

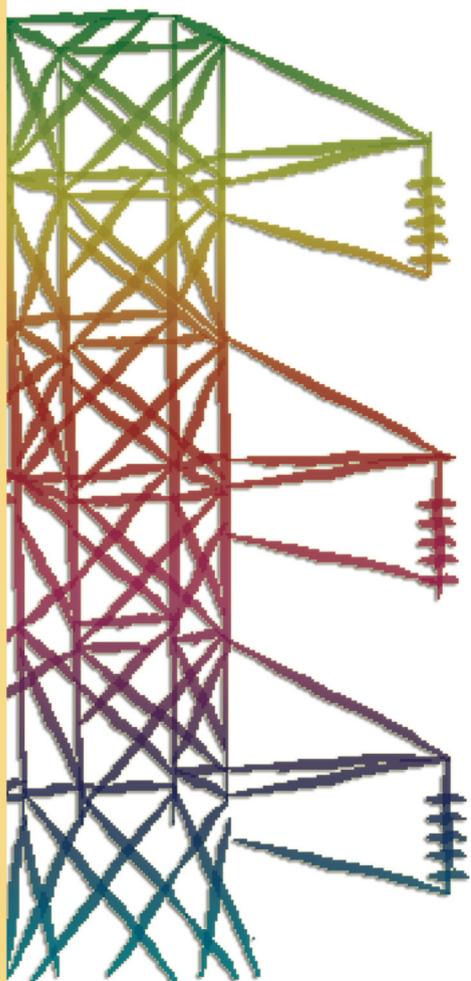
## **RICERCA SISTEMA ELETTRICO**

---

**Studio dei meccanismi di avvelenamento della cella da parte delle impurezze a base di zolfo. Studio e messa a punto di nuovi componenti di cella più tolleranti allo zolfo.**

**Caratterizzazione mediante analisi termica degli elementi per MCFC prodotti da FN**

**E. Simonetti, M. Carewska, R. Lo Presti, C. Paoletti, S. Mc Phail, F. Zaza**





Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Studio dei meccanismi di avvelenamento della cella da parte delle impurezze a base di zolfo. Studio e messa a punto di nuovi componenti di cella più tolleranti allo zolfo.

Caratterizzazione mediante analisi termica degli elementi per MCFC prodotti da FN

*E. Simonetti, M. Carewska, R. Lo Presti, C. Paoletti, S. Mc Phail, F. Zaza*

STUDIO DEI MECCANISMI DI AVVELENAMENTO DELLA CELLA DA PARTE DELLE IMPUREZZE A  
BASE DI ZOLFO. STUDIO E MESSA A PUNTO DI NUOVI COMPONENTI DI CELLA PIÙ  
TOLLERANTI ALLO ZOLFO  
CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE ANALISI TERMICA DEGLI ELEMENTI PER MCFC PRODOTTI DA  
FN

E. Simonetti, M. Carewska, R. Lo Presti, C. Paoletti, S. Mc Phail, F. Zaza (ENEA)

Giugno 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

Gli studi e le ricerche descritti in questo documento si riferiscono al primo anno di attività

## INDICE

### Obiettivo I :

- Studio dei meccanismi di avvelenamento della cella da parte delle impurezze a base di zolfo, la loro velocità e la loro reversibilità, attraverso prove in monocella con gas simulante quello prodotto da digestione anaerobica;
- Studio e messa a punto di nuovi componenti di cella più tolleranti allo zolfo, introducendo, soprattutto lato anodo, degli elementi capaci di fissare lo zolfo senza compromettere le prestazioni di cella.

1. INTRODUZIONE.....	pag. 4
2. MCFC ALIMENTATE DA BIOGAS.....	pag. 4
2.1.Elettrolita.....	pag. 5
2.2.Anodo.....	pag. 6
2.3.Catodo.....	pag. 7
3. ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....	pag. 7
3.1 Condizioni sperimentali.....	pag. 7
3.2 Tecniche di caratterizzazione.....	pag. 8
4. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	pag. 8
5. ANODI ALTERNATIVI.....	pag.16
6. CONCLUSIONI.....	pag.16
7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	pag.17

### Obiettivo II:

- Caratterizzazione chimico fisica ed elettrochimica di matrici per MCFC prodotte da Fabbricazioni Nucleari (FN) con la tecnologia di formatura in plastico.

1. INTRODUZIONE.....	pag.18
2. CARATTERIZZAZIONI CHIMICO-FISICHE.....	pag.18
2.1 Caratterizzazioni della prima serie delle matrici in plastico.....	pag.18
2.1.1 Confronto tra le matrici in plastico e quelle tradizionali mediante l'analisi termica (TGA/DTA) in salita di temperatura.....	pag.18
2.1.2. Prove di debinding .....	pag.20
2.2 Caratterizzazioni della seconda serie delle matrici in plastico.....	pag.21
3. CONCLUSIONI PER LE CARATTERIZZAZIONI CHIMICO-FISICHE.....	pag.23
4. PROVE IN CELLA CON ELETTRODI DI SUPERFICIE 3CM <sup>2</sup> .....	pag.22
4.1 Parte sperimentale.....	pag.23
4.2 Start up.....	pag.24
4.3 Carico meccanico.....	pag.24
4.4 Resistenza di cella.....	pag.25
4.5 Curve di polarizzazione.....	pag.25
4.6 Prestazioni nel tempo.....	pag.26
4.7 Misure di spettroscopia di impedenza.....	pag.27
5. CONCLUSIONI PER LE PROVE IN CELLA.....	pag.28

## Obiettivo I :

- **Studio dei meccanismi di avvelenamento della cella da parte delle impurezze a base di zolfo, la loro velocità e la loro reversibilità, attraverso prove in monocella con gas simulante quello prodotto da digestione anaerobica;**
- **Studio e messa a punto di nuovi componenti di cella più tolleranti allo zolfo, introducendo, soprattutto lato anodo, degli elementi capaci di fissare lo zolfo senza compromettere le prestazioni di cella.**

### 1. INTRODUZIONE

La biomassa è la fonte energetica rinnovabile con la maggior probabilità di penetrazione nel mercato energetico grazie ai suoi positivi risvolti ambientali e socio-economici: il ciclo di vita della biomassa per la produzione di energia è CO<sub>2</sub> neutro, le coltivazioni energetiche promuovono un utilizzo alternativo e produttivo delle zone rurali creando opportunità economiche, la produzione di bioenergia contribuisce alla indipendenza energetica locale.

Differenti tecnologie sono attualmente disponibili per la produzione di energia da biomassa, ma un ruolo chiave è giocato dalle celle a combustibile che presentano sia un basso impatto ambientale sia un'elevata efficienza.

Le celle a combustibile ad alta temperatura, come le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), sono particolarmente adatte alla produzione di bioenergia perché possono essere alimentate direttamente con biogas: il metano, infatti, può essere trasformato in idrogeno mediante un reforming interno, l'anidride carbonica è un diluente non dannoso ed infine il monossido di carbonio non solo non è un veleno per l'anodo ma è anche esso stesso un combustibile.

L'uso del biogas come combustibile per le MCFC presenta, tuttavia, diversi problemi ancora irrisolti, tra cui l'avvelenamento dell'anodo da parte dei sottoprodotti dei processi chimici di produzione. Il composto chimico con maggiori effetti negativi sulle prestazioni di cella è l'acido solfidrico. Esso reagisce con il nichel, principale costituente dell'anodo, formando solfuri e bloccando i siti catalitici per le reazioni elettrodiche.

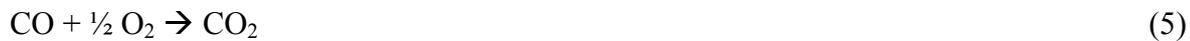
Si è reso quindi necessario studiare gli effetti dell'acido solfidrico sulle prestazioni delle MCFC per definire il meccanismo di avvelenamento dell'anodo convenzionale a base di nichel e formulare criteri di selezione di materiali anodici alternativi resistenti allo zolfo.

### 2. MCFC ALIMENTATE DA BIOGAS

Le celle a carbonati fusi sono costituite da un anodo poroso a base di nichel, da un catodo poroso a base di ossido di nichel e un elettrolita a base di carbonati fusi in una matrice porosa di alluminato di litio. Nel comparto catodico l'ossigeno e l'anidride carbonica reagiscono per formare gli ioni carbonato, che migrano attraverso l'elettrolita verso l'anodo, dove reagiscono sia con l'idrogeno, formando acqua e anidride carbonica, sia con l'eventuale monossido di carbonio, formando anidride carbonica. Le semireazioni elettrodiche sono le seguenti:



Le corrispondenti reazioni totali di cella sono:



Le celle a combustibile a carbonati fusi con reforming interno possono essere alimentate direttamente con gas ricchi di idrocarburi leggeri come il biogas, il cui componente principale è il metano. In realtà, il biogas varia considerevolmente a secondo della composizione della biomassa, delle condizioni operative (specie di batteri, temperatura, acidità) e del tipo di digestore (covered lagoon, complete mix and plug-flow digester), ma la sua composizione media è CH<sub>4</sub> (55-60%), CO<sub>2</sub> (30-45%), N<sub>2</sub> (1-5%), H<sub>2</sub> (1-5%), H<sub>2</sub>S (80-4000ppm).

Il biogas è utilizzabile come combustibile per le MCFC perché il metano è convertito in idrogeno mediante la reazione di steam reforming interno



che avviene contemporaneamente alla reazione di ossidazione elettrochimica dell'idrogeno nel comparto anodico, reazione (2). Il monossido di carbonio derivante dallo steam reforming, reazione (6), agisce sia come rifornimento di idrogeno attraverso la reazione di water-gas shift



sia come combustibile attraverso la ossidazione anodica a anidride carbonica, reazione (3). Inoltre, l'anidride carbonica partecipa alla reazione di dissociazione dello ione carbonato prevenendo la perdita di elettrolita per evaporazione



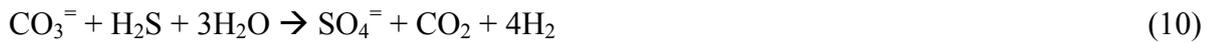
Infine, l'azoto è un componente inerte che agisce come diluente.

Tuttavia nel biogas è presente, anche se in piccole quantità, l'acido solfidrico, che degrada tutti i componenti di cella mediante reazioni sia chimiche sia elettrochimiche.

Nel biogas, in realtà, sono presenti oltre all'acido solfidrico veleni di altra natura chimica, ma l'acido solfidrico è il composto dello zolfo predominante dopo il reforming perché termodinamicamente più stabile ed è il veleno più nocivo perché avvelena la cella anche a basse concentrazioni [3-6].

