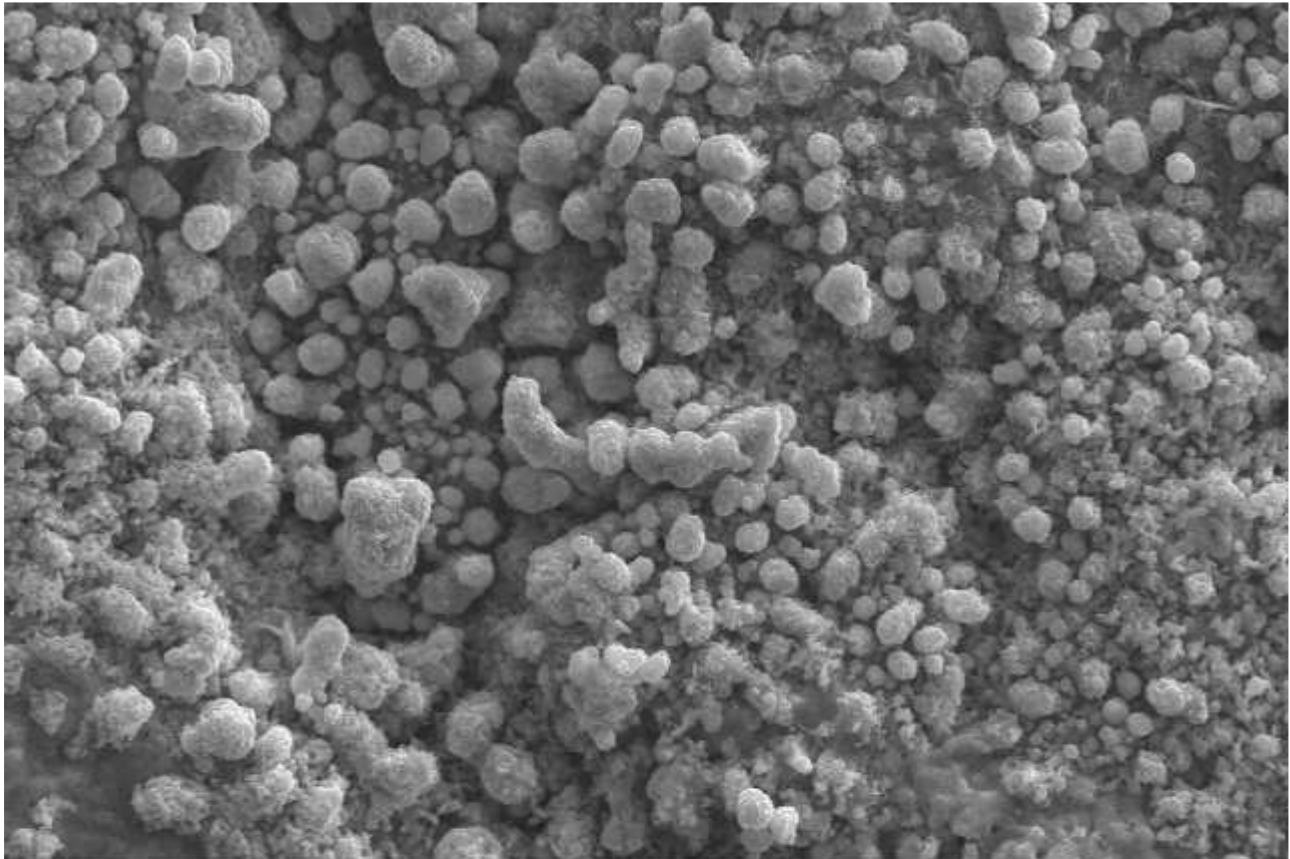
**FN S.p.A.**  
NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATO  
C5**



2  $\mu$ m



FN SpA Lab

EHT = 20.00 kV

Mag = 5.00 K X

Signal A = SE1

Date : 18 Dec 2009

WD = 8.5 mm

Output To = Display/File

Photo No. = 2602

Time : 15:42:33

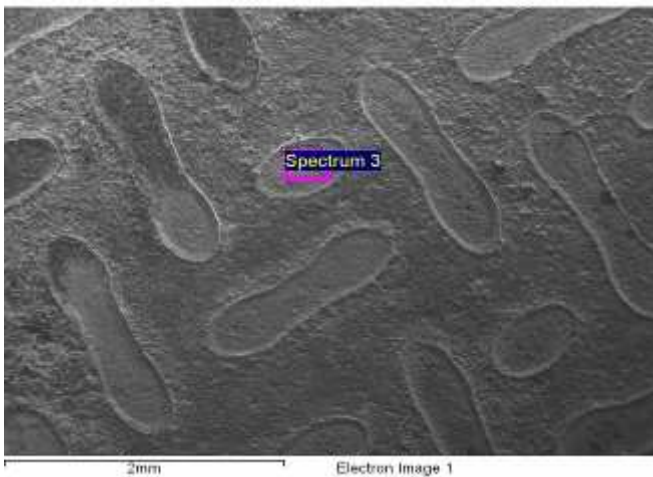
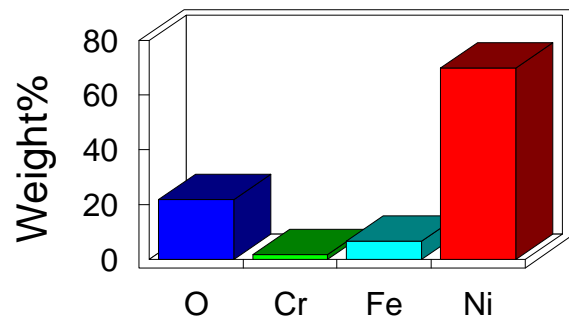


Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

Sample: ANODO C9 GRIGIO SCURO  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 3  
 Collected : 18-Dec-2009 03:33 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 55.90  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 60 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

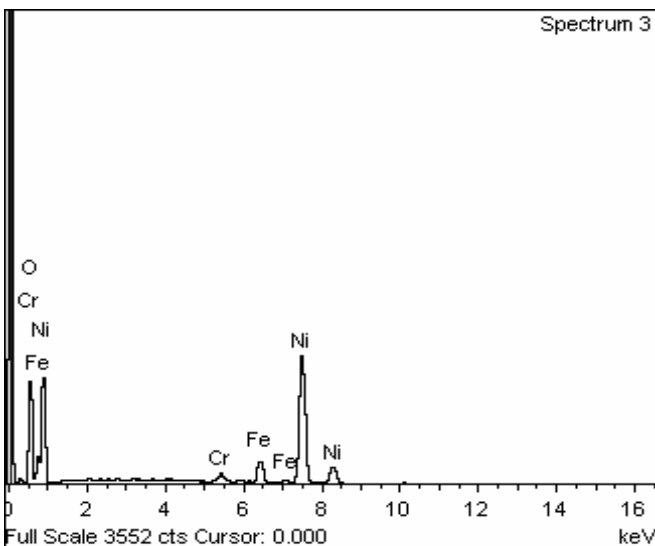


Spectrum processing :  
 Peak possibly omitted : 0.280 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	21.91	50.55
Cr K	1.63	1.16
Fe K	6.60	4.36
Ni K	69.86	43.93
Totals	100.00	





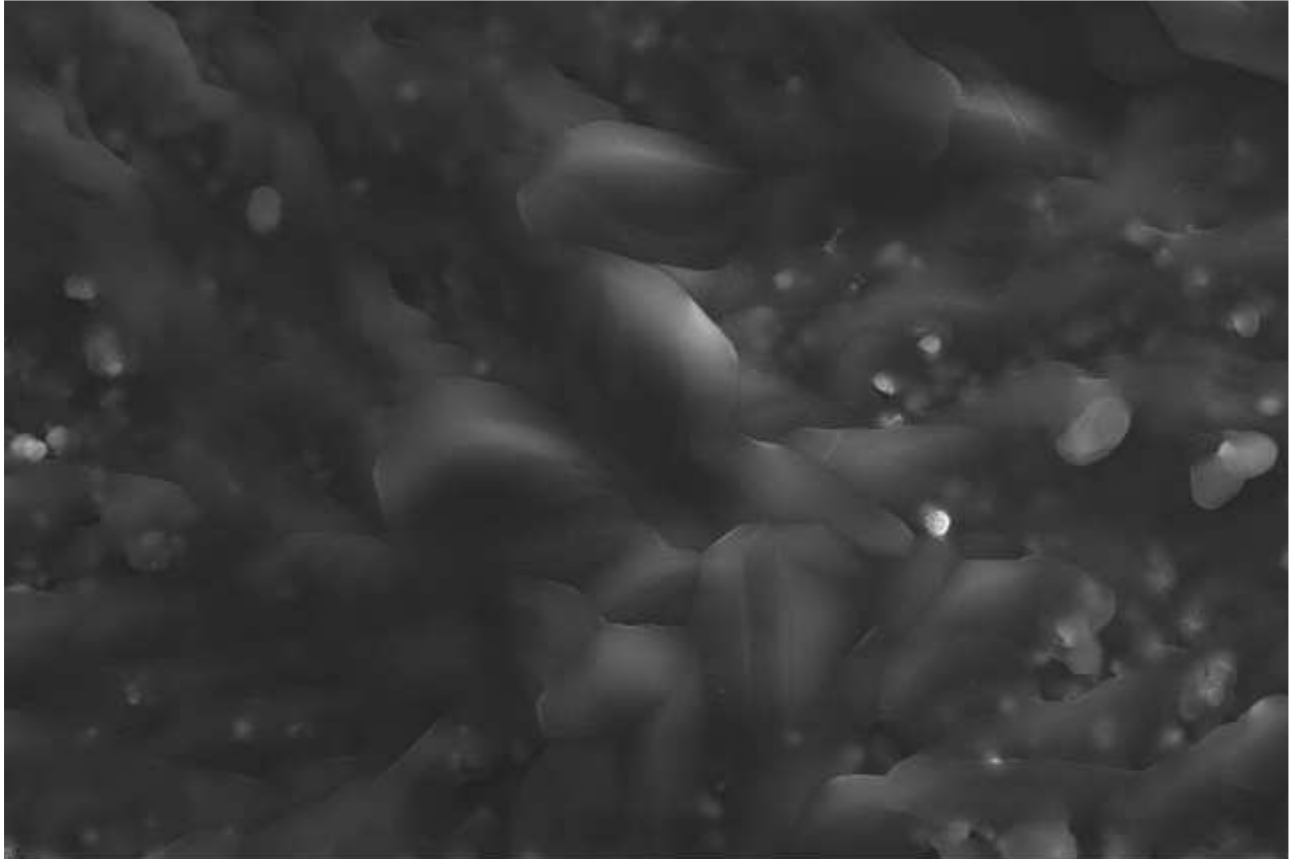
**FN S.p.A.**  
NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATO  
C7**



