

# POLITECNICO DI MILANO

FACOLTA' DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'INFORMAZIONE



*Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica:*

## **Analisi di modello di SOFC alimentate con gas di sintesi**

Relatore: Prof. Alessandro Donazzi

Correlatore: Prof. Gianpiero Groppi

Tesi di Laurea di:

Matteo Ceriani

Matricola: 804737

Anno Accademico 2014-2015



# Indice dettagliato

1. Introduzione	12
1.1 Fuel cell: caratteristiche generali	13
1.2 Celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC)	15
1.3 Utilizzo di SOFC in presenza di syngas	17
1.4 Elettroliti a base di ceria	25
1.5 Utilizzo delle SOFC in ambito energetico	26
1.6 L'impedenza per una SOFC a corrente alternata	28
2. Modello	33
2.1 Curva di Polarizzazione	33
2.2 Modello di diffusione con reazione	36
2.3 Modello della SOFC	39
2.4 Modello della SOFC alimentata con syngas	41
2.5 Modello della SOFC con elettrolita SDC	45
2.6 Cinetica dei processi catalitici	47
2.7 Curva di Impedenza	47
2.8 Cinetica dei processi elettrocatalitici	51
2.9 Procedura di risoluzione numerica	52
3. Analisi dati di letteratura	56
3.1 Descrizione del set up sperimentale	56
3.2 Equazioni cinetiche	57
3.3 Descrizione degli esperimenti	60
3.4 Dati sperimentali	61
3.5 Simulazione degli esperimenti	63
3.5.1 Caso $H_2/CO$ con solo elettro ossidazione di $H_2$	63
3.5.2 Caso $H_2/CO$ con simultanea elettro-ossidazione di $H_2$ e $CO$	66
3.5.2.1 Analisi della miscela 68% $CO$ e 32% $H_2$	69
3.5.2.2 Analisi delle perdite di polarizzazione	71
3.5.2.3 Analisi del risultato di invarianza	72

3.5.2.4 Caso $H_2/CO$ "modalità switch"	75
3.5.3 Caso $H_2/CO_2$	75
3.5.3.1 Analisi della miscela 68% $CO_2$ e 32% $H_2$	78
3.5.3.2 Analisi delle perdite di polarizzazione	80
3.6 Conclusioni	81
4. Descrizione dei dati sperimentali	82
4.1. Descrizione della cella	83
4.2. Caso $H_2/N_2$	84
4.2.1 Confronto OCV vs potenziale di Nernst	84
4.2.2 Curve di polarizzazione	86
4.2.3 Curve di impedenza	88
4.3. Caso $CO/CO_2$	91
4.3.1 Confronto OCV vs potenziale di Nernst	91
4.3.2 Curve di polarizzazione	92
4.3.2 Curve di impedenza	94
4.4. Caso $H_2/CO$	94
4.4.1. Confronto OCV vs potenziale di Nernst	94
4.4.2 Curve di polarizzazione	95
4.4.3 Curve di impedenza	96
4.5 Caso dell'ossigeno catodico	98
4.5.1. Confronto OCV vs potenziale di Nernst	98
4.5.2 Curve di polarizzazione	99
4.5.3 Curve di impedenza	100
5. Confronto tra dati sperimentali e modello	102
5.1 Equazioni Cinetiche	102
5.2 Confronto per il sistema reagente $H_2/N_2$	103
5.2.1. Confronto con le curve di impedenza	104
5.2.2 Simulazioni al variare dell'ossigeno catodico	108
5.2.3 Confronto con le curve di polarizzazione	109
5.3 Confronto per il sistema reagente $CO/CO_2/H_2O$	115

5.3.1	<i>Confronto con le curve di impedenza</i>	115
5.3.2	<i>Confronto con le curve di polarizzazione</i>	117
5.4	<i>Confronto per il sistema reagente Syngas</i>	123
5.4.1	<i>Confronto con le curve di polarizzazione</i>	123
6.	<i>Conclusioni</i>	130
	<i>Nomenclatura</i>	133
	<i>Bibliografia</i>	