## 2.1.Elettrolita

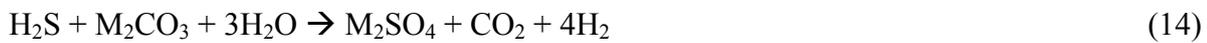
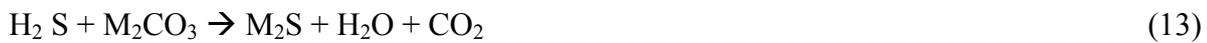
L'acido solfidrico reagisce chimicamente con i carbonati formando sia solfuri sia solfati e riducendo la quantità dei portatori di carica elettrochimicamente attivi. In questo modo le prestazioni di cella diminuiscono anche se la conducibilità ionica dell'elettrolita non varia sensibilmente perché gli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



L'acido solfidrico può reagire con i carbonati anche elettrochimicamente:



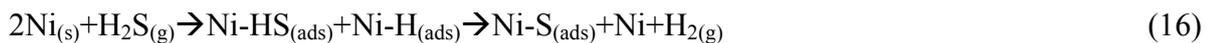
Quando le reazioni anodiche sopra descritte avvengono al posto dell'ossidazione dell'idrogeno, le reazioni totali di cella sono le seguenti:



I potenziali standard di cella sono rispettivamente 0.986 V e 1.037 V.

## 2.2. Anodo

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



Inoltre in celle elettrochimiche l'acido solfidrico può reagire elettrochimicamente con l'anodo a base di nichel e formare solfuri di nichel dall'ossidazione degli ioni solfuro disciolti nella soluzione elettrolitica.



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

Il meccanismo di reazione dipende da vari fattori come la densità di corrente applicata, la composizione del gas anodico introdotto, la temperatura e la pressione d'esercizio.

Le reazioni chimiche che generano solfuri di nichel sono termodinamicamente proibite a basse concentrazioni di acido solfidrico e nelle condizioni di esercizio delle celle a carbonati fusi. Viceversa, l'adsorbimento, sia fisico sia chimico, dell'acido solfidrico sulla superficie dell'anodo a base di nichel sono termodinamicamente permesse a basse concentrazioni a causa dell'elevata area superficiale per unità di volume dell'anodo poroso nanostrutturato e a causa delle leggi quantomeccaniche che regolano i processi a livello nanometrico.

L'avvelenamento per via elettrochimica avviene quando il potenziale anodico raggiunge il valore del potenziale di formazione dei solfuri di nichel: il potenziale standard elettrodico per la semireazione di formazione di NiS è -0.756V e quello per la formazione di Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> è -0.829 V [3]. Se la cella è nelle condizioni di circuito aperto, il potenziale anodico è più negativo del potenziale di formazione di NiS e Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>; ma sottoponendo la cella a carico elettrico, il potenziale anodico aumenta per effetto della sovratensione anodica. In particolare, il potenziale anodico aumenta all'aumentare della densità di corrente applicata e quando raggiunge il valore necessario per la formazione elettrochimica dei solfuri di nichel, le prestazioni di cella decadono.

### **2.3.Catodo**

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

## **3. ATTIVITÀ SPERIMENTALE**

### **3.1 Condizioni sperimentali**

La cella a combustibile a carbonati fusi utilizzata per studiare l'avvelenamento da acido solfidrico è stata assemblata con un catodo poroso a base di ossido di nichel litiato, un anodo poroso a base di nichel-cromo e un tile costituito da una matrice porosa in alluminato di litio contenente una soluzione binaria di sali carbonato a composizione eutettica (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=62:38mol%). L'area geometrica della superficie degli elettrodi è stata calcolata essere 55cm<sup>2</sup>. Le condizioni sperimentali sono state le seguenti: temperatura 650°C; pressione 1 atmosfera; composizione del gas catodico in ingresso O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=14.41:54.22:31.37vol%; composizione del gas anodico in ingresso H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>=47.6:47.6:4.8vo%, 40.5:54.7:4.8vol% e 33.3:61.9:4.8vol%. Sono stati utilizzati gas anodici sia secchi sia umidi. Facendo gorgogliare il gas anodico in un umidificatore scaldato a diverse temperature (65°C e 75°C) sono stati ottenuti gas anodici umidi contenenti diverse quantità di vapor acqueo. Varie quantità di acido solfidrico (2ppm, 26ppm e 95ppm) sono state introdotte nel gas anodico, sostituendo parte del flusso di azoto puro con il flusso di una opportuna miscela binaria certificata costituita da azoto e acido solfidrico.

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

### 3.2 Tecniche di caratterizzazione

Le prestazioni della cella sono state controllate utilizzando lo strumento Agilent N3300 ed effettuando misure in galvanostatica, dalle quali si ottengono le curve di polarizzazione, e misure con il metodo dell'interruzione di corrente, dal quale si ottiene il valore della resistenza interna della cella. Un programma LabView, elaborato nei laboratori ENEA, è stato usato per la gestione dello strumento e l'acquisizione dei dati.

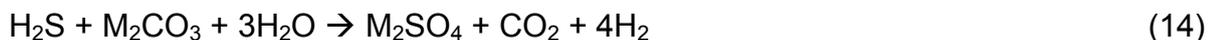
Le misure in galvanostatica sono state eseguite applicando una corrente continua costante e registrando il potenziale di cella finché quest'ultimo non raggiungeva un valore stabile. Da tali misure è stato possibile ricavare le curve di polarizzazione riportando in grafico il potenziale di cella alle condizioni stazionarie in funzione la corrente applicata.

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

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

## 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

Le curve di polarizzazione di celle alimentate con gas anodico contenente differenti quantità di acido solfidrico sono mostrate in Figura 1. Il valore del potenziale di cella a circuito aperto (OCV) dipende dalla concentrazione di H<sub>2</sub>S a causa di reazioni elettrochimiche parassite che competono con l'ossidazione dell'idrogeno. Esse generano, infatti, un potenziale di cella misto a causa delle reazioni totali di cella (4), (5), (13) e (14) [7].



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

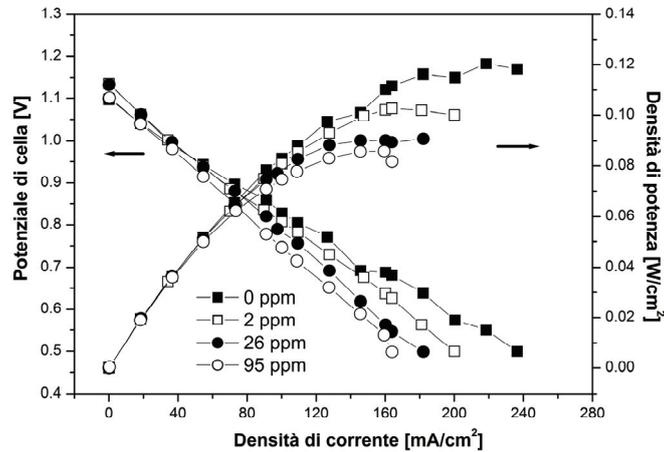


Fig.1- Curve di polarizzazione per celle alimentate con gas anodici contenenti diverse quantità di  $H_2S$ : 0, 2, 26 e 95 ppm.

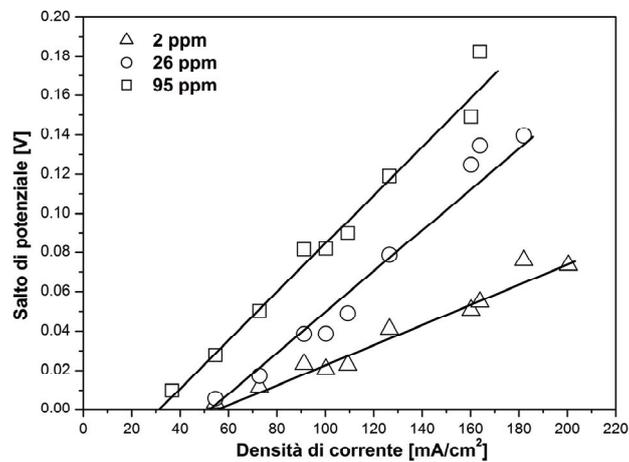


Fig.2- Salto di potenziale in funzione della densità di corrente per celle alimentate con gas anodici contenenti differenti quantità di  $H_2S$ : 2, 26, 95 ppm.

Viceversa, l'effetto dell'acido solfidrico è evidente quando la densità di corrente è elevata, perché le reazioni elettrochimiche formano solfuri di nichel che bloccano i siti elettrocatalitici dell'anodo.

Il meccanismo elettrochimico per l'avvelenamento da zolfo è maggiormente evidente in Figura 2, dove viene riportato il decremento del potenziale di cella per effetto dell'avvelenamento ("salto di potenziale") in funzione della densità di corrente. Il salto di potenziale aumenta repentinamente a partire da  $30 \text{ mA/cm}^2$  quando  $H_2S$  è 95ppm e a partire da  $50 \text{ mA/cm}^2$  quando  $H_2S$  è 2ppm o 26ppm. Il valore della densità di corrente oltre il quale avviene l'avvelenamento elettrochimico dipende dalla concentrazione di acido solfidrico perché maggiore è la concentrazione di acido solfidrico nel gas, maggiore sarà la concentrazione di ioni solfuro disciolti nell'elettrolita e, quindi, per l'equazione di Nernst, maggiore sarà il potenziale di scarica dello ione solfuro, reazione (18).

Il salto di potenziale aumenta con la densità di corrente perché l'avvelenamento da zolfo avviene mediante un meccanismo elettrochimico.

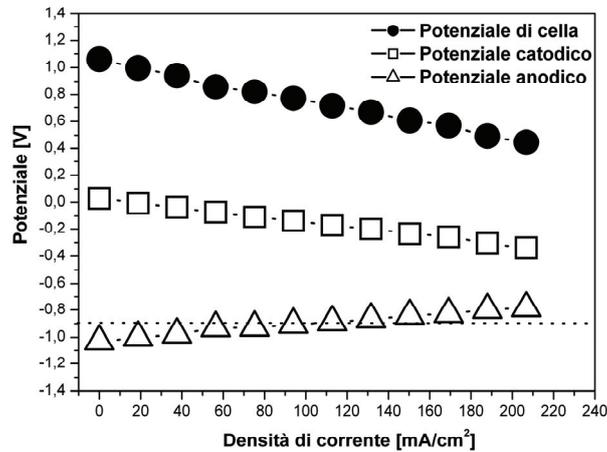


Fig.3 - Andamento del potenziale di cella e dei potenziali elettrodi in funzione della densità di corrente per una cella alimentata con un gas anodico non inquinato con  $H_2S$ .