2  $\mu$ m



FN SpA Lab

EHT = 20.00 kV

Mag = 5.00 K X

Signal A = SE1

Date : 18 Dec 2009

WD = 8.5 mm

Output To = Display/File

Photo No. = 2601

Time : 15:38:17





**FN S.p.A.**  
 NUOVE TECNOLOGIE  
 E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

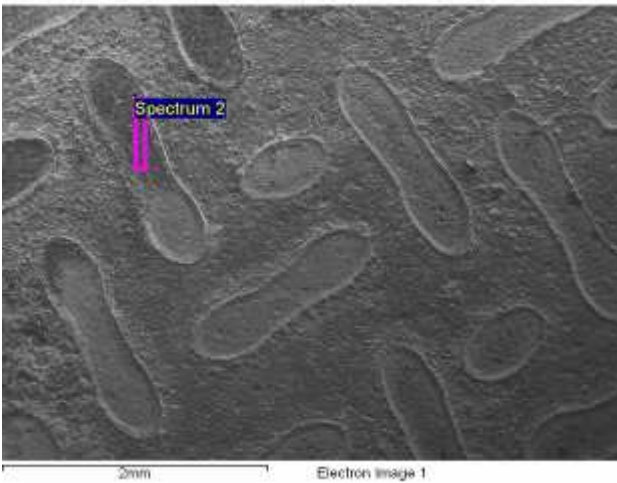
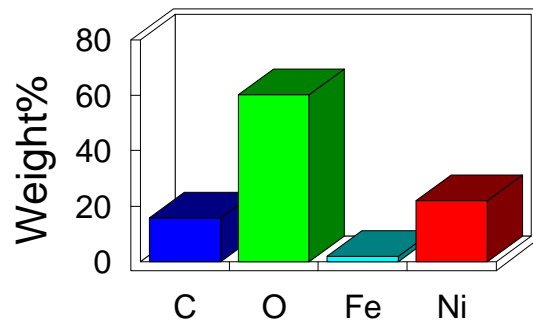
**ALLEGATO  
 C8**

Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

Sample: ANODO C9 GRIGIO SCURO  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 2  
 Collected : 18-Dec-2009 03:31 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 54.85  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 60 X  
 Accelerating voltage (kV) : 20.00  
 Process time : 5

### Quantitative results

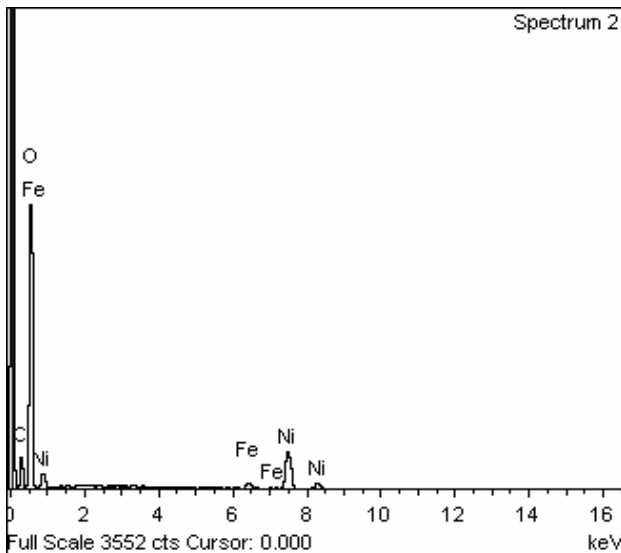



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 6

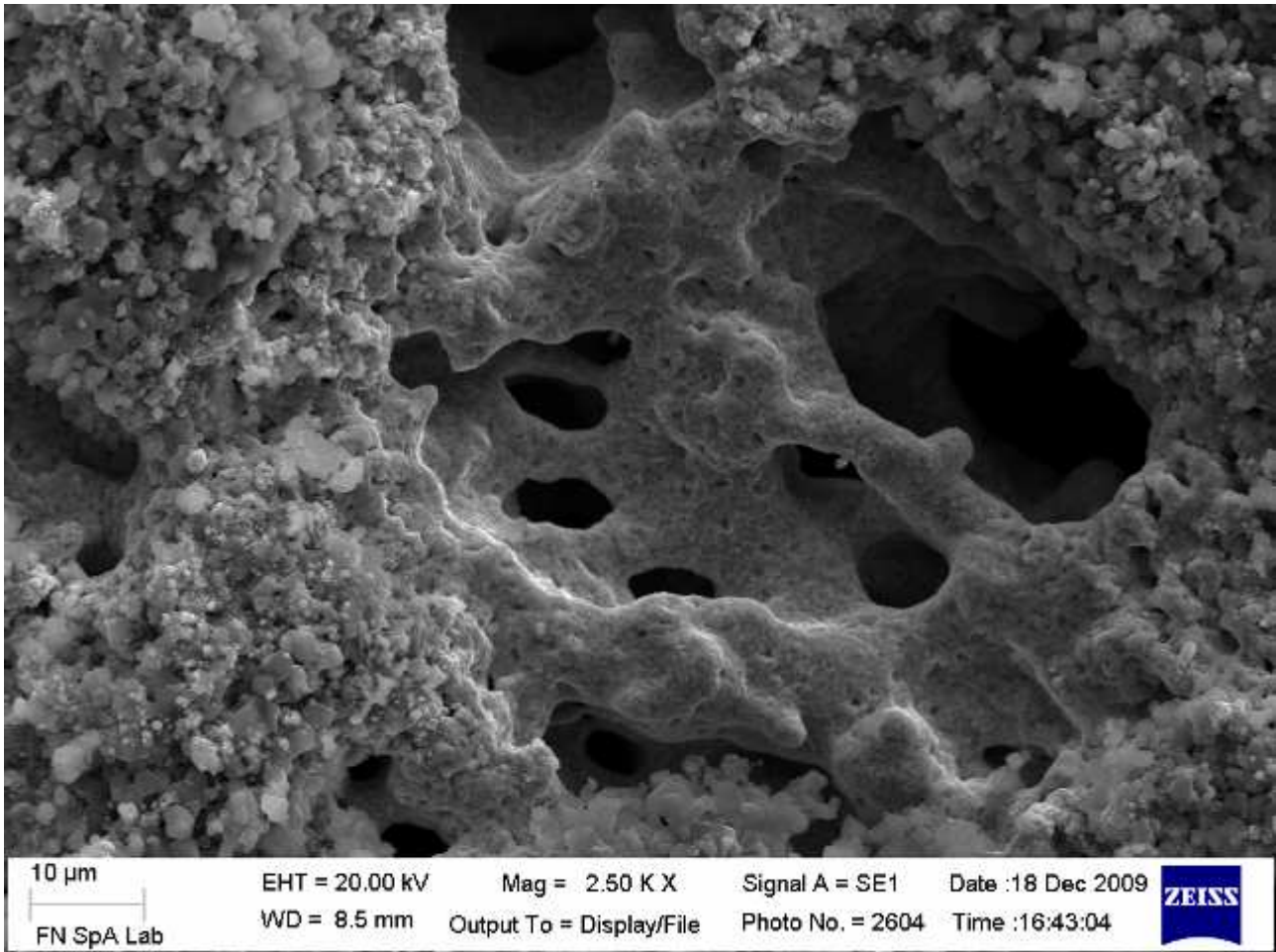
Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	15.76	23.91
O K	60.26	68.62
Fe K	1.84	0.60
Ni K	22.13	6.87
Totals	100.00	



 <b>FN S.p.A.</b> NUOVE TECNOLOGIE E SERVIZI AVANZATI	SIGLA DI IDENTIFICAZIONE  <b>LAM 120430 R322</b>	Rev.	0
		<b>ALLEGATO D1</b>	