# Elenco immagini

Figura 1.1 Principio di funzionamento di una fuel cell [1.1]	13
Figura 1.2 Tipiche configurazioni delle SOFC: tubolare (A) e planare (B)	15
Figura 1.3 Sezione di una cella SOFC supportata all'anodo (Immagine SEM[1.2])	16
Figura 1.4 Rappresentazione della TPB al catodo [1.1]	17
Figura 1.5 Variazione del potenziale di Nernst in funzione di temperatura e pressione per le reazioni di ossidazione di CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> e CO [1.2]	20
Figura 1.6 Potenziale di Nernst in funzione della conversione, per l'ossidazione di H <sub>2</sub> e CO. T = 700°C, P = 1 atm, eccesso di aria al catodo pari al 50% rispetto allo stechiometrico, combustibile alimentato puro	20
Figura 1.7 Potenziale standard della reazione e efficienza teorica della cella in funzione della temperatura per le reazioni di ossidazione di CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> e CO [1.2]	22
Figura 1.8 Rendimento globale in funzione della potenza prodotta: confronto tra i rendimenti globali della fuel cell alimentata a H <sub>2</sub> e quelli della macchine termiche tradizionali	23
Figura 1.9 Performance di SOFC alimentate con gas di sintesi [1.3]	25
Figura 1.10 Formazione di soot al variare di Cu [1.1]	26
Figura 1.11 Schema a blocchi di una centrale di grande taglia con SOFC	27
Figura 1.12 Esempio di una tipica configurazione domestica con utilizzo di una SOFC	28
Figura 1.13 Principio operativo di una SOFC	29
Figura 1.14 Analisi impedenza AC di una SOFC sottoposta a una perturbazione di piccola ampiezza. (a) curve potenziale-corrente; (b) un possibile modello a circuiti equivalenti per l'impedenza; (c) diagramma di Nyquist dell'impedenza Z; (d) diagramma di bode dell'impedenza Z	31
Figura 2.1 Generica curva di polarizzazione	33
Figura 2.2 Schema modello Dusty Gas	38
Figura 2.3 a) Reattore sperimentale b) Reattore modellato	40
Figura 2.4 Circuito equivalente SOFC alimentata con syngas	42
Figura 2.5 Schema del trasporto di carica in una SOFC con elettrolita SDC [2.3]	45
Figura 2.6 Modello ibrido per una SOFC [2.5]	50
Figura 2.7 Circuito equivalente per una SOFC	50
Figura 2.8 Diagramma di Nyquist	51
Figura 2.9 Diagramma di flusso per una SOFC alimentata con syngas	54
Figura 3.1 Schema della disposizione della SOFC	56
Figura 3.2 Curva polarizzazione dell'esperimento con H <sub>2</sub> /CO (T = 800°C, P = 1 atm)	61