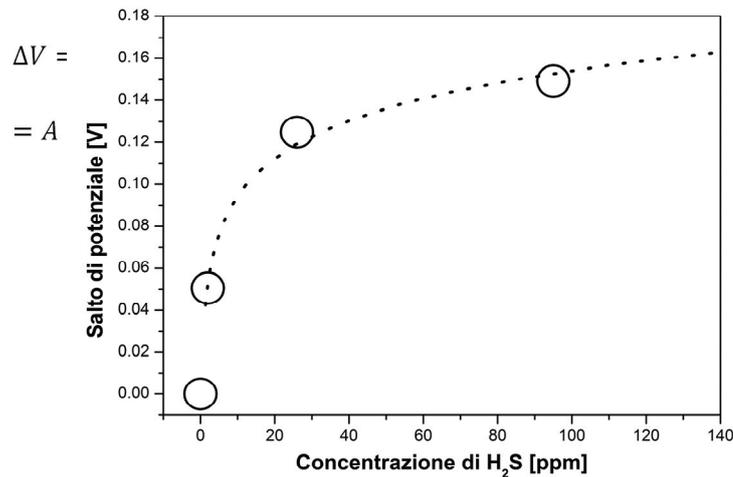


Fig.4 - Salto di potenziale in funzione della concentrazione di  $H_2S$  per celle che erogano  $160mA/cm^2$ .

Inoltre poiché la dipendenza tra salto di potenziale e densità di corrente è lineare, Figura 2, è possibile la formulazione della seguente relazione:

$$\begin{aligned} \Delta V &= A \cdot \theta = A \cdot \frac{S_c}{S_T} = A \cdot \frac{S_c^{sp}}{S_T} \cdot n_{H_2S} = A \cdot \frac{S_c^{sp}}{S_T} \cdot \frac{n_e^{H_2S}}{2} = \\ &= A \cdot \frac{S_c^{sp}}{S_T} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{i^{H_2S} \cdot t}{F} = \frac{A \cdot S_c^{sp} \cdot t}{2 \cdot F} \cdot i^{H_2S} = \frac{A \cdot S_c^{sp} \cdot t}{2 \cdot F} \cdot (i - i^{H_2}) \end{aligned} \quad (19)$$

dove  $A$  e  $F$  sono rispettivamente una costante di proporzionalità e la costante di Faraday;  $\Delta V$  è il salto di potenziale;  $\theta$  è la frazione di area superficiale coperta dai solfuri;  $S_T$ ,  $S_c$  e  $S_c^{sp}$  sono rispettivamente l'area superficiale anodica totale, l'area superficiale anodica ricoperta e l'area superficiale anodica coperta da una mole di  $H_2S$ ;  $n^{H_2S}$  e  $n_e^{H_2S}$  sono rispettivamente il numero totale delle moli di  $S^{=}$  reagito elettrochimicamente e il numero delle moli di elettroni generate dalla

reazione (18);  $t$  è il tempo di avvelenamento sotto carico elettrico,  $I^{H_2S}$  è la corrente generata dalla scarica di  $H_2S$ ,  $i$ ,  $i^{H_2S}$  e  $i^{H_2}$  sono rispettivamente la densità di corrente misurata, la densità di corrente generata dalla scarica di  $S^{=}$  e la densità di corrente generata dalla scarica di  $H_2$ .

In Figura 3 sono mostrati il potenziale anodico e catodico in funzione della corrente applicata. Ad elevati valori di corrente il potenziale anodico raggiunge il valore teorico calcolato per la deposizione di  $Ni_3S_2$  (-0.83 V vs  $E_{CO_2/O_2}$ ).

In Figura 1 si può, inoltre, osservare che le prestazioni di cella diminuiscono all'aumentare della concentrazione dell'acido solfidrico. Riportando in grafico il salto di potenziale a  $100 \text{ mA/cm}^2$  in funzione della concentrazione di  $H_2S$ , Figura 4, si nota come il salto di potenziale diminuisce progressivamente fino al raggiungimento di un valore limite dovuto alla saturazione dell'anodo. Il valore limite del salto di potenziale corrisponde alla costante di proporzionalità,  $A$ , della relazione proposta tra salto di potenziale e densità di corrente, equazione (19).

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

$$V = E - \eta_{\Omega} - \eta_p \quad (20)$$

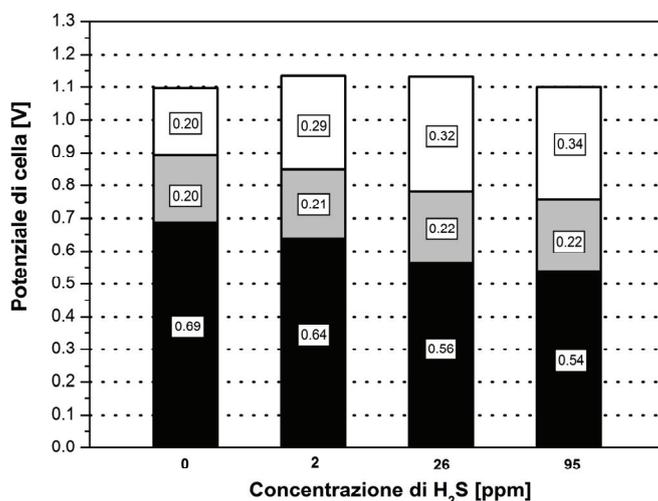


Fig.5 - Sovratensioni di celle che erogano  $160 \text{ mA/cm}^2$  con gas anodici contenenti 0, 2, 26 e 95 ppm di  $H_2S$ .

dove  $V$  è il potenziale di cella misurato,  $E$  è il potenziale di cella a circuito aperto,  $\eta_{\Omega}$  è la perdita ohmica e  $\eta_p$  è la perdita di polarizzazione. In base a tale equazione sono stati calcolati i valori delle diverse sovratensioni. In Figura 5 sono rappresentati graficamente i contributi delle sovratensioni al potenziale di cella, quando viene applicata una corrente di  $160 \text{ mA/cm}^2$ . Dal grafico si nota che la perdita ohmica è costante. Ciò sta ad indicare che l'acido solfidrico non influenza la conducibilità ionica dell'elettrolita, anche se nell'elettrolita si rimpiazzano gli ioni carbonato con gli ioni solfuro e solfato, né la conducibilità elettrica dell'anodo, anche se sulla superficie del metallo si formano composti ceramici a base di zolfo. Infatti, riportando in grafico l'evoluzione temporale della resistenza interna, Figura 6, si nota che essa presenta lo stesso valore prima e durante l'avvelenamento.

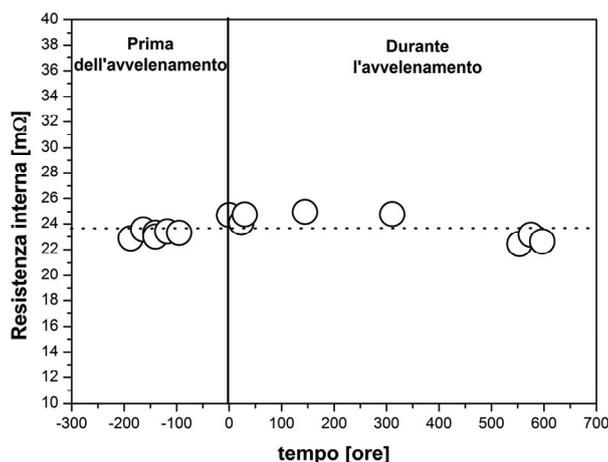


Fig.6 - Evoluzione temporale della resistenza interna misurata prima e durante l'avvelenamento con 95ppm di  $H_2S$ .

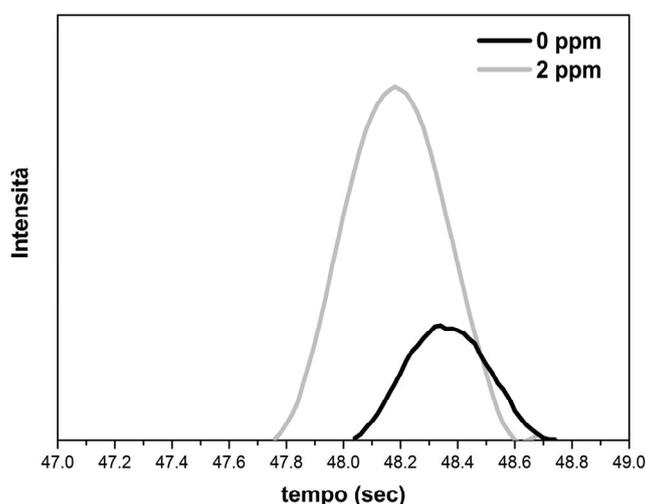


Fig.7 - Cromatogramma del gas anodico in uscita di celle che erogano  $100mA/cm^2$ , alimentate con gas contenenti 0 e 2 ppm di  $H_2S$ : particolare del picco relativo a  $H_2$  residuo.

Inoltre, in Figura 5 è evidente che la sovratensione di polarizzazione aumenta all'aumentare della concentrazione di acido solfidrico perché i solfuri di nichel formati influenzano sia la polarizzazione di attivazione, bloccando i siti elettrocatalitici, sia la polarizzazione di concentrazione, alterando le proprietà strutturali dell'anodo e la sua bagnabilità verso i carbonati.

Figura 7 mostra i cromatogrammi del gas anodico in uscita per una cella polarizzata a  $160 mA/cm^2$  e alimentata prima con un gas anodico pulito e dopo con un gas anodico contenente 2ppm di  $H_2S$ . La quantità di idrogeno residuo presente nel gas anodico in uscita è maggiore quando la cella è alimentata con il gas inquinato perché gli elettroni provengono, oltre dalle reazioni di scarica di  $H_2$ , anche dalle reazioni di scarica di  $S^-$ .

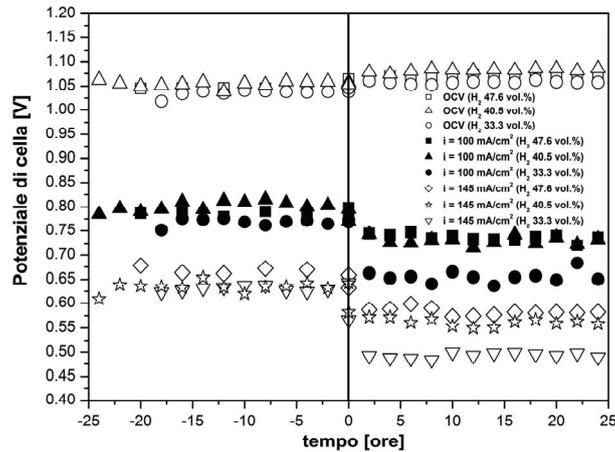


Fig.8 - Evoluzione temporale del potenziale di cella per sistemi alimentati con gas anodici contenenti 95ppm di  $H_2S$  e diverse quantità di  $H_2$ : 33.3, 40.5 e 47.6 %vol.