**Allegato D – Catodo Cella 9**







**FN S.p.A.**  
 NUOVE TECNOLOGIE  
 E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATO  
 E1**

**Allegato E – Matrice Cella 8**

Project: RA3220  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

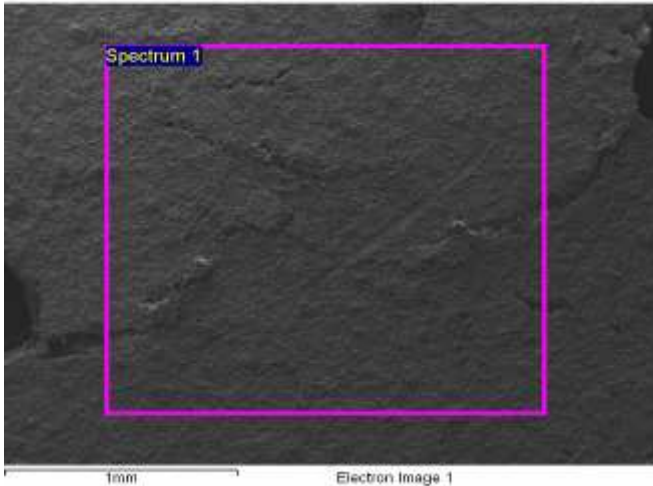
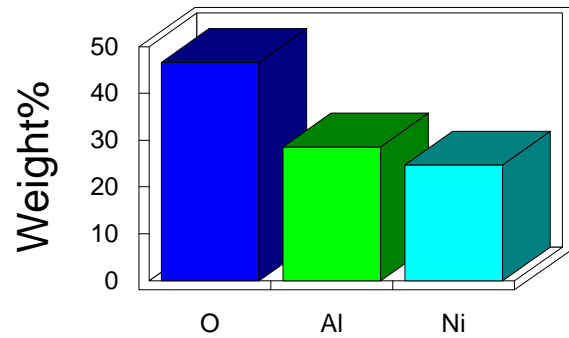
Sample: MATRICE C-8  
 Type: Default  
 ID: CAMPIONE NERO

Label : Spectrum 1  
 Collected : 30-Dec-2009 10:36 AM  
 Livetime (s) : 50.15  
 Real time (s) : 57.93  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 100 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

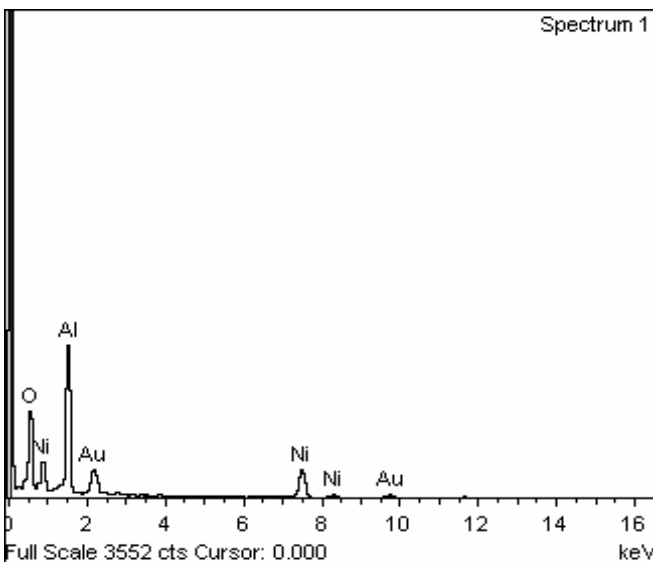


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 4

Standard :  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	46.65	66.30
Al K	28.62	24.12
Ni K	24.73	9.58
Totals	100.00	





**FN S.p.A.**  
NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATI**

## **ALLEGATO 3**



FN S.p.A.

NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

SIGLA DI IDENTIFICAZIONE

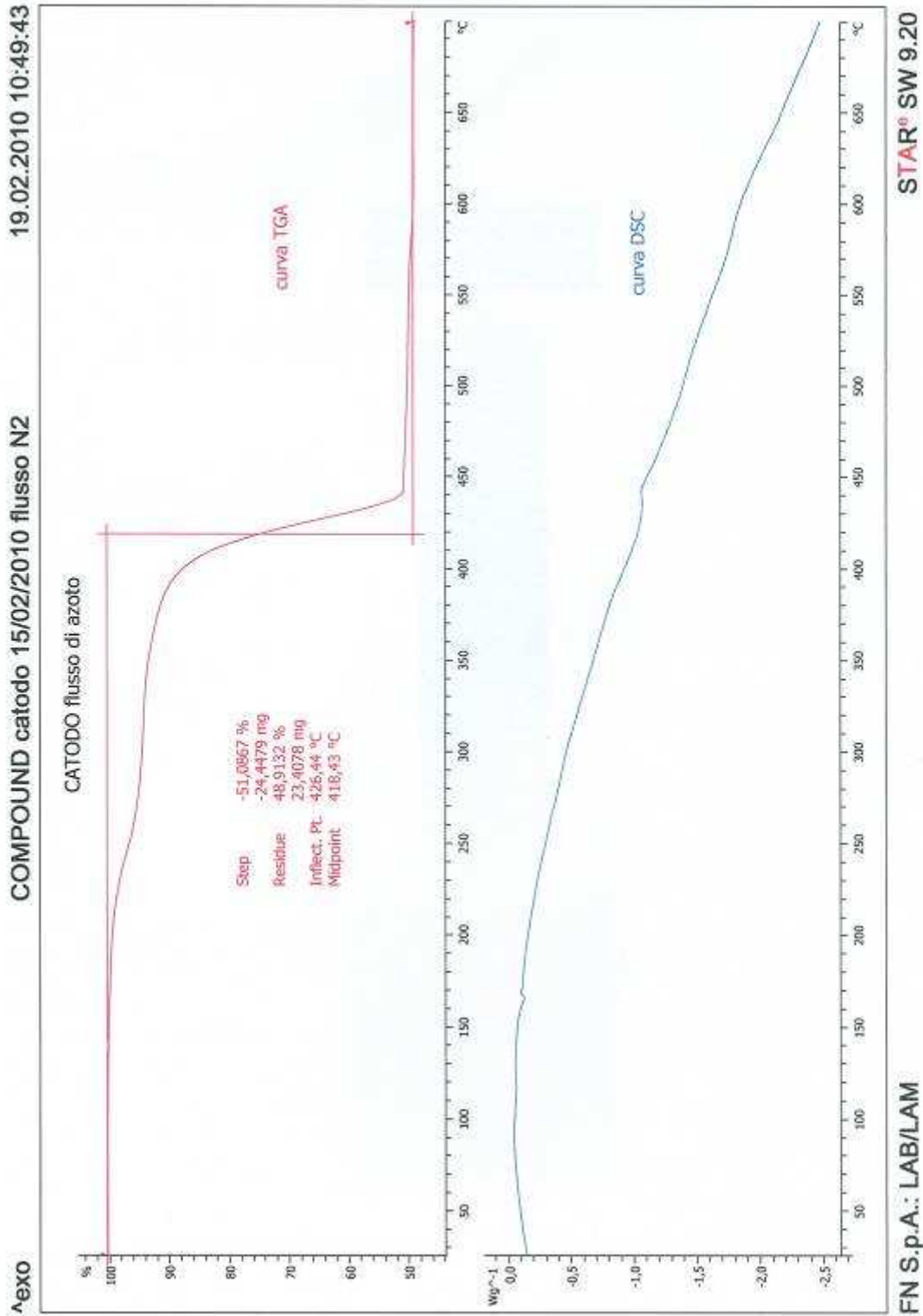
LAM 120430 R322

Rev.