Figura 3.3 Curva polarizzazione dell'esperimento con H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (T = 800°C, P = 1 atm)	63
Figura 3.4 Curve di polarizzazione con la sola elettro-ossidazione di H <sub>2</sub> (T=800°C, P=1 atm)	64
Figura 3.5 Variazione delle frazioni molari anodiche per una miscela 32% H <sub>2</sub> e 86% CO (T=800°C, P=1 atm)	65
Figura 3.6 Rapporto K <sub>p</sub> /K <sub>EQ</sub> per tre diverse correnti a diversa composizione di alimentazione per esperimenti con H <sub>2</sub> /CO	66
Figura 3.7 Simulazione degli esperimenti con syngas (T=800°C e P=1atm)	67
Figura 3.8 Densità di corrente per elettro-ossidazione di CO al variare della composizione del syngas e della cinetica di reazione (T=800°C, P=1 atm)	68
Figura 3.9 Ripartizione della densità di corrente del CO (T=800°C, P=1 atm)	69
Figura 3.10 Ripartizione della densità di corrente anodica per una miscela con 68% CO e 32% H <sub>2</sub> (T=800°C, P=1 atm)	70
Figura 3.11 Frazioni molari anodiche al variare della densità di corrente per una miscela con 68% CO e 32% H <sub>2</sub> (T=800°C, P=1 atm)	70
Figura 3.12 Analisi reazione di WGS miscela 68% CO 32% H <sub>2</sub> (T=800°C, P=1atm)	71
Figura 3.13 Ripartizione delle perdite di attivazione miscela CO e H <sub>2</sub>	72
Figura 3.14 Modello con WGS disattivata (T=800°C, P=1atm)	73
Figura 3.15 Suddivisione delle correnti anodiche miscela H <sub>2</sub> /CO (T=800°C, P=1atm)	74
Figura 3.16 Concentrazioni di H <sub>2</sub> e CO lungo l'asse dell'anodo con WGS disattivata (68% CO e 32% H <sub>2</sub> )	74
Figura 3.17 Modello Switch al variare della composizione di syngas (T=800°C, P=1atm)	75
Figura 3.18 Simulazioni degli esperimenti con H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (T = 800°C, P = 1atm)	76
Figura 3.19 Analisi di sensitività per $i_{CO}^*$ per miscela H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	77
Figura 3.20 Ripartizione densità di corrente anodica per miscela H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	78
Figura 3.21 Concentrazioni Anodiche al variare della densità di corrente (68% H <sub>2</sub> e 32% CO <sub>2</sub> )	79
Figura 3.22 Analisi RWGS per una miscela di 68% CO <sub>2</sub> e 32% H <sub>2</sub> (T=800°C, P=1atm)	80
Figura 3.23 Ripartizione delle perdite di attivazione miscela CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub>	81
Figura 4.1 Metodologia di lavoro utilizzata	82
Figura 4.2 Schema di funzionamento della cella [4.1]	83
Figura 4.3 Confronto dell'OCV con il potenziale di Nernst miscela H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	85
Figura 4.4 OCV al variare di H <sub>2</sub> alimentato (CSO = Cerium Samarium Oxide) [4.2]	86
Figura 4.5 Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	86
Figura 4.6 Potenza elettrica con H <sub>2</sub> a 600-650°C	88
Figura 4.7 Diagramma di Nyquist	88

Figura 4.8 EIS H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 600-650°C	89
Figura 4.9 EIS H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 600-650°C scalate a 0	91
Figura 4.10 Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela CO/CO <sub>2</sub>	92
Figura 4.11 Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela CO/CO <sub>2</sub>	93
Figura 4.12 EIS CO/CO <sub>2</sub> 600-650°C	94
Figura 4.13 Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela H <sub>2</sub> /CO	95
Figura 4.14 Curve di polarizzazione a 600 e 650°C syngas	95
Figura 4.15 EIS H <sub>2</sub> /CO 600-650°C	97
Figura 4.16 EIS H <sub>2</sub> /CO 600-650°C scalate a 0	97
Figura 4.17 Confronto OCV con potenziale di Nernst O <sub>2</sub> catodico	98
Figura 4.18 Curve di polarizzazione a 600 e 650°C O <sub>2</sub> catodico	99
Figura 4.19 EIS O <sub>2</sub> catodico 600-650°C	100
Figura 4.20 EIS O <sub>2</sub> catodico 600-650°C da 0	101
Figura 5.1 EIS vs modello mix H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> T = 600-650°C	104
Figura 5.2 Resistenze di polarizzazione mix H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	105
Figura 5.3 Analisi di sensitività rispetto al parametro di capacità anodica	106
Figura 5.4 Analisi di sensitività rispetto al parametro di capacità catodica	107
Figura 5.5 Profilo impedenza del gas mix H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> T = 600-650°C	108
Figura 5.6 Resistenze di polarizzazione O <sub>2</sub> catodico	109
Figura 5.7 Polarizzazioni vs modello mix H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> T = 600°C	110
Figura 5.8 Polarizzazioni vs modello mix H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> T = 650°C	110
Figura 5.9 Analisi di sensitività H <sub>2</sub>	112
Figura 5.10 Perdite di polarizzazione mix H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> T = 600°C	113
Figura 5.11 Perdite di polarizzazione mix H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> T = 650°C	114
Figura 5.12 EIS vs modello mix CO/CO <sub>2</sub> T = 600-650°C	115
Figura 5.13 Resistenze di polarizzazione mix CO/CO <sub>2</sub>	116
Figura 5.14 Profilo impedenza del gas mix CO/CO <sub>2</sub> T = 600-650°C	117
Figura 5.15 Polarizzazioni vs modello mix CO/CO <sub>2</sub> T = 600°C	118
Figura 5.16 Polarizzazioni vs modello mix CO/CO <sub>2</sub> T = 650°C	118
Figura 5.17 Analisi di sensitività CO	119
Figura 5.18 Perdite di polarizzazione mix CO/CO <sub>2</sub> T = 600°C	121
Figura 5.19 Perdite di polarizzazione mix CO/CO <sub>2</sub> T = 650°C	121