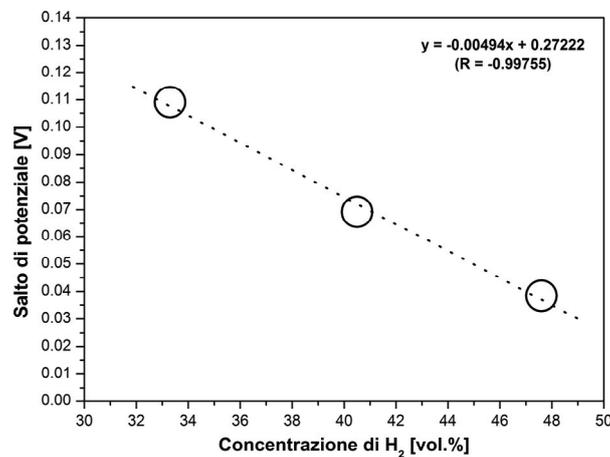


Fig.9 - Salto di potenziale in funzione della concentrazione di  $H_2$  per celle alimentate con gas anodici contenuti 95ppm di  $H_2S$ .

L'effetto dell'idrogeno sulla capacità di avvelenamento dell'acido solfidrico è mostrato in Figura 8 dove è riportato l'evoluzione temporale del potenziale di celle alimentate con diverse quantità di idrogeno ed avvelenate con 95ppm di acido solfidrico. Dal grafico si nota che il salto di potenziale è maggiore quando la quantità di idrogeno è minore. Questa evidenza sperimentale è riconducibile a due cause: l'adsorbimento di  $H_2S$  dipende dal rapporto tra la pressione parziale dell'idrogeno e la pressione parziale dell'acido solfidrico [8]; la deposizione elettrochimica dei solfuri di nichel dipende dalla competizione tra idrogeno presente nel gas anodico e solfuri disciolti nell'elettrolita. Riportando in grafico il salto di potenziale a 100 mA/cm<sup>2</sup> in funzione della concentrazione di idrogeno, Figura 9, si evidenzia una reciproca dipendenza lineare, come aspettato dalla equazione (19), perché la corrente generata dalla scarica di  $H_2$  è direttamente proporzionale alla quantità di  $H_2$  disponibile.

L'effetto dell'acqua sulle capacità rigenerativa delle prestazioni di cella è mostrato in Figura 10 e 11.

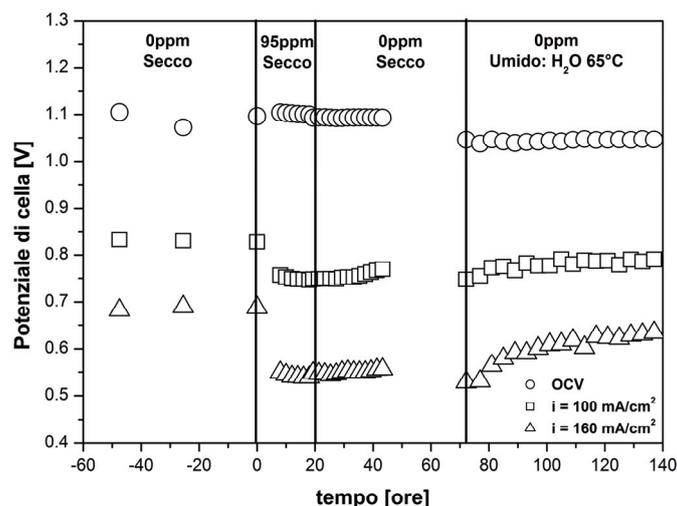


Fig.10 - Evoluzione temporale del potenziale di cella prima, durante e dopo l'avvelenamento con 95ppm di  $H_2S$ . La rigenerazione è stata eseguita prima con un gas pulito secco e successivamente con un gas pulito umido.

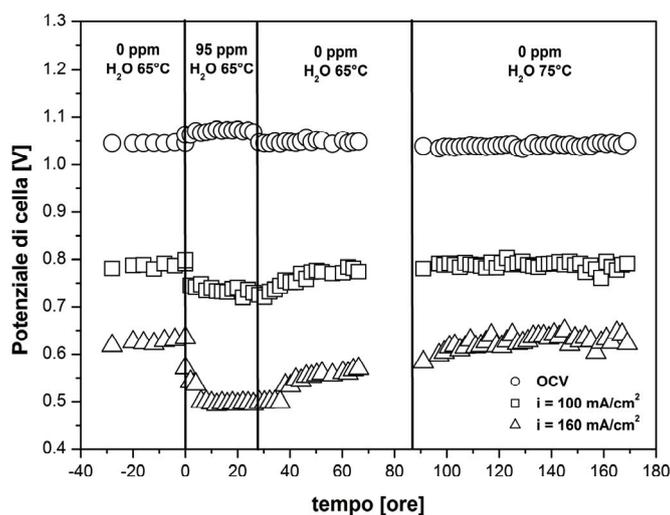


Fig.11 - Evoluzione temporale del potenziale di cella prima, durante e dopo l'avvelenamento con 95ppm di  $H_2S$ . La rigenerazione è stata eseguita con due gas anodici puliti aventi diverso grado di umidità.

In particolare, in Figure 10 è riportata l'evoluzione temporale del salto di potenziale prima, durante e dopo l'avvelenamento con 95ppm di  $H_2S$ . La rigenerazione è stata eseguita prima con un gas pulito secco e dopo con un gas pulito umido.

Con il gas pulito secco, si osserva solo una trascurabile rigenerazione a causa di due reazioni competitive di effetto opposto: la desulfurazione dell'anodo, indotta dall'idrogeno presente nel gas anodico, reazioni (16) e (17) inverse; la sulfurazione dell'anodo indotta dai solfuri ancora disciolti nell'elettrolita, reazione (18).

Viceversa, con il gas pulito umido, le prestazioni di cella sono quasi totalmente rigenerate a causa di due reazioni di effetto sinergico: la desulfurazione dell'anodo indotta dall'idrogeno presente nel

gas anodico, reazioni (16) e (17) inverse; la desulfurazione dell'elettrolita indotta dall'acqua presente nel gas anodico, reazione (9) inversa.

Figura 11 mostra l'evoluzione temporale del potenziale di cella prima, durante e dopo l'avvelenamento con 95ppm di acido solfidrico. La rigenerazione è stata eseguita con due gas puliti umidi con diverse quantità di vapore acqueo. Il diverso grado di umidità è stato ottenuto impostando per l'umidificatore due temperature diverse, 65°C e 75°C. Si osserva che elevate quantità di acqua aiutano la rigenerazione perché è favorita la desulfurazione mediante la reazione (9) inversa.

In realtà, però, la rigenerazione non è mai completa. Gli effetti irreversibili dell'avvelenamento sono dovuti alla formazione di solfuri di nichel termodinamicamente stabili. Figura 12 e 13 mostrano rispettivamente l'analisi ai raggi X e l'analisi al microscopio elettronico di un anodo che ha lavorato in una cella che è stata prima avvelenata con diverse quantità di H<sub>2</sub>S e dopo è stata rigenerata con un gas anodico pulito contenente elevate quantità di acqua.

L'analisi al SEM-EDX mostra la presenza di composti di zolfo sulla superficie anodica e l'analisi XRD mostra che la composizione chimica di tali composti è Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, come aspettato dall'analisi del diagramma di fase del sistema binario nichel-acido solfidrico [9], Figura 14.

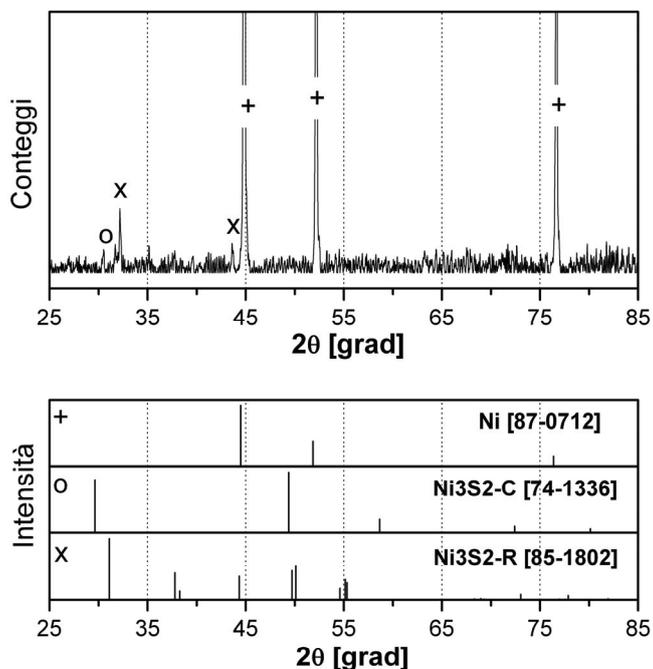


Fig.12 - Diffrazione dei raggi X di un anodo avvelenato con differenti quantità di H<sub>2</sub>S e successivamente rigenerato con un gas anodico pulito umido.

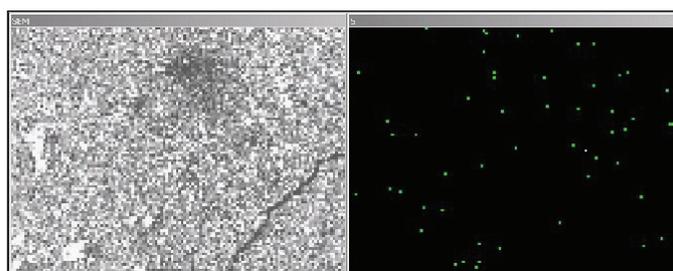


Fig. 13 – Analisi SEM-EDX al microscopio elettronico.

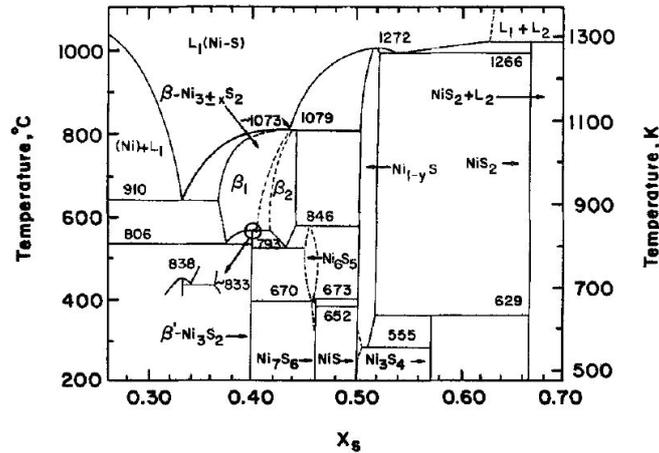
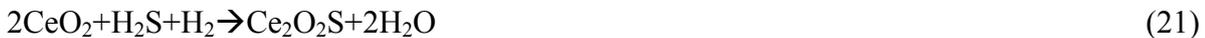


Fig.13 - Diagramma di fase del sistema binario Ni-S [7]

## 5. ANODI ALTERNATIVI

Sono attualmente in fase di studio tre tipologie di materiale anodico resistente all'avvelenamento da acido solfidrico: NiCr ricoperto da  $\text{CeO}_2$ ; NiCr ricoperto da  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ; NiAl. I primi due materiali sono costituiti da un elettrocatalizzatore ricoperto da una trappola per l'acido solfidrico facilmente rigenerabile [1,10]. Il terzo materiale è costituito da un elettrocatalizzatore resistente alla corrosione da acido solfidrico [11].