0

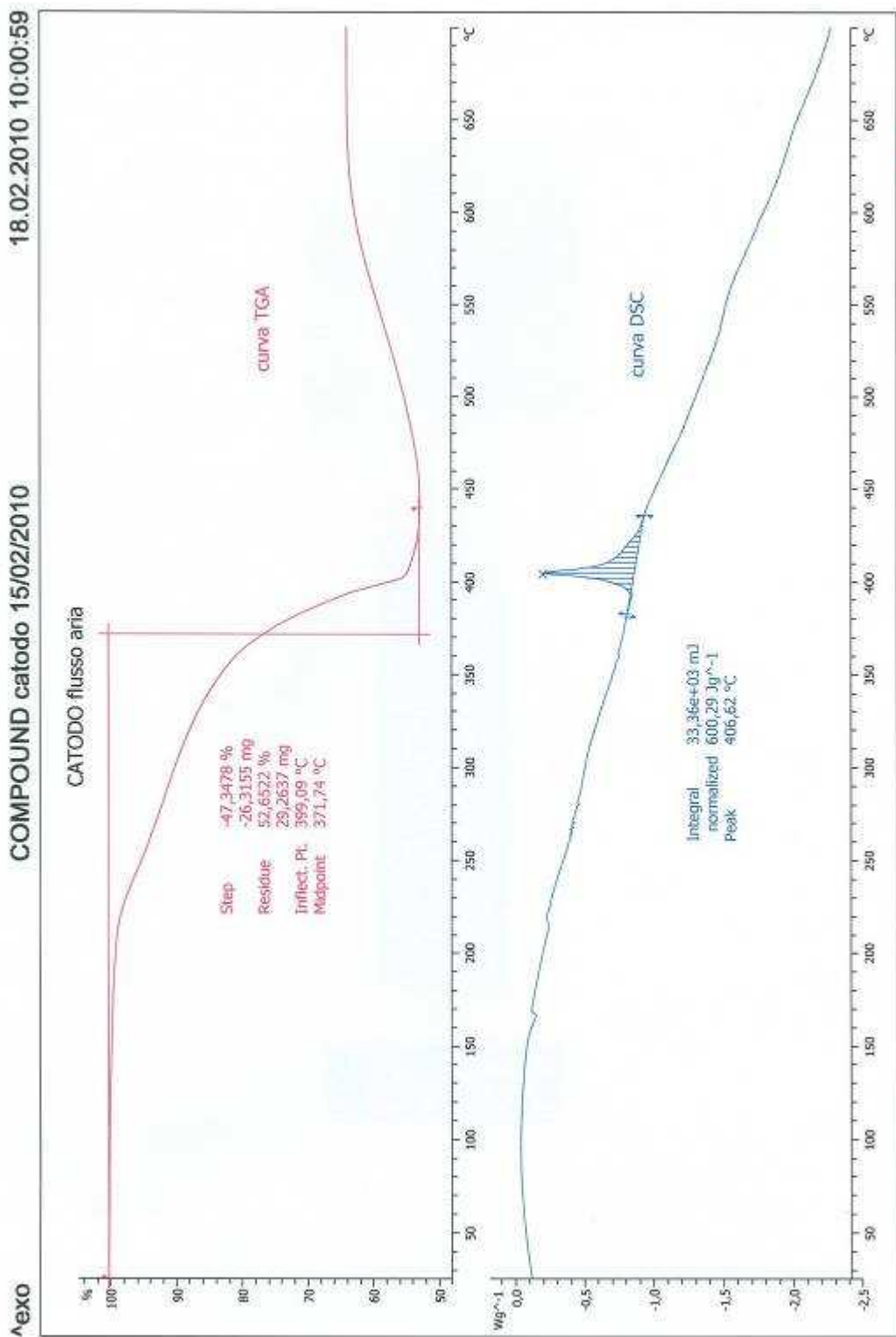
ALLEGATI

Allegato 3 – Analisi termogravimetriche su compound catodo Ni-4  
Analisi in flusso di N<sub>2</sub>





**Allegato 3 – Analisi termogravimetriche su compound catodo Ni-4  
Analisi in atmosfera ossidante**





**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATI**

## **ALLEGATO 4**



**Allegato 4 – Microanalisi su sezione provino di catodo sinterizzato**

Project: RA3239  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

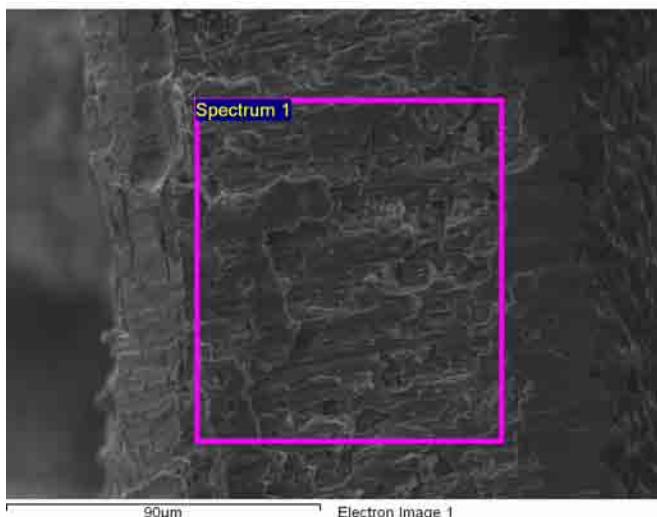
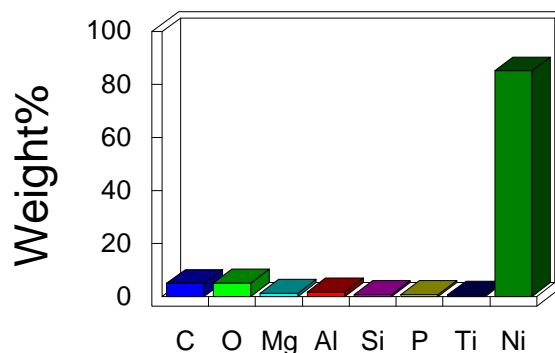
Sample: SEZIONE  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 5-Mar-2010 04:39 PM  
 Livetime (s) : 50.12  
 Real time (s) : 57.78  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 1500 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

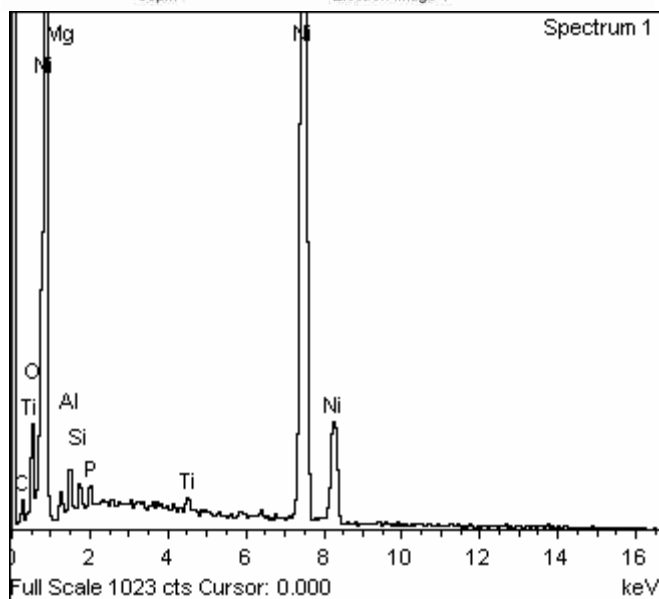
**Quantitative results**



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
C K	4.91	17.44
O K	5.04	13.44
Mg K	1.21	2.12
Al K	1.63	2.58
Si K	0.68	1.03
P K	0.70	0.96
Ti K	0.54	0.48
Ni K	85.29	61.94
Totals	100.00	



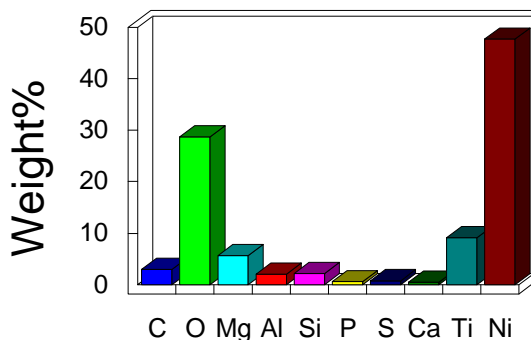
**Allegato 4 – Microanalisi su superficie provino di catodo sinterizzato**

Project: RA3239  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

Sample: SUPERFICIE  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Label : Spectrum 4  
 Collected : 16-Mar-2010 11:56 AM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 57.21  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 5000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

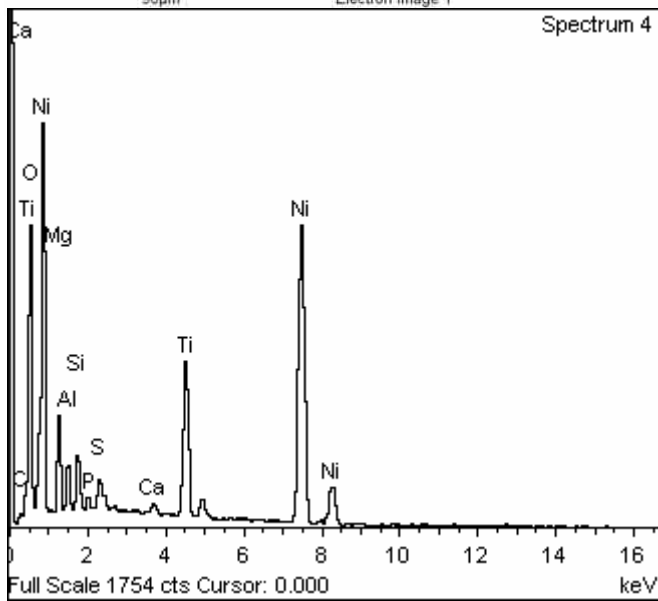
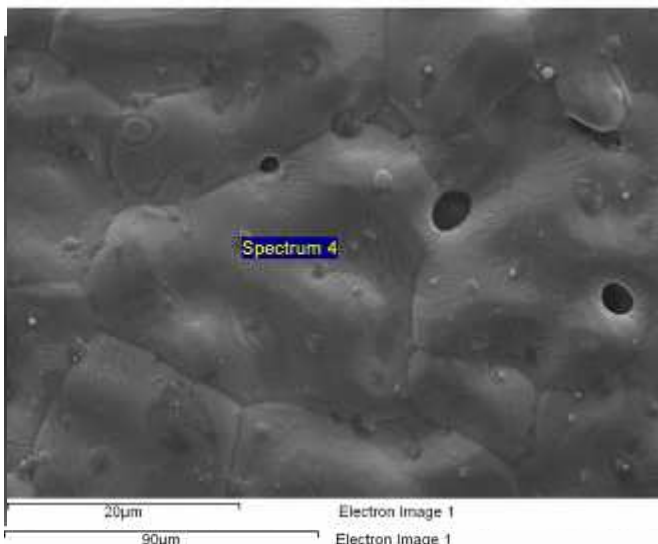
**Quantitative results**



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 4

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM  
 S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight%	Atomic%
C K	2.96	7.08
O K	28.69	51.59
Mg K	5.64	6.67
Al K	1.98	2.11
Si K	2.13	2.18
P K	0.51	0.47
S K	0.74	0.66
Ca K	0.48	0.34
Ti K	9.13	5.49
Ni K	47.75	23.40
Totals	100.00	