Figura 5.20 Polarizzazioni vs modello syngas T = 600°C	123
Figura 5.21 Polarizzazioni vs modello syngas T = 650°C	123
Figura 5.22 Ripartizione corrente anodica syngas T = 600°C	124
Figura 5.23 Ripartizione corrente anodica syngas T = 650°C	125
Figura 5.24 Perdite di polarizzazione syngas T = 600°C	126
Figura 5.25 Perdite di polarizzazione syngas T = 650°C	127
Figura 5.26 Polarizzazioni syngas simulate considerando solo l'elettro-ossidazione di H <sub>2</sub> T = 600-650°C	128
Figura 5.27 Polarizzazioni syngas simulate considerando solo l'elettro-ossidazione di CO T = 600-650°C	128

# Elenco Tabelle

Tabella 1.1 Principali caratteristiche delle diverse tipologie di celle a combustibile	14
Tabella 1.2 Potenziale standard per le reazioni di ossidazione di H <sub>2</sub> e CO a 800°C e 1 atm	19
Tabella 2.1 Volumi molari di diffusione	36
Tabella 3.1 Parametri geometrici e morfologici della cella	57
Tabella 3.2 Stadi di reazione proposti per la semi-reazione di elettro-ossidazione dell'idrogeno	58
Tabella 3.3 Meccanismi di semi reazione di elettro-riduzione catodica	58
Tabella 3.4 Valori dei parametri utilizzati nelle equazioni cinetiche	60
Tabella 3.5 Parametri ohmici e di leakage	60
Tabella 3.6 Parametri fondamentali del modello con sola ox di H <sub>2</sub> miscela syngas	64
Tabella 3.7 Parametri fondamentali del modello con CO e H <sub>2</sub>	68
Tabella 3.8 Parametri fondamentali del modello con CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub>	76
Tabella 4.1 Parametri geometrici della cella	84
Tabella 4.2 Conversione e potenza massima estratta miscela H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	87
Tabella 4.3 Conducibilità ed energie di attivazione ioniche sperimentali	90
Tabella 4.4 Conversione e potenza massima estratta miscela CO/CO <sub>2</sub>	93
Tabella 4.5 Conversione e potenza massima estratta Syngas	96
Tabella 4.6 Conversione e potenza massima estratta O <sub>2</sub> catodico	99
Tabella 5.1 Parametri cinetici ottimali	103
Tabella 5.2 Parametri ottimali elettrolita	103
Tabella 5.3 Capacità anodica e catodica di modellazione	105

## Abstract

La diffusione della tecnologia SOFC richiede lo sviluppo di celle funzionanti sia con combustibili puri che in miscela (gas di sintesi e biogas). La ricerca sperimentale va accompagnata da modelli numerici in grado di predire le prestazioni di cella e quantificare i contributi dovuti ai diversi fenomeni chimici e fisici aventi luogo negli elettrodi. In questo lavoro di tesi, viene convalidato un modello numerico che simula il funzionamento di celle SOFC a bottone con alimentazione di  $H_2$ , CO e gas di sintesi, puri o in miscela con  $N_2$ , He o  $CO_2$ . Il modello è dinamico, monodimensionale, eterogeneo e isoterma e permette di descrivere l'andamento del potenziale di cella al variare della densità di corrente, della temperatura, della pressione e della composizione di alimentazione, sia nel caso di curve di polarizzazione, sia nel caso di spettri di impedenza EIS. La diffusione dei gas all'interno degli elettrodi porosi è descritta attraverso il modello Dusty Gas. I processi anodici considerati comprendono le reazioni elettrochimiche di ossidazione di  $H_2$  e CO e la reazione catalitica di Water Gas Shift, quantificati attraverso equazioni cinetiche globali. Nel modello è stata inserita la possibilità di considerare che le reazioni di  $H_2$  e CO avvengano in maniera concomitante e parallela. Il modello è stato verificato sulla base di dati di riferimento in letteratura per celle tradizionali con anodi di tipo Ni/YSZ ed elettroliti YSZ: è risultato che questi sistemi attivano preferenzialmente la reazione di ossidazione di  $H_2$ . Il modello è stato esteso all'analisi di dati ottenuti in laboratorio su celle IT-SOFC di tipo Pd-Cu- CZ80/SDC/LSCF supportate all'elettrolita. Sono state analizzate curve di polarizzazione e impedenza misurate in presenza di miscele  $H_2/N_2$ , CO/ $CO_2$  e  $H_2/CO$ . Sulla base dei dati EIS e di polarizzazione dei sistemi  $H_2/N_2$  e CO/ $CO_2$  sono state derivate equazioni cinetiche power-law per le reazioni di elettro-ossidazione di  $H_2$  e CO e di riduzione di  $O_2$ . Nel caso delle miscele  $H_2/CO$ , l'analisi numerica indica che la reazione di elettro-ossidazione di CO è attiva anche in presenza di quella di ossidazione di  $H_2$ .