La ceria presenta caratteristiche redox tali da intrappolare facilmente l'acido solfidrico secondo la reazione



Soluzioni solide ceria-zirconia mostrano, rispetto alla ceria, caratteristiche redox superiori e modulabili variando il rapporto Ce/Zr ed il trattamento termico adottato. Inoltre l'aggiunta di  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{CeO}_2$  aumenta la resistenza al sintering e favorisce la capacità di rigenerazione dell'anodo per l'elevata oxygen storage capacity.

La ricopertura degli anodi a base di NiCr è stata ottenuta con la tecnica Complex Sol-Gel [12] per immersione del substrato in una soluzione di precursori di ceria o ceria-zirconia. Dopo una prima asciugatura l'elettrodo è stato sottoposto a trattamento termico per consentire la formazione degli ossidi.

## 6. CONCLUSIONI

L'acido solfidrico compromette le prestazioni di una cella MCFC perché reagisce sia con l'anodo sia con l'elettrolita. A basse concentrazioni di  $\text{H}_2\text{S}$  solo l'adsorbimento fisico e chimico sulla superficie del nichel mediante le reazioni (15) e (16) e la sostituzione di ioni carbonato con ioni solfuro e solfato mediante le reazioni (9) e (10) avvengono perché la formazione in bulk di solfuri di nichel mediante la reazione (17) è termodinamicamente proibita. Tuttavia quando si applica una corrente alla cella, il potenziale anodico aumenta rendendo possibile l'ossidazione elettrochimica di ioni solfuro a solfuri di nichel, reazione (18). Quindi, la cella sotto carico elettrico è più sensibile all'attacco dell'acido solfidrico. Il grado di avvelenamento dipende dalla corrente applicata, dalla

concentrazione di acido solfidrico e dalla concentrazione di idrogeno. Il grado di rigenerazione delle prestazioni di cella dipende dalla quantità di vapor acqueo nel gas anodico in ingresso. Infine, l'effetto irreversibile dell'avvelenamento è dovuto alla formazione del solfuro  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ .

Dai risultati ottenuti si può affermare che il decremento delle prestazioni di una cella MCFC alimentata con un gas anodico contenente  $\text{H}_2\text{S}$  è causato essenzialmente dalla formazione per via elettrochimica di solfuri di nichel. Quindi, il criterio di selezione di materiali anodici alternativi resistenti all'acido solfidrico deve essere tale da valutare parametri sia chimici sia elettrochimici. Infatti, il materiale anodico deve essere tale che le reazioni chimiche di formazione dei solfuri siano termodinamicamente proibite ( $\Delta G > 0$ ) e che i potenziali di formazione dei solfuri siano tali da non permettere la scarica dello ione solfuro nelle condizioni di esercizio della cella, tipicamente  $150\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Un parametro sperimentale utilizzabile per valutare la tolleranza allo zolfo di un materiale anodico, è la costante di proporzionalità,  $A$ , dell'equazione (19).

## 7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Devianto H., Yoon S.P., Nam S.W., Han J. and Lim T-H., The Effect of Ceria Coating on the  $\text{H}_2\text{S}$  Tolerance of a Molten Carbonate Fuel Cell, *Journal of Power Source*, vol.159, pp.1147-1152, 2006
2. Cheng Z., Zha S. and Liu M., Stability of Materials as Candidates for Sulfur-Resistant Anodes of Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, vol.153, n°7, ppA1302-A1309, 2006
3. Weaver D. and Winnick J., Sulfuration of Molten Carbonate Fuel Cell Anode, *Journal of The Electrochemical Society*, vol.136, n°6, pp.1679-1686, 1989
4. Townley D., Winnick J. and Huang H.S., Mixed Potential Analysis of Sulfuration of Molten Carbonate Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, vol.125, n°5, pp.1104-1106, 1980
5. Marianowski L.G., Anderson G.L., Camara E.H., Use of Sulfur Containing Fuel in Molten Carbonate Fuel Cells, *United States Patent*, N° 5,071,718, 1991
6. Dong J., Cheng Z., Zha S. and Liu M., Identification of Nickel Sulfides on Ni-YSZ Cermet Exposed to  $\text{H}_2$  Fuel Containing  $\text{H}_2\text{S}$  Using Raman Spectroscopy, *Journal of Power Sources*, vol.156, pp.461-465, 2006
7. Vogel W.M. and Smith S.W., The Effect of Sulfur on the Anodic  $\text{H}_2$  (Ni) Electrode in Fused  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  at  $650^\circ\text{C}$ , *Journal of The Electrochemical Society*, vol.129, n°7, pp.1441-1445, 1982
8. Alstrup I., Rostrup-Nielsen R. and Roen S., High Temperature Hydrogen Sulfide Chemisorption on Nickel Catalysts, *Applied Catalysis*, vol.1, pp.303-314, 1981
9. Lin R.Y., Hu D.C. and Chang Y.A., *Metall. Trans.*, 9B, 531, 1978.
10. Yi K.B., Podlaha E.J. and Harrison D.P., Ceria-Zirconia High-Temperature Desulfurization Sorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.44, pp.7086-7091, 2005.
11. Farber M. and Ehrenberg D.M., High Temperature Corrosion Rates of Several Metals with Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide, *Journal of The Electrochemical Society*, vol.99, n°10, pp.427-434, 1952
12. Deptula A., Lada W., *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 6, 33, 2003

## **Obiettivo II:**

- **Caratterizzazione chimico fisica ed elettrochimica di matrici per MCFC prodotte da Fabbricazioni Nucleari (FN) con la tecnologia di formatura in plastico.**

### **1. INTRODUZIONE**

La riduzione dei costi dei componenti della cella a carbonati fusi (MCFC), ed in particolare della matrice in gamma alluminato di litio, è una delle attività previste nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE-ENEA, tema di ricerca 5.2.5.11 "Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative". In particolare è previsto, da parte di FN, lo studio, sviluppo e realizzazione di matrici per MCFC con la tecnologia di formatura in plastico. Questo processo, oltre a ridurre il costo delle matrici, dovrebbe ridurre notevolmente anche l'impatto ambientale associato alla loro produzione, perché non richiede l'uso di solventi organici, presenti nella tecnologia di tape casting attualmente utilizzata.

L'obiettivo ENEA relativo a questa attività consiste nella caratterizzazione chimico fisica ed elettrochimica in cella di matrici "in plastico" preparate da FN con il nuovo processo. I risultati ottenuti sono messi a confronto con quelli raggiunti analizzando una matrice tradizionale prodotta mediante tape casting.

### **2. CARATTERIZZAZIONI CHIMICO-FISICHE**

#### **2.1 Caratterizzazioni della prima serie delle matrici in plastico**

Inizialmente sono stati forniti da FN 3 tipi di matrici in plastico prodotti in modi diversi (estrusione o stampa) o utilizzando polimeri diversi (polietilene, polipropilene) e una matrice tradizionale prodotta mediante tape casting, cioè:

1. Composito FN 1 stampato (legante polipropilene)
2. Composito FN 2 estruso sottile (legante polipropilene)
3. Composito FN 3 estruso (legante polietilene)
4. Matrice tradizionale ottenuta mediante il tape casting FN\_TC (legante polivinilbutirrale)

Prima di procedere con la caratterizzazione in cella sono state controllate le proprietà delle matrici, cioè la loro omogeneità, il comportamento termico nelle condizioni simili a quelle di start up di una MCFC, la morfologia e le proprietà meccaniche. A questo scopo sono stati utilizzati l'analisi termica (DTA/TGA) e il microscopio elettronico a scansione (SEM); inoltre alcuni campioni sono stati sottoposti a cicli di trattamenti termici in forno.

#### **2.1.1 Confronto tra le matrici in plastico e quelle tradizionali mediante l'analisi termica (TGA/DTA) in salita di temperatura.**

Nella figura 1 vengono messe a confronto le curve di TGA (la variazione di peso in funzione della temperatura) e DTA (differenza di temperatura rispetto a un campione neutro, in funzione della temperatura) della matrice prodotta con il metodo tradizionale e delle tre matrici in plastico.

In figura 2 sono riportate le curve TG per diverse parti dei campioni FN1 e FN2.

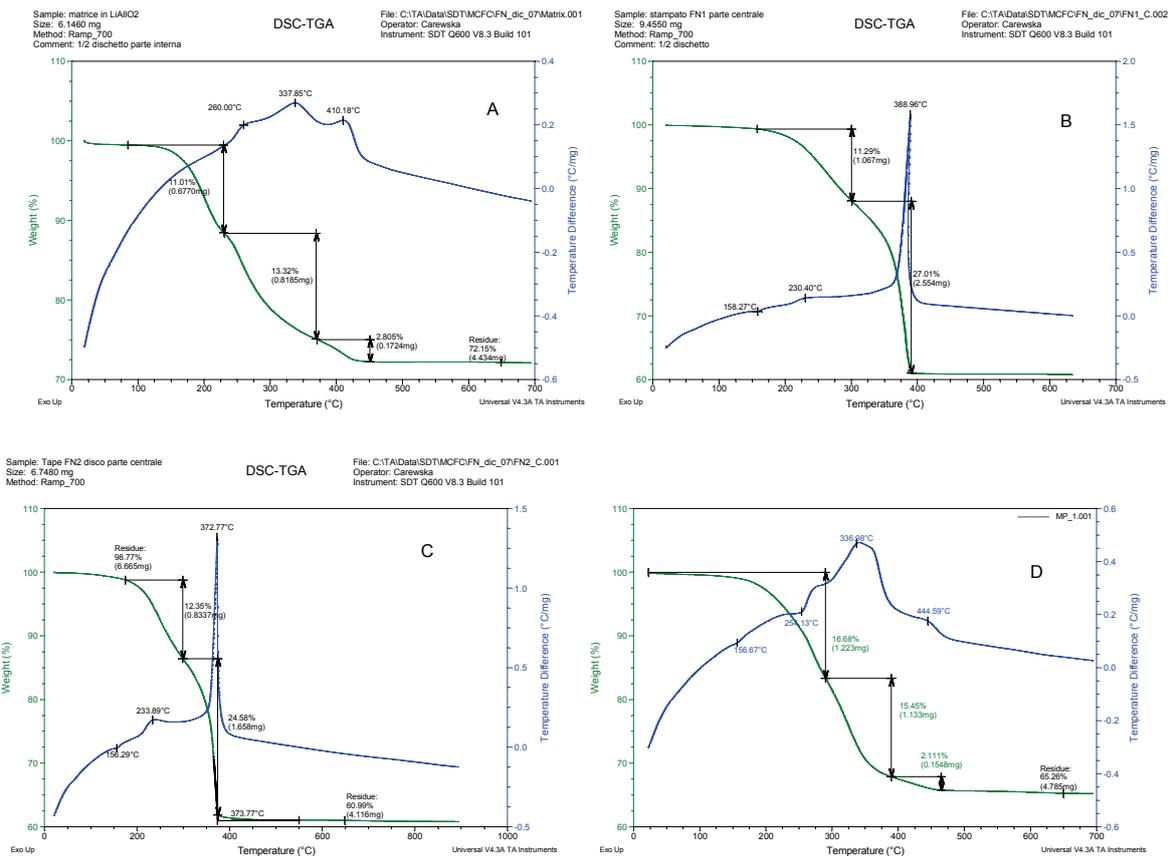


Fig.1 - Curve termogravimetriche TG/DTA ottenute in aria a velocità di riscaldamento di 10°C/min della matrice tradizionale prodotta da FN con tape casting (A) e delle matrici in plastica dei campioni FN1 (B) e FN2 (C) e del Campione 1 della seconda serie (D)