**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

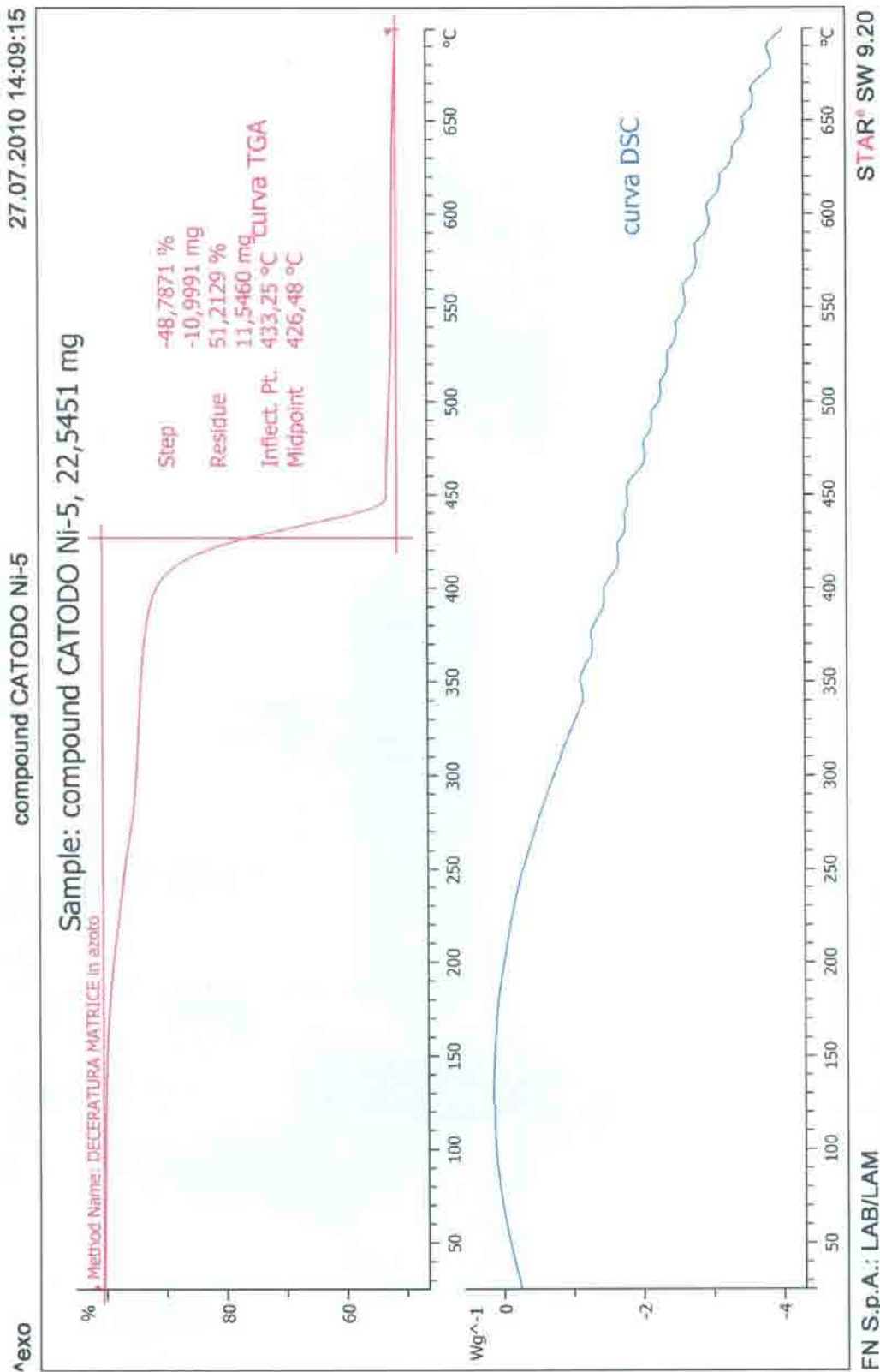
**ALLEGATI**

## **ALLEGATO 5**



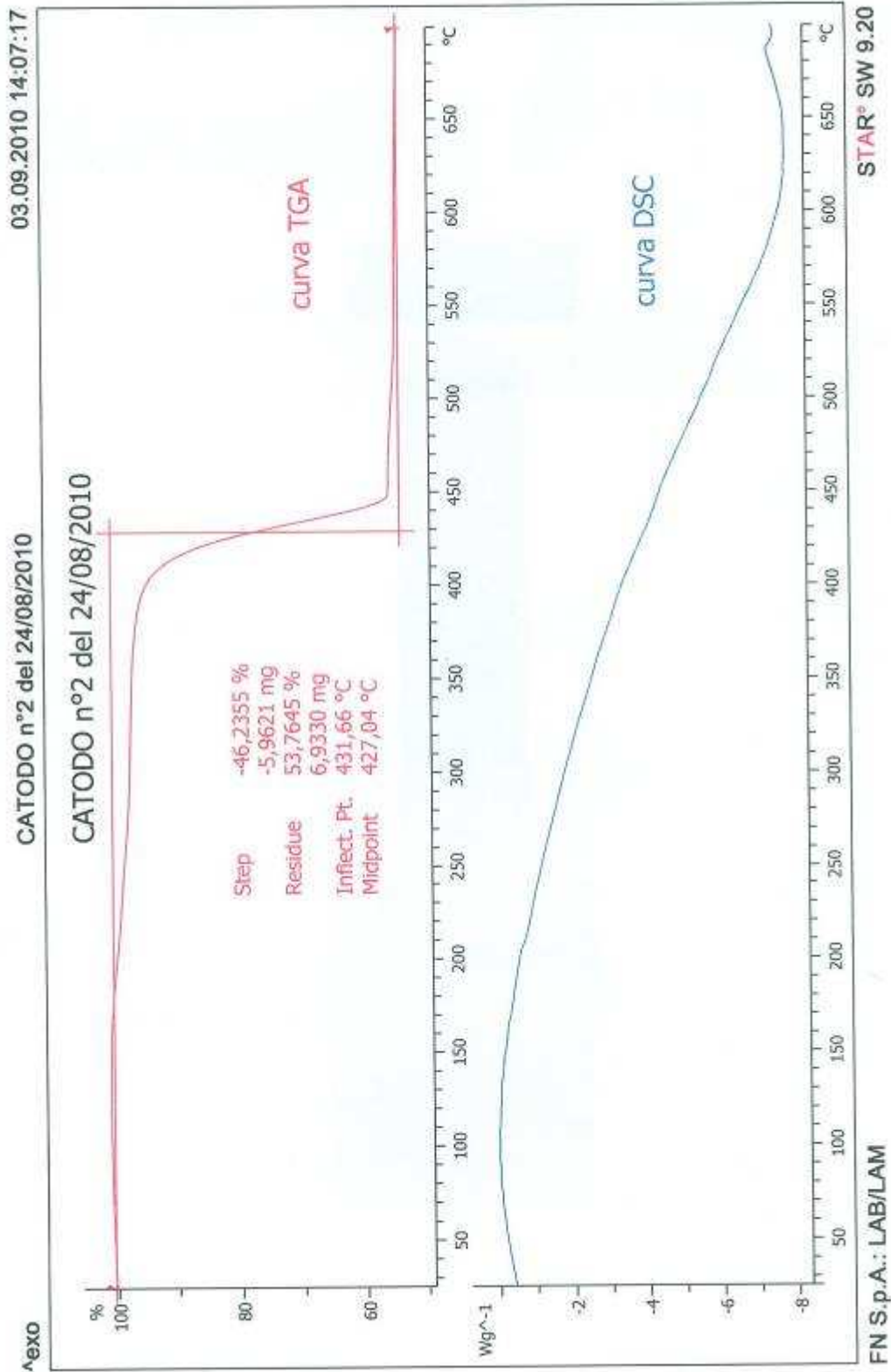


Allegato 5 – TGA/DSC su compound Ni 5 per catodo





Allegato 5 – TGA/DSC su campione catodo verde





**FN S.p.A.**  
NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R322**

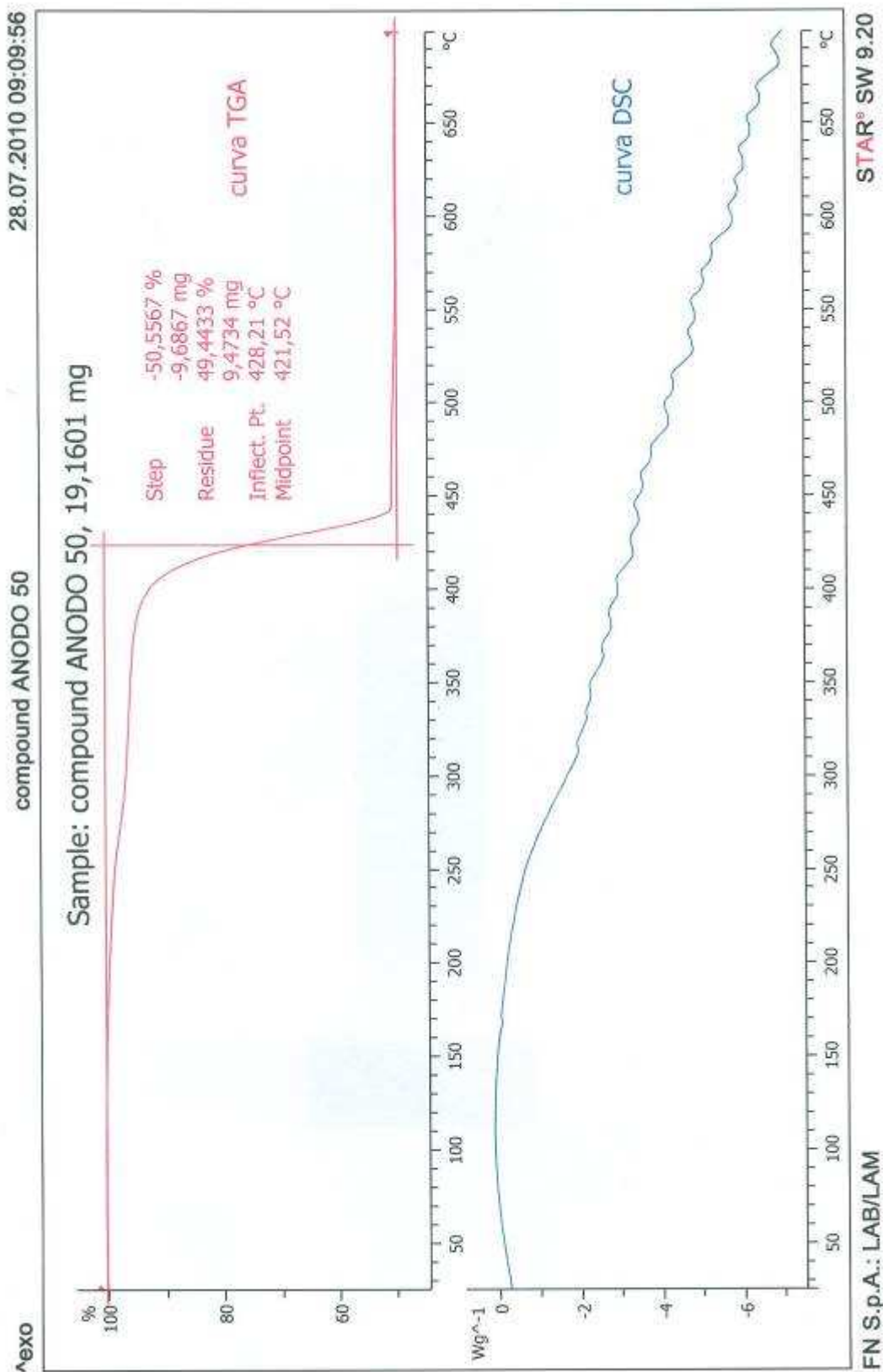
Rev. 0

**ALLEGATI**

## **ALLEGATO 6**

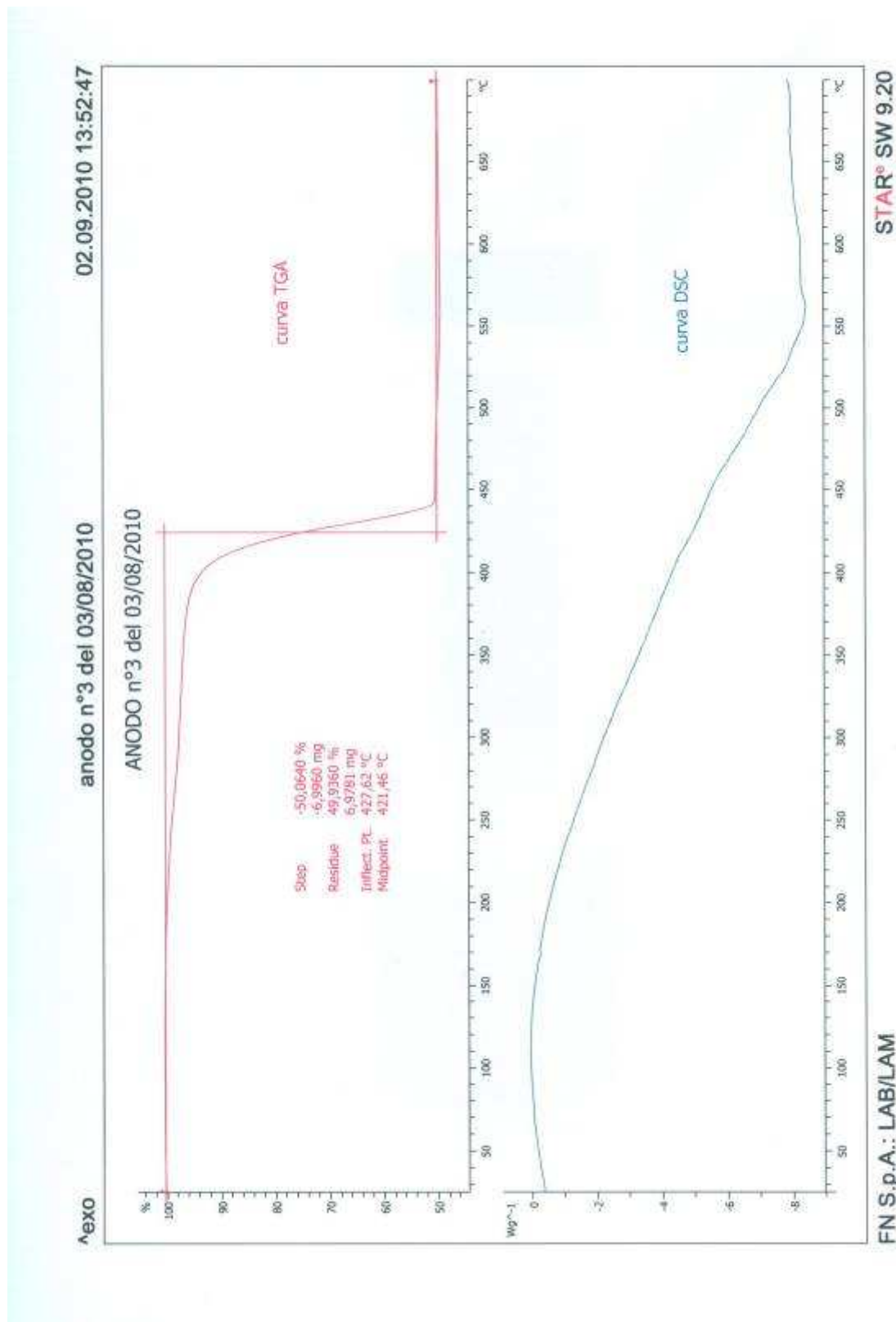


Allegato 6 – TGA/DSC su compound anodo A50





**Allegato 6 – TGA/DSC su campione anodo verde**





**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATI**

## **ALLEGATO 7**



**Allegato 7 – Analisi EDAX per dispersione Cr su anodo verde**

Project: RA3247  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

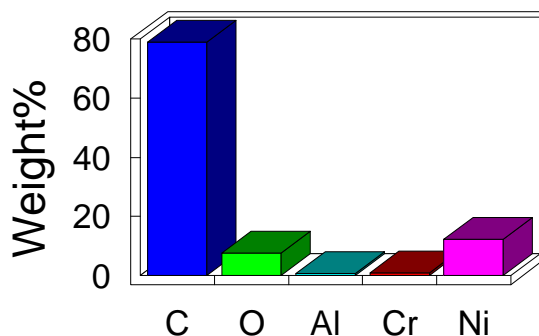