## Abstract

The success of the SOFC technology requires the cell to work with pure fuels, as well as with mixtures (syngas and biogas). The experimental efforts must be accompanied by numerical tools able to predict the cell performance and to quantify the contributions of the different chemical, electrochemical and physical phenomena that take place in the electrodes. In this work, a mathematical model is validated, for the simulation of button SOFCs fed with  $H_2$ , CO and syngas, either pure or mixed with  $CO_2$ ,  $N_2$  or He. The model is one-dimensional, dynamic, heterogeneous and isothermal, and allows to simulate the cell voltage as a function of the current density, the temperature, the pressure and the feed composition. Both polarization curves and impedance spectra can be simulated. The gas diffusion in the electrodes is described via the Dusty Gas Model. The reaction scheme considered includes the electrochemical oxidation of  $H_2$  and CO at the electrolyte/electrode interfaces, and the Water Gas Shift reaction in the anode. The occurrence of parallel electro-oxidation of CO and  $H_2$  has been also included. Kinetics are taken into account with global equations. The model was verified on the basis of literature data from traditional Ni/YSZ SOFC. The results confirm that the traditional YSZ-based cell activates preferentially the  $H_2$  electro-oxidation reaction, excluding the parallel electro-oxidation of CO. The model was extended to the analysis of experimental data obtained over IT-SOFC of the type Pd-Cu-CZ80/SDC/LSCF. Polarization curves and EIS spectra measured in the presence of  $H_2/N_2$ , CO/ $CO_2$  and  $H_2/CO$  mixtures were analyzed. The EIS spectra and the polarization curves obtained with  $H_2/N_2$  and CO/ $CO_2$  mixtures were applied for the derivation of power-law type kinetics for the reactions of CO oxidation,  $H_2$  oxidation and  $O_2$  reduction. In the case of  $H_2/CO$  mixtures, the numerical results suggest that the electro-oxidation of CO is active in the presence of the  $H_2$  electro-oxidation.

# Capitolo 1

## **1. Introduzione**

Il presente lavoro di tesi ha riguardato lo studio e la successiva stesura di un modello numerico che simula il funzionamento di una fuel cell (in italiano pila a combustibile) a ossidi solidi (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) alimentata con gas di sintesi. Per la scrittura del codice, è stato utilizzato il linguaggio di programmazione Fortran.

Il modello è di tipo dinamico, monodimensionale, isoterma ed eterogeneo e permette di descrivere la curva di polarizzazione e la curva di impedenza per una cella al variare di alcune grandezze operative di riferimento, ovvero la densità di corrente, la temperatura, la pressione e la composizione del combustibile alimentato. Il modello prevede la co-ossidazione in parallelo dell'idrogeno e del monossido di carbonio quando l'alimentazione è syngas. Il modello permette anche l'analisi delle prestazioni di una cella IT-SOFC (Intermedia Temperature-SOFC) con elettrolita a base di ceria.