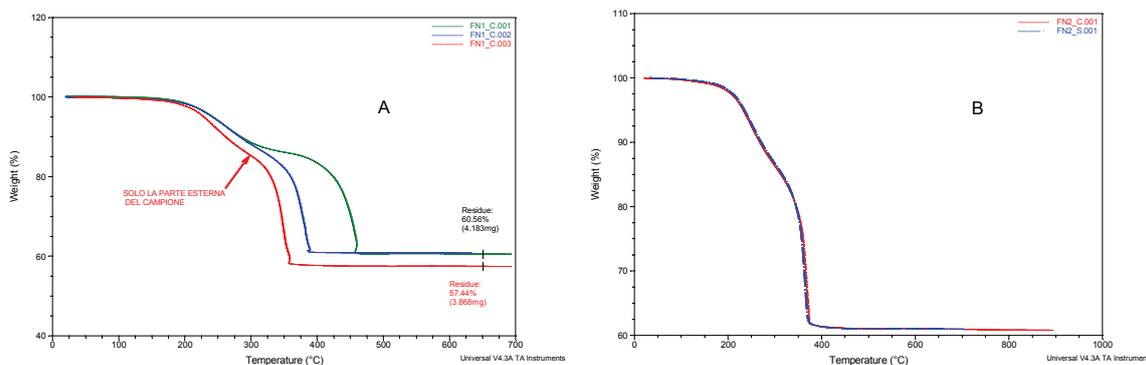


Fig. 2 – (A) TG di diverse parti del campione FN1 in aria a 10°C/min, parte interna (tracciato verde), frazione verticale (tracciato blu), parte esterna (tracciato rosso). (B) TG/DTA del campione FN2 in aria a 10°C/min, tracciato rosso parte centrale, tracciato blu parte sinistra

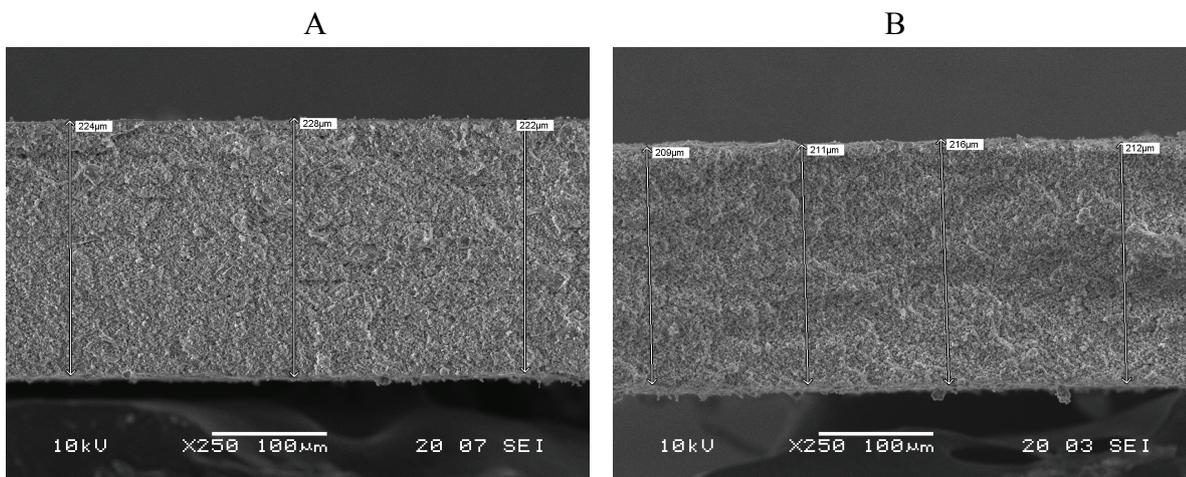
Dai risultati ottenuti dall'analisi termica risulta che:

- in tutti i campioni, eccetto quello fatto con tape casting, è presente sulla curva DTA un segnale evidente dovuto alla fusione del polimero;
- tutti i campioni cominciano a decomporsi a temperature decisamente più basse rispetto a quelle del polimero puro;

- gli effetti termici (DTA) che accompagnano la decomposizione delle matrici in plastica sono diversamente distribuiti e più violenti rispetto quelli osservati durante la decomposizione di una matrice tradizionale (figura 1 – curve blu)
- nel campione FN3 ha luogo la separazione di una parte del polimero al di sopra della temperatura di fusione del polimero stesso;
- il campione FN2 ha una buona omogeneità, mentre i campioni FN1 e FN3 presentano una certa disomogeneità (figura 2 A e B);
- i campioni FN2 e FN3 dopo l'analisi sono molto deformati.

### 2.1.2 Prove di debinding

Dato che le prove in cella sono molto laboriose e il funzionamento dell'impianto può essere compromesso da molteplici fattori, come ad esempio la deformazione della matrice durante le procedure di avvio della cella (start up), prima di procedere con le caratterizzazioni elettrochimiche si è confrontato il comportamento dei nuovi campioni FN durante la fase di debinding/sinterizzazione fuori cella con quello della matrice tradizionale prodotta da FN. Dopo di che è stata controllata anche la morfologia dei campioni mediante analisi al microscopio elettronico. Dopo le prove in forno tutti i campioni in plastica della prima serie sono deformati, anche se dalle osservazioni microscopiche risulta che la morfologia del campione FN2 è molto simile a quella della matrice tradizionale (figura 3).



*Fig. 3 - Immagini al SEM della sezione trasversale dei campioni FN\_TC- matrice tradizionale (A) e FN2 - matrice in plastica (B) dopo debinding sotto carico tra supporti porosi*

Il migliore dei campioni è stato sottoposto all'analisi termica in condizioni che simulavano la procedura di condizionamento in una cella MCFC e confrontato con la matrice tradizionale (figura 4A e 4B).

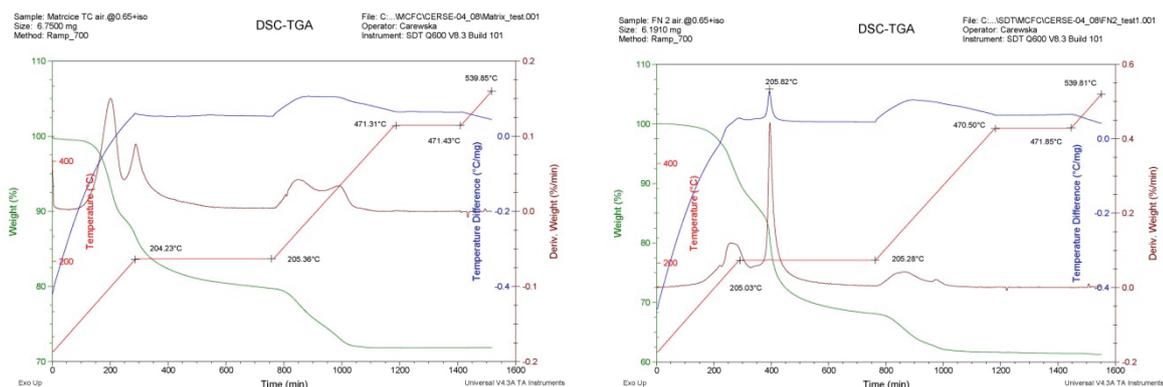


Fig.4 - Analisi termica in condizioni che simulano la procedura di condizionamento in una cella MCFC: a destra curve TGA, TDG, DTA e temperatura in funzione del tempo della matrice tradizionale con legante PVB; a sinistra curve TGA, TDG, DTA e temperatura in funzione del tempo della matrice in plastico con il legante polipropilene non modificato

Si nota che nel caso della matrice in plastico la seconda decomposizione in condizioni isotermeche a 205°C è accompagnata da un evidente effetto esotermico, non presente nel caso di una matrice tradizionale. In una MCFC questo fenomeno potrebbe creare un innalzamento locale della temperatura della cella, compromettendone il funzionamento.

Alla luce dei risultati ottenuti si è concluso che i campioni non hanno ancora requisiti sufficienti per essere montati in cella a causa delle deformazioni e di altri problemi dovuti alla fusione e separazione del polimero. Il rapporto con le prime caratterizzazioni è stato trasmesso a FN.

## 2.2 Caratterizzazioni della seconda serie delle matrici in plastico

Dopo le modifiche riguardanti il processo e la composizione del polimero FN ha fornito 5 nuove matrici.

Come nel caso dei campioni precedenti prima di procedere con il montaggio in cella sono state controllate le proprietà delle matrici in plastico, cioè la loro omogeneità, il comportamento termico in condizioni simili a quelle di start up di una MCFC, la morfologia e le proprietà meccaniche.

Questa volta il comportamento della matrice durante riscaldamento somigliava molto di più a quello della matrice tradizionale, i campioni sono omogenei e le prove di debinding in forno hanno dimostrato che hanno anche una ottima stabilità dimensionale.

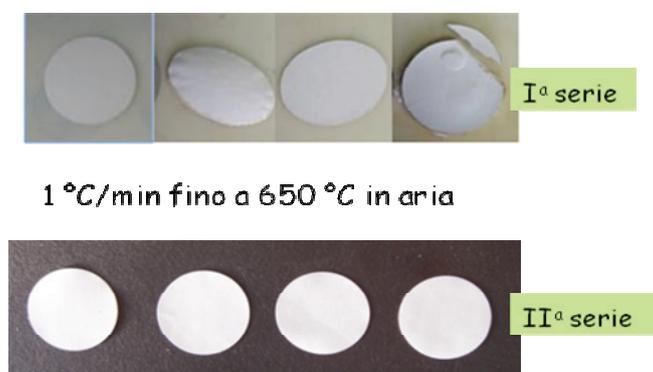


Fig. 5 - Immagini delle matrici in plastico della prima serie (in alto) e della seconda serie (in basso) dopo le prove di stabilità dimensionale in forno.