Sample: ANODO 3  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 4-Aug-2010 03:27 PM  
 Livetime (s) : 50.16  
 Real time (s) : 54.87  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 500 X  
 Accelerating voltage (kV) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

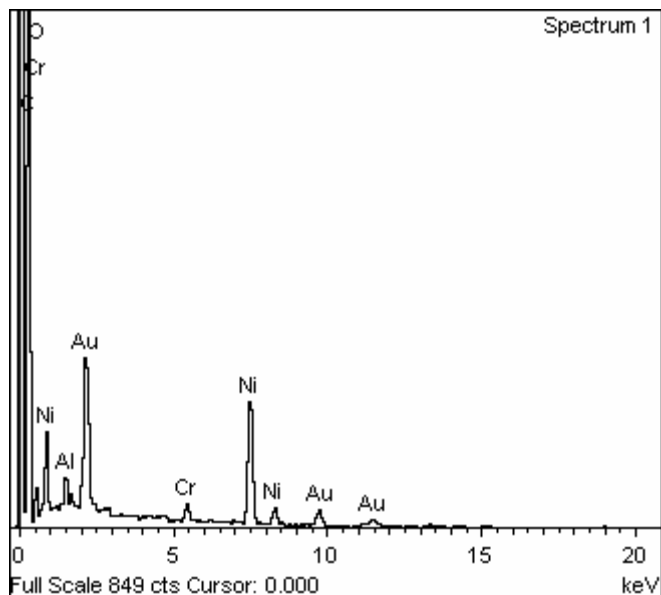


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 5

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	79.04	90.22
O K	7.57	6.49
Al K	0.52	0.26
Cr K	0.73	0.19
Ni K	12.14	2.84
Totals	100.00	





**Allegato 7 – Analisi EDAX per dispersione Cr su anodo verde**

Project: RA3247  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 3

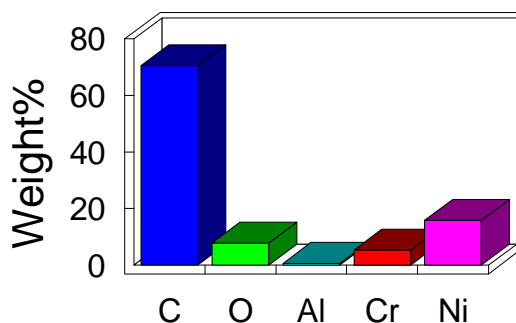
Sample: ANODO 3  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 4-Aug-2010 04:05 PM  
 Livetime (s) : 50.06  
 Real time (s) : 55.04  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW

Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0

Magnification : 20000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

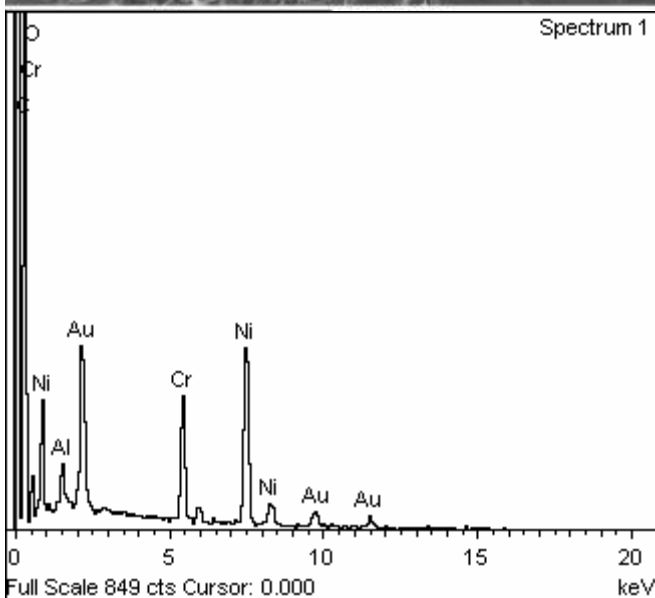
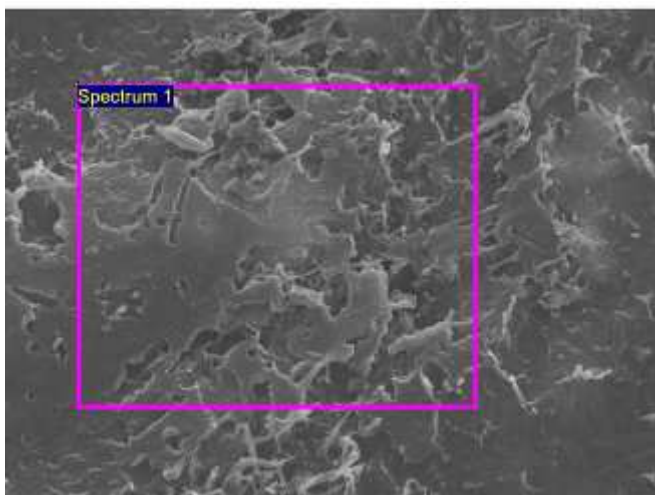


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 5

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	70.51	86.94
O K	7.87	7.28
Al K	0.52	0.29
Cr K	5.23	1.49
Ni K	15.88	4.01
Totals	100.00	







**FN S.p.A.**

**NUOVE TECNOLOGIE  
E SERVIZI AVANZATI**

**SIGLA DI IDENTIFICAZIONE**

**LAM 120430 R322**

Rev. 0

**ALLEGATI**

## **ALLEGATO 8**



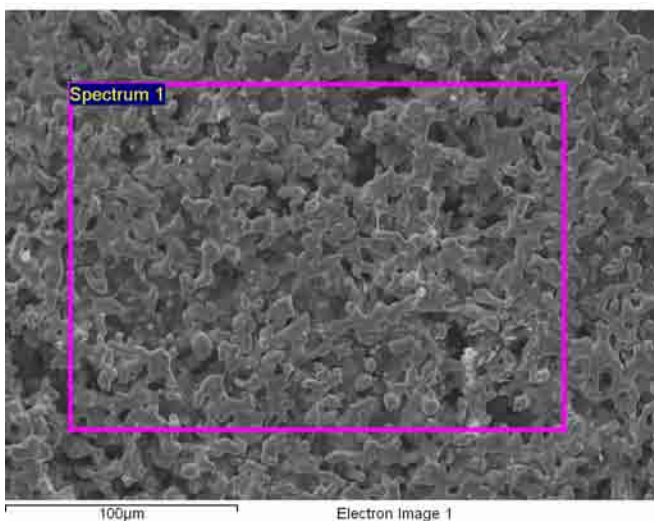
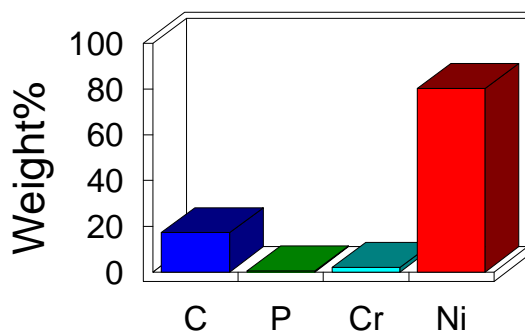
**Allegato 8 – Analisi EDAX per dispersione Cr su campioni sinterizzati**

Project: RA3247  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 2

Sample: ANODO SINT  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 4-Aug-2010 04:27 PM  
 Livetime (s) : 49.92  
 Real time (s) : 55.65  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 1000 X  
 Accelerating voltage (kV) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

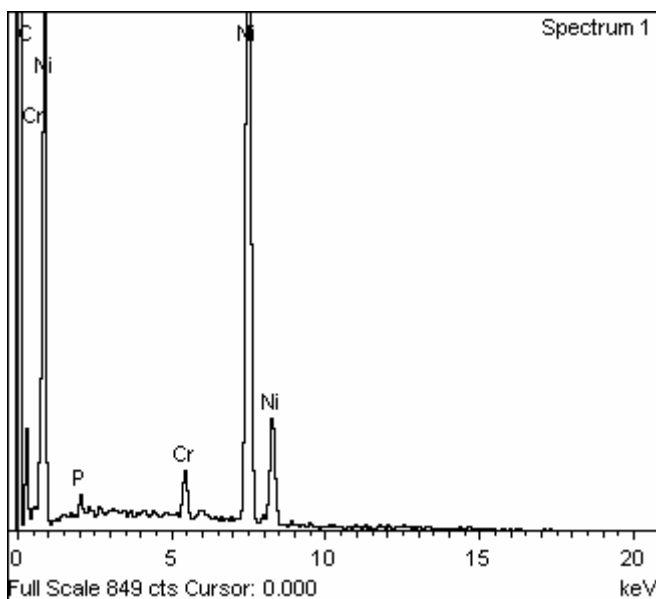


Spectrum processing :  
 Peak possibly omitted : 8.870 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	17.16	50.10
P K	0.50	0.56
Cr K	2.06	1.39
Ni K	80.28	47.95
Totals	100.00	





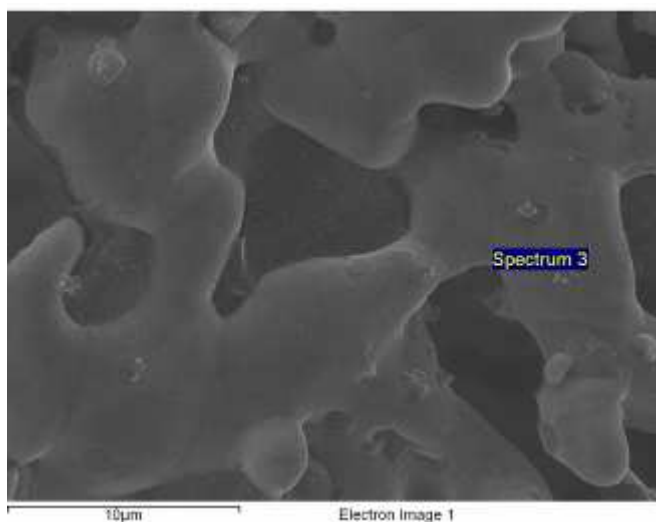
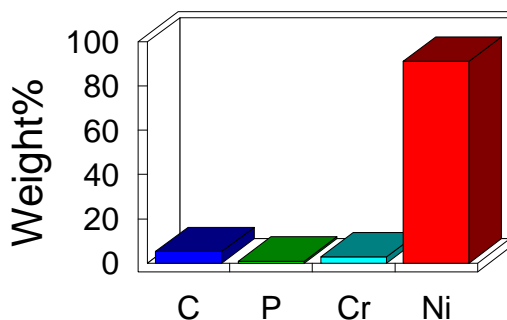
**Allegato 8 - Analisi EDAX per dispersione Cr su campioni sinterizzati**

Project: RA3247  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

Sample: ANODO SINT  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 3  
 Collected : 4-Aug-2010 04:25 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 57.10  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 10000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

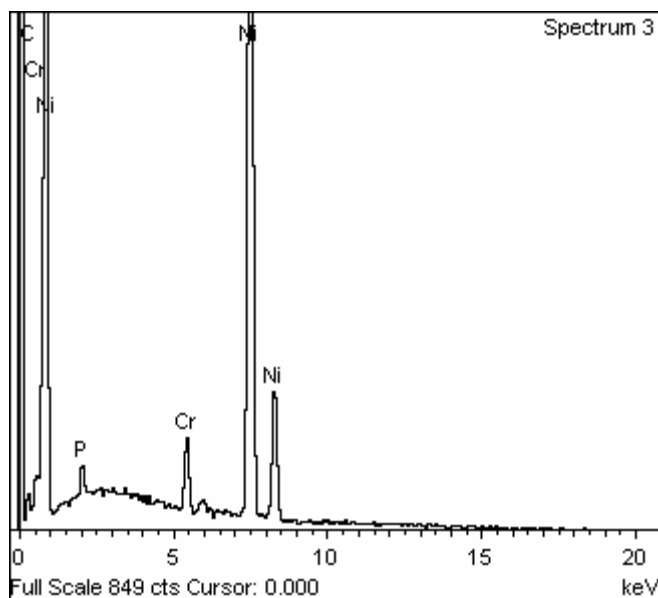


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	5.26	21.15
P K	0.78	1.21
Cr K	2.90	2.69
Ni K	91.07	74.95
Totals	100.00	