Il modello è stato in primo luogo usato per la valutazione delle prestazioni di celle a bottone tradizionali alimentate con syngas e miscela  $H_2/CO_2$ , e in secondo luogo uno studio sperimentale di una IT-SOFC in grado di operare con gas di sintesi (miscela di  $H_2$  e  $CO$ ) a temperatura intermedia. La SOFC analizzata è di tipo Cu/Pd/CZ80/SDC/LSCF ovvero è realizzata con un elettrolita a base di ossido di cerio dopato con ossido di samario (SDC), un anodo realizzato con una matrice di SDC impregnata con Cu, Pd e CZ80 e catodo a base di LSCF.

La descrizione dei processi che avvengono all'interno degli elettrodi porosi ha richiesto l'adozione di un modello in grado di tener conto di fenomeni di diffusione con reazione. Il fenomeno diffusivo è stato descritto attraverso un modello di tipo Dusty Gas, nel quale è stato introdotto anche il contributo dei flussi viscosi. Le reazioni elettrochimiche, che fisicamente hanno luogo nella regione di interfaccia tra elettrodo ed elettrolita, sono state descritte ipotizzando l'assenza di un volume significativo per la regione, considerando cioè che la reazione avvenga esclusivamente sulla superficie di interfaccia. Nel modello sviluppato è stata considerata la possibilità della co-ossidazione di  $H_2$  e  $CO$ .

Una volta completata la stesura del codice numerico, è stata condotta una verifica dell'affidabilità del modello. Questa verifica è stata effettuata sulla base di dati sperimentali di riferimento in letteratura, ottenuti su celle a bottone tradizionali con anodi a base di nichel ed elettrolita di YSZ, e su dati sperimentali ottenuti su IT-SOFC a base di ceria.

Il presente lavoro di tesi ha quindi prodotto un modello per l'analisi di risultati sperimentali ottenuti su celle SOFC a bottone all'interno di reattori di laboratorio. Il modello richiede un numero contenuto di parametri e costituisce uno strumento rigoroso e flessibile per la ricerca di materiali per lo sviluppo di celle in grado di operare con gas di sintesi.

## 1.1 Fuel cell: caratteristiche generali

La fuel cell, o cella a combustibile, è un dispositivo elettrochimico che converte direttamente l'energia chimica presente in un combustibile in energia elettrica. In questo modo si conferisce al processo un'efficienza più elevata rispetto ai metodi utilizzati tradizionalmente per la produzione di energia elettrica (come generatori di vapore o turbine), in quanto si evitano le perdite derivanti dal processo di combustione. Un ulteriore vantaggio delle celle a combustibile è la possibilità di realizzare la reazione di ossidazione in maniera segregata, ovvero in assenza di una miscelazione diretta del flusso di combustibile con quello di comburente. Questa caratteristica permette di limitare la produzione dei composti inquinanti tipici dei processi di combustione. Una cella a combustibile è composta da due elettrodi, catodo e anodo, tra i quali viene collocato l'elettrolita.

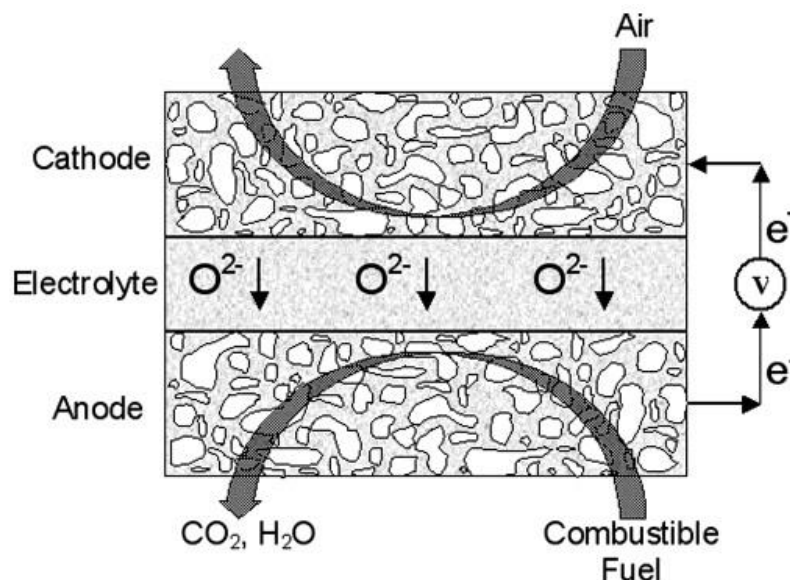


Figura 1.1 Principio di funzionamento di una fuel cell [1.1]