Nella figura 5 sono presentate le immagini delle matrici in plastica della prima e della seconda serie dopo le prove di stabilità dimensionale in forno. Si nota che al contrario delle matrici della prima serie quelle della seconda serie conservano perfettamente la loro forma.

E' stata anche fatta una analisi delle condizioni che simulavano la procedura di condizionamento in una cella MCFC seguendo la procedura di deceratura fornita da FN. In questo caso non era presente il forte effetto esotermico osservato nei campioni della serie precedente. I risultati di questo test sono presentati sulla figura 6.

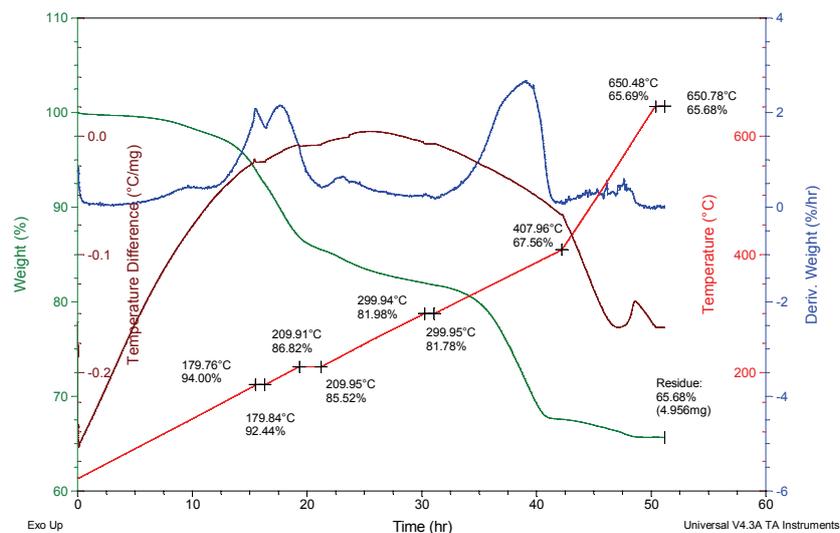


Fig. 6 - Analisi termica in condizioni che simulano la procedura di condizionamento in una cella MCFC: curve TGA, TDG, DTA e temperatura in funzione del tempo della matrice in plastica con il legante polipropilene modificato.

### 3.CONCLUSIONI PER LE CARATTERIZZAZIONI CHIMICO-FISICHE

Dalle caratterizzazioni fuori cella e mediante analisi termica della matrice in “plastico” prodotta da FN risulta che la stessa presenta, da un punto di vista termico, un comportamento abbastanza simile a quello delle matrici preparate per colatura su nastro, con un sensibile miglioramento rispetto ai prodotti realizzati in precedenza; risulta quindi idonea per le caratterizzazioni elettrochimiche in una cella MCFC.

## 4. PROVE IN CELLA CON ELETTRODI DI SUPERFICIE 3CM<sup>2</sup>

### 4.1 Parte sperimentale

Le matrici in “plastico” prodotta da FN nella seconda serie, dopo caratterizzazione fuori cella, sono state provate in una cella da 3 cm<sup>2</sup> (foto impianto figura 7).



Fig. 7 – Impianto per la caratterizzazione di elettrodi con area 3 cm<sup>2</sup>.

In tabella I sono elencati i componenti attivi usati in cella e le condizioni operative scelte. Per il test delle matrici in plastico sono stati assemblati catodo ed anodo tradizionali in modo da poter effettuare un confronto delle prestazioni legato esclusivamente alla nuova matrice.

Sono state inserite tra gli elettrodi due matrici delle spessore di circa 0.25 mm, tra le quali è stata posta la miscela di carbonati alla composizione eutettica.

item	Condizioni operative
Area elettrodo (cm <sup>2</sup> )	3
Catodo	NiO
Elettrolita	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 62/38 mol % Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 52/48 mol %
Anodo	Ni + 10 %wt Cr
Matrice	FN II serie
Temperatura (°C)	650
Pressione(atm)	1
Gas anodici	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 70/30 H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 47.6/47.6/4.7
Gas catodici	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 14/56/30
Gas riferimento	O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 33/67 %

Tabella I – Componenti attivi e condizioni operative.

In questo rapporto sono riportati i risultati ottenuti nelle prime 500 ore di esercizio della cella.

#### 4.2 Start up

Lo start up della cella è stato effettuato secondo lo schema comunicato da FN e riportato in tabella II. Alcune fasi di stasi sono state prolungate per adeguare la sperimentazione all'orario di lavoro.

Durante tutta la fase di riscaldamento è stato inviato al lato anodo e al lato catodo un leggero flusso di azoto. Il gas degli elettrodi di riferimento è stato inviato solamente a fine start up.

Temperatura	Velocità (°C/h)	Tempo (h)
RT - 180	10	15
180	-	1
180 - 210	10	3
210	-	2
210 - 300	10	9
300	-	1
300 - 410	10	11
410 - 650	30	8
650	-	1

Tabella II – Trattamenti termici eseguiti durante la fase di start up della cella.

#### 4.3 Carico meccanico

La fase di riscaldamento è stata effettuata senza porre sulla cella alcun carico meccanico. Solamente a fine start up è stato imposto un carico meccanico di 1 Kg totale su elettrodi con una superficie effettiva di 2.4 cm<sup>2</sup>.

Come si può osservare in figura 8, il carico meccanico tende a diminuire nel tempo fino a stabilizzarsi dopo 300 ore intorno a 0.45 Kg. La diminuzione del carico potrebbe essere dovuta ad una variazione dello spessore delle matrici che, nonostante non subiscano deformazioni con trattamenti termici fuori cella, hanno una diminuzione di spessore dovuta alla bruciatura del polimero.

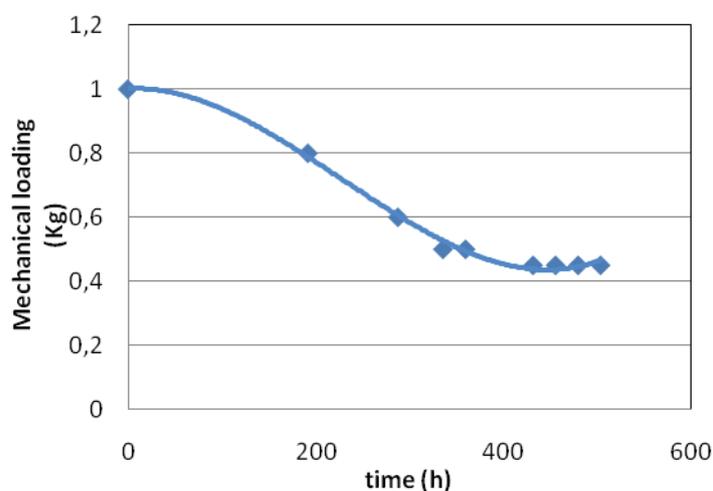


Fig. 8 – Variazione del carico meccanico applicato alla cella in funzione del tempo.

#### 4.4 Resistenza di cella

Nella figura numero 9 è stata riportata la resistenza di cella misurata con due tecniche diverse: il metodo dell'interruzione di corrente e la spettroscopia d'impedenza.

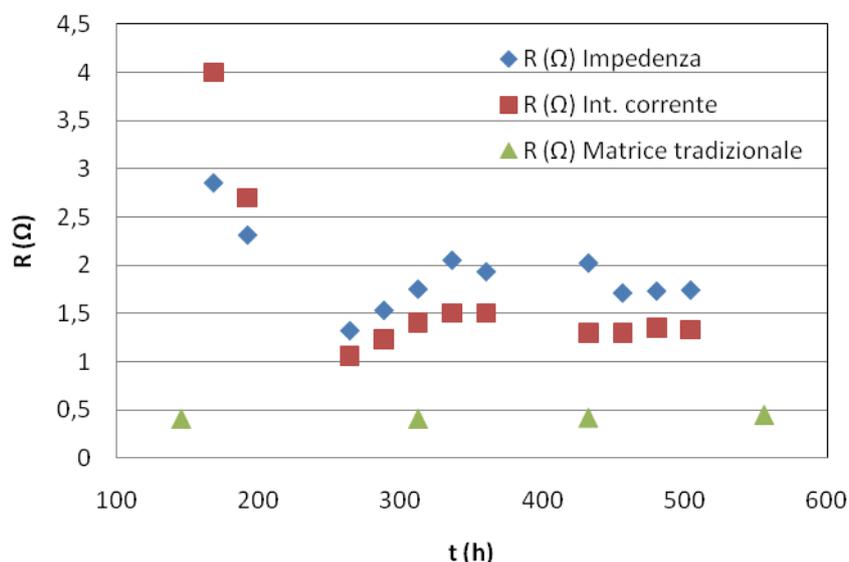


Fig.9 - Resistenza di cella misurata con due tecniche diverse: (■) il metodo dell'interruzione di corrente e (◆) la spettroscopia d'impedenza. (▲) Valori di resistenza di una cella di confronto con matrici tradizionali.

L'andamento della resistenza di cella è simile con entrambe le tecniche; la spettroscopia di impedenza mostra dei valori leggermente più alti dovuti all'aggiunta di una resistenza supplementare legata alla lunghezza dei cavi utilizzati nella misura.

Nelle prime ore di esercizio la resistenza di cella ha un valore di circa 2.5 ohm; successivamente il catodo subisce i processi di ossidazione e litiatura divenendo un semiconduttore di tipo p con una conducibilità più elevata, le matrici perdono la fase organica e si riducono di spessore, i carbonati presenti tra le matrici si distribuiscono negli elettrodi. Da un confronto delle figure 8 e 9 si può osservare che dopo circa 300 ore sia il carico meccanico che la resistenza di cella (1.5 ohm), si posizionano su un valore costante. In figura 9 sono stati riportati i valori di resistenza nel tempo per una cella con i medesimi componenti ma matrici preparate con la tecnica tradizionale del tape – casting. Il valore della resistenza di cella, ricavato con misure di impedenza, è circa tre volte più basso di quello ottenuto con matrici FN.

#### 4.5 Curve di polarizzazione

La cella con elettrodi di area  $3 \text{ cm}^2$  consente l'inserimento di due elettrodi di riferimento che consistono di un filo di oro immerso nella miscela di carbonati, in un ambiente gassoso costante di  $\text{O}_2/\text{CO}_2=33/67 \%$ .

Per la presenza degli elettrodi di riferimento è possibile misurare non solo la tensione della cella ma anche singolarmente il potenziale dell'anodo e del catodo. In figura 10 sono riportate le curve di polarizzazione per la cella, anodo e catodo ottenute con una composizione gassosa  $\text{H}_2/\text{CO}_2=47.6/47.6/4.7\%$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2=14/56/30\%$  in Li/K. La tensione di cella calcolata è praticamente coincidente con quella misurata sperimentalmente.