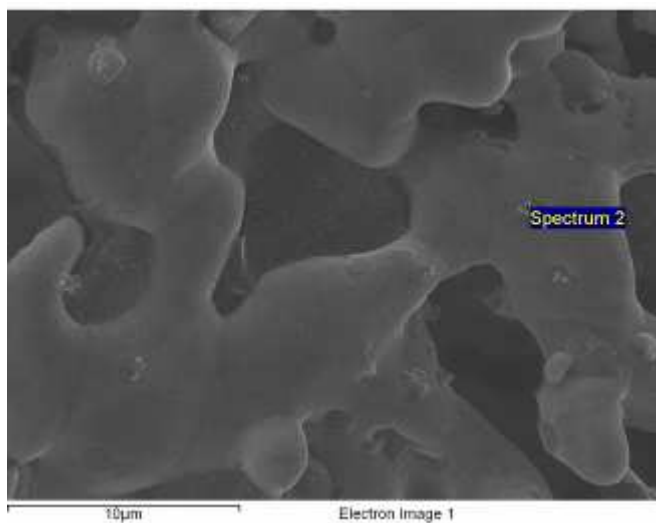
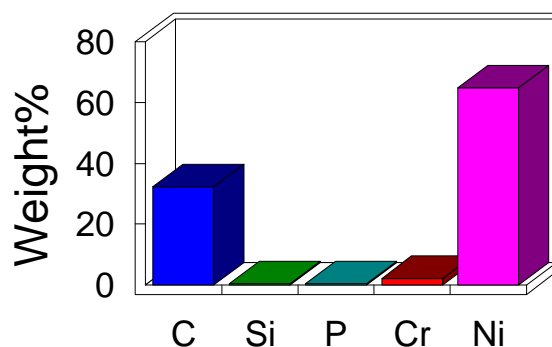
**Allegato 8 - Analisi EDAX per dispersione Cr su campioni sinterizzati**

Project: RA3247  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

Sample: ANODO SINT  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 2  
 Collected : 4-Aug-2010 04:24 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 57.15  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 10000 X  
 Accelerating voltage (kV) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

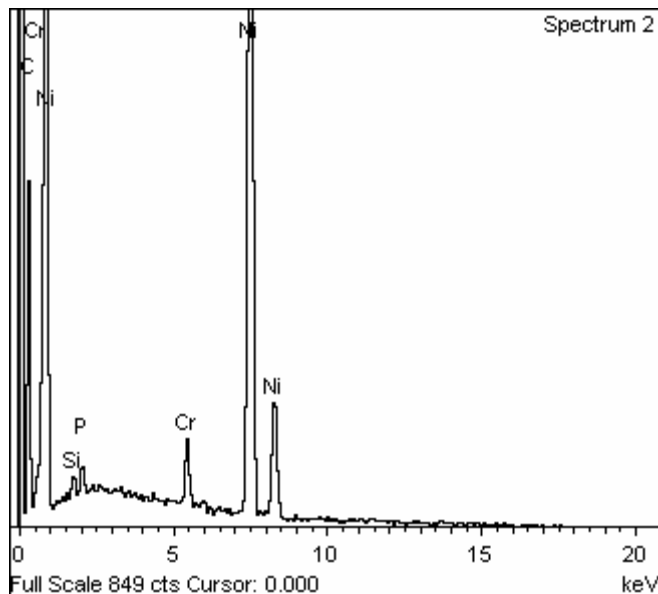


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	32.39	69.76
Si K	0.37	0.34
P K	0.43	0.36
Cr K	1.98	0.99
Ni K	64.84	28.57
Totals	100.00	





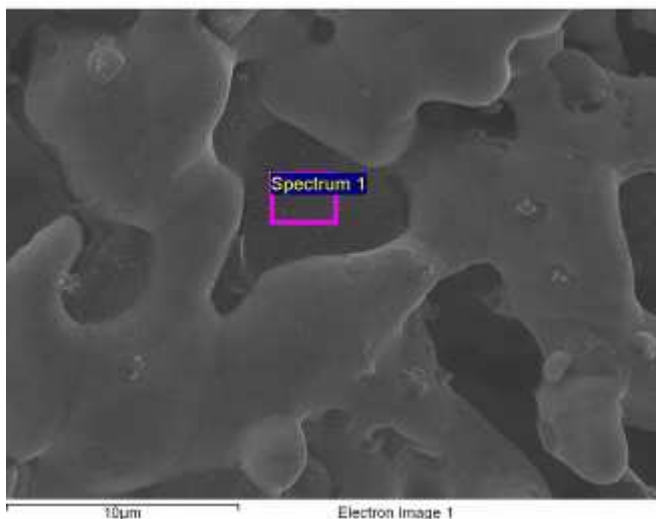
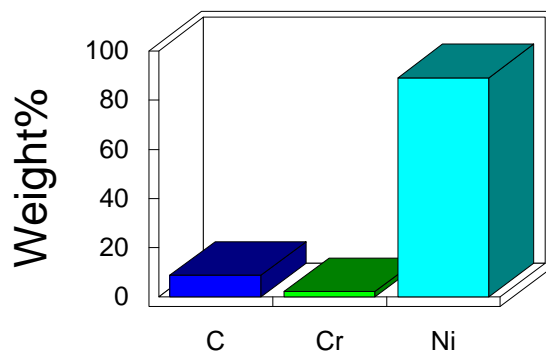
**Allegato 8 - Analisi EDAX per dispersione Cr su campioni sinterizzati**

Project: RA3247  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 1

Sample: ANODO SINT  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 4-Aug-2010 04:23 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 54.57  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 10000 X  
 Accelerating voltage ( kV ) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**

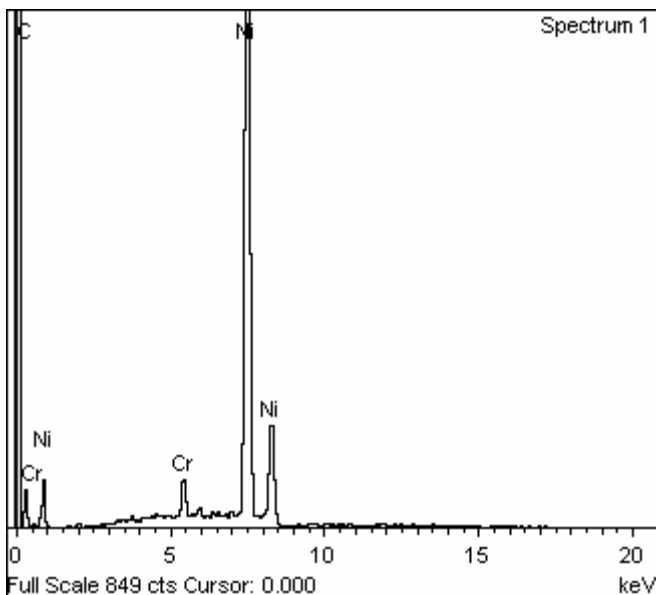


Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	8.83	32.07
Cr K	2.10	1.76
Ni K	89.07	66.17
Totals	100.00	



Full Scale 849 cts Cursor: 0.000 keV



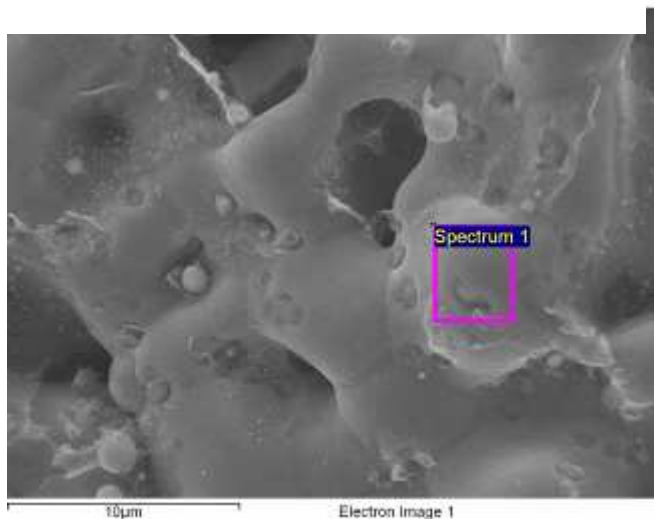
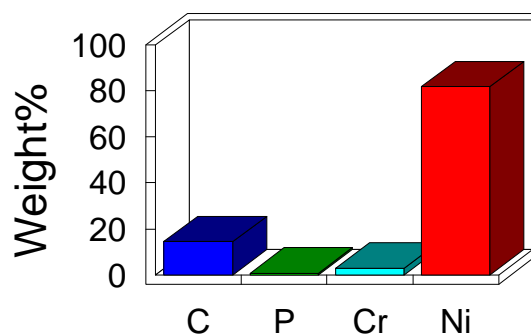
**Allegato 8 - Analisi EDAX per dispersione Cr su campioni sinterizzati**

Project: RA3247  
 Owner: INCA  
 Site: Site of Interest 2

Sample: ANODO SINT 2  
 Type: Default  
 ID:

Label : Spectrum 1  
 Collected : 4-Aug-2010 04:49 PM  
 Livetime (s) : 50.00  
 Real time (s) : 57.88  
 Detector : Silicon  
 Window : SATW  
  
 Tilt (deg) : 0.0  
 Elevation (deg) : 35.0  
 Azimuth (deg) : 0.0  
  
 Magnification : 10000 X  
 Accelerating voltage (kV) : 20.00  
 Process time : 5

**Quantitative results**



Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 P GaP 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	14.49	44.99
P K	0.79	0.95
Cr K	2.92	2.09
Ni K	81.80	51.96
Totals	100.00	