Ciascun componente, come mostrato in Figura 1.1, svolge una funzione precisa:

- **Catodo:** è il polo positivo delle fuel cell, ossia la zona in cui avviene la riduzione della specie ossidante. In questa regione infatti, la specie ossidante riceve elettroni e di conseguenza riduce il proprio numero di ossidazione.
- **Anodo:** è il polo negativo delle fuel cell, ossia la zona in cui avviene l'ossidazione del combustibile. In questa regione dunque, la specie combustibile perde elettroni e di conseguenza aumenta il proprio numero di ossidazione.
- **Elettrolita:** è un materiale solido o liquido in grado di trasferire selettivamente ioni e impedire il passaggio degli elettroni. Questo componente risulta essenziale per isolare il comparto anodico da quello catodico, separando così il flusso di combustibile da quello del comburente. Variando la composizione chimica dell'elettrolita, variano le proprietà di permeabilità ai diversi

ioni e di conseguenza anche i reagenti compatibili per l'anodo e il catodo e le semi-reazioni associate.

In contatto con gli elettrodi sono presenti dei collettori di corrente metallici che hanno lo scopo di trasferire la corrente dal catodo all'anodo, creando un circuito elettrico. I collettori di corrente sono realizzati attraverso griglie di acciaio (su scala di laboratorio si usa più spesso argento o platino) applicate agli elettrodi per compressione o attraverso l'applicazione di paste adesive conduttive. Questi componenti vengono anche chiamati interconnessioni, in riferimento all'utilizzo della cella all'interno di stack che includono più di un'unità.

In ambito applicativo infine, sono presenti anche un inverter e un trasformatore che convertono la corrente continua generata dalla cella in corrente alternata alla tensione e alla frequenza desiderate.

Esistono diverse tipologie di celle a combustibile, classificate in base ai materiali impiegati (tipo di combustibile e composizione chimica dell'elettrolita) e alle condizioni operative (tipicamente la temperatura di esercizio). Al variare della tipologia della cella a combustibile, cambia la massima potenza elettrica generabile e di conseguenza varia l'impiego per cui la cella viene normalmente utilizzata.

In Tabella 1.1 viene riportata una classificazione di tutte le diverse tipologie di fuel cell, specificando, per ciascun caso: composizione chimica dell'elettrolita, temperatura di esercizio, potenza generata, efficienza, applicazioni, vantaggi e svantaggi.

Fuel Cell Type	Common Electrolyte	Operating Temperature	Typical Stack Size	Efficiency	Applications	Advantages	Disadvantages
Polymer Electrolyte Membrane (PEM)	Perfluoro sulfonic acid	50-100°C 122-212° typically 80°C	< 1kW-100kW	60% transportation 35% stationary	<ul style="list-style-type: none"> <li>Backup power</li> <li>Portable power</li> <li>Distributed generation</li> <li>Transportation</li> <li>Specialty vehicles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Solid electrolyte reduces corrosion &amp; electrolyte management problems</li> <li>Low temperature</li> <li>Quick start-up</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Expensive catalysts</li> <li>Sensitive to fuel impurities</li> <li>Low temperature waste heat</li> </ul>
Alkaline (AFC)	Aqueous solution of potassium hydroxide soaked in a matrix	90-100°C 194-212°F	10-100 kW	60%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Military</li> <li>Space</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cathode reaction faster in alkaline electrolyte, leads to high performance</li> <li>Low cost components</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensitive to CO<sub>2</sub> in fuel and air</li> <li>Electrolyte management</li> </ul>
Phosphoric Acid (PAFC)	Phosphoric acid soaked in a matrix	150-200°C 302-392°F	400 kW 100 kW module	40%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Higher temperature enables CHP</li> <li>Increased tolerance to fuel impurities</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pt catalyst</li> <li>Long start up time</li> <li>Low current and power</li> </ul>
Molten Carbonate (MCFC)	Solution of lithium, sodium, and/or potassium carbonates, soaked in a matrix	600-700°C 1112-1292°F	300 kW-3 MW 300 kW module	45-50%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Electric utility</li> <li>Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High efficiency</li> <li>Fuel