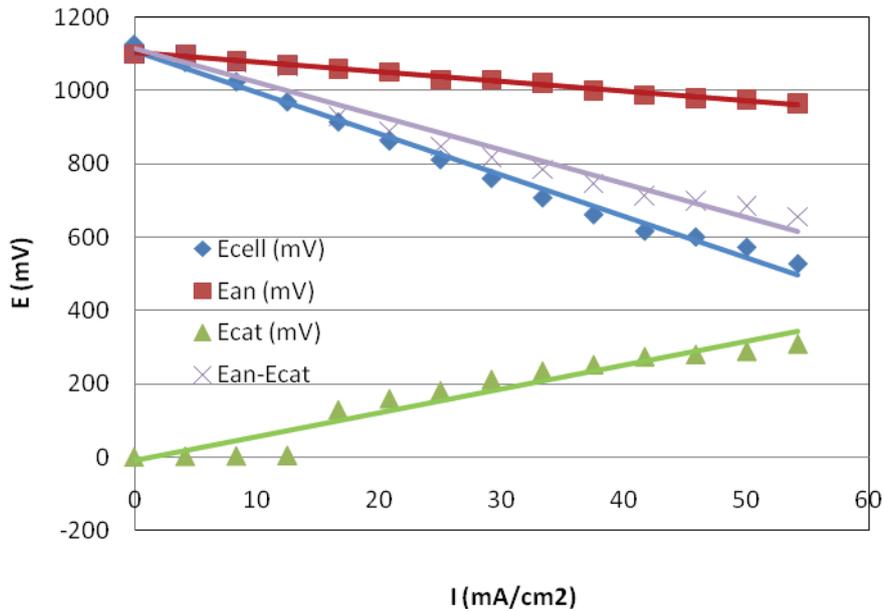


Fig. 10 - Curve di polarizzazione per la cella, anodo e catodo ottenute con una composizione gassosa  $H_2/CO_2=47.6/47.6/4.7\%$ ,  $O_2/N_2/CO_2=14/56/30\%$  in Li/K.

#### 4.6 Prestazioni nel tempo

La figura 11, in cui viene riportata la tensione di cella ad OCV e diverse densità di corrente, mostra un miglioramento delle prestazioni di cella molto evidente nelle prime 300 ore di esercizio. Prove ancora in corso, mostrano un ulteriore miglioramento meno marcato che nelle prime ore. Tale comportamento è coerente con la variazione della resistenza di cella che si stabilizza dopo 300 ore.

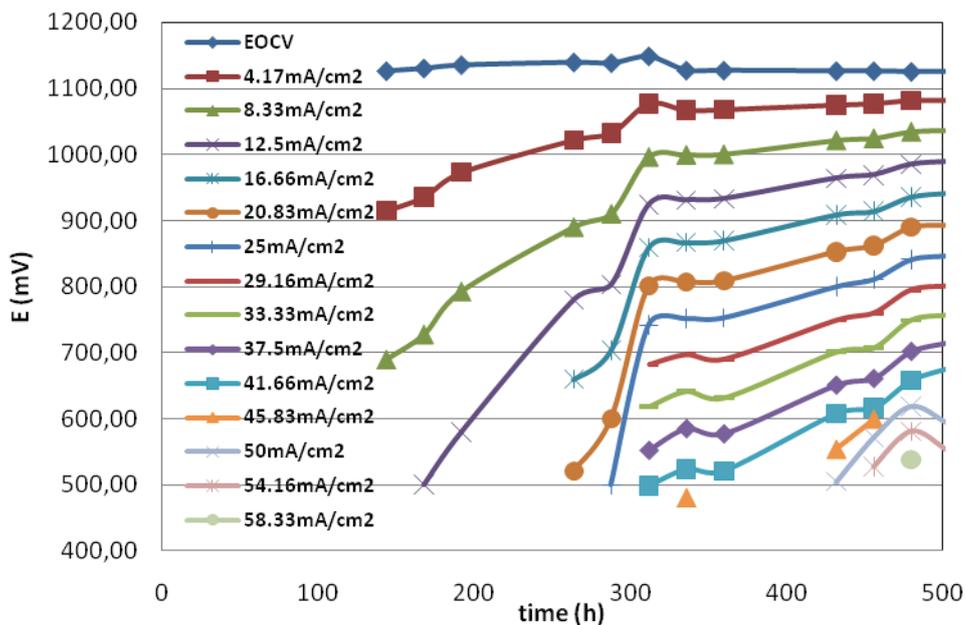


Fig. 11 - Tensione di cella ad OCV e diverse densità di corrente in funzione del tempo.

#### 4.7 Misure di spettroscopia di impedenza

Sulla cella da 3 cm<sup>2</sup> sono state effettuate delle misure di spettroscopia di impedenza a tempi diversi della vita della cella (figura 12). Dal valore dell'intercetta del semicerchio con l'asse delle x si è ricavato il valore della resistenza di cella inserito nella figura numero 9.

Il primo semicerchio visibile nel diagramma di Nyquist, è dovuto alla reazione di ossidazione dell'idrogeno all'anodo, il secondo semicerchio, a basse frequenze, è relativo alla reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo.

Il semicerchio che subisce maggiori variazioni nel tempo è quello catodico: da un valore di resistenza di polarizzazione (Rp) molto alto, il semicerchio a 168 ore non chiude, si ha una graduale diminuzione del diametro che tende ad assumere un valore costante intorno ai 2 ohm.

Questo comportamento come prima affermato, è legato alla diminuzione della sovratensione catodica legata alle reazioni che subisce l'elettrodo di ossido di nichel.

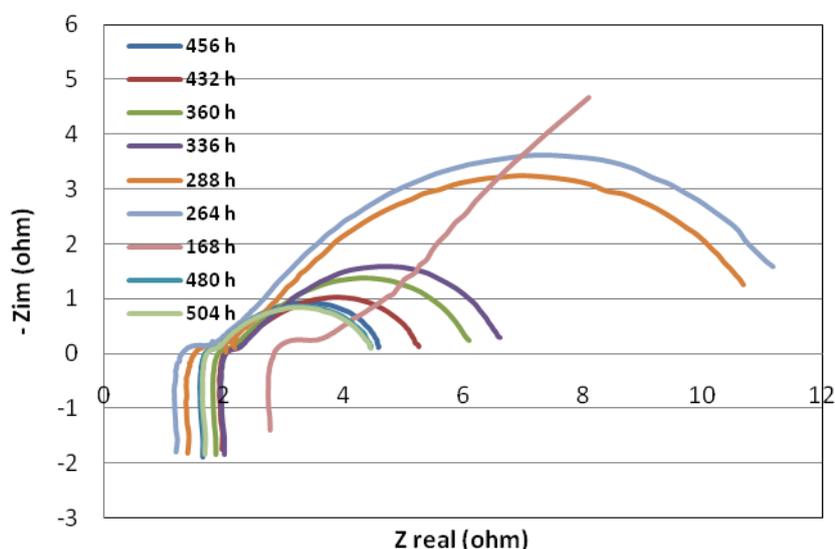


Fig. 12 - Misure di spettroscopia di impedenza a tempi diversi della vita della cella.

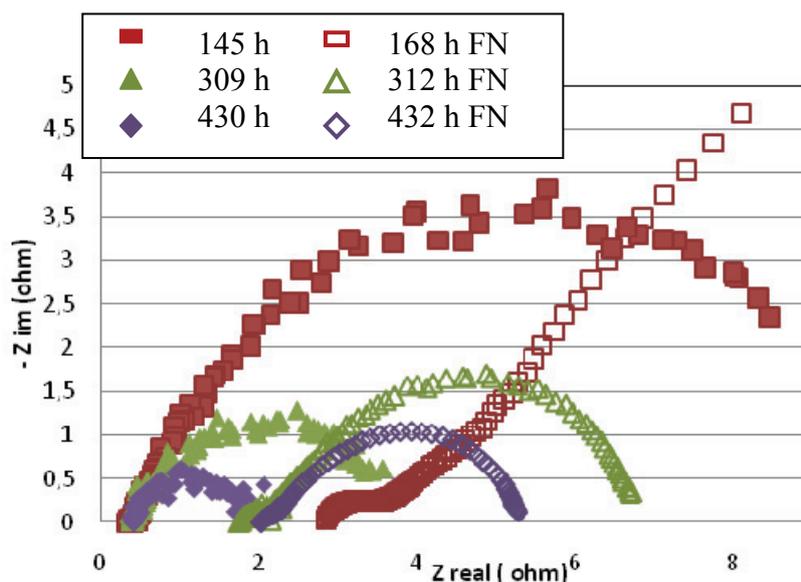


Fig. 13 – Misure di spettroscopia d'impedenza con matrici tradizionali e matrici prodotte

In figura 13 sono riportate le misure di spettroscopia d'impedenza effettuate su una cella con matrici tradizionali e su una cella con matrici in plastico in tempi diversi dall'accensione.

Pur essendo evidente per la cella con matrici in plastico una maggiore resistenza data dall'intercetta del semicerchio anodico con l'asse x, il diametro del semicerchio catodico si riduce con un andamento simile e raggiunge un diametro dello stesso ordine di grandezza. Questo significa che la reazione di riduzione dell'ossigeno avviene sul catodo in modo molto simile nelle due celle: la superficie catodica si è modificata in entrambi i casi in modo regolare e la presenza della matrice in plastico con componenti mai provati in cella, non ha comportato alcuna reazione indesiderata.

## 5.CONCLUSIONI PER LE PROVE IN CELLA

- Due matrici in plastico prodotte da FN sono state assemblate in una cella per elettrodi con superficie di  $3 \text{ cm}^2$  con elettrodi tradizionali.
- La procedura di start up consigliata da FN è stata applicata e la cella è stata portata a  $650^\circ\text{C}$  di temperatura in flusso di azoto.
- Durante le prime 500 ore di esercizio della cella sono state effettuate misure di resistenza interna con il metodo dell'interruzione di corrente, misure di polarizzazione e misure di impedenza.
- Il carico meccanico è stato registrato nel tempo.
- Dalla variazione dei valori di carico meccanico, di resistenza elettrica e dall'andamento delle curve di polarizzazione si può affermare che la cella con matrici in plastico richiede un tempo di condizionamento di circa 300 ore per essere operativa. Tale intervallo di tempo è paragonabile a quello necessario con matrici tradizionali.
- Le prestazioni di cella sono in fase di crescita e si rimanda ad un secondo rapporto per valutazioni e confronti.
- La resistenza di cella con matrici in plastico è più elevata che con matrici tradizionali.
- Dalle misure di impedenza si può affermare che la reazione catodica ha luogo sulla superficie dell'elettrodo senza risentire della presenza della matrice in plastico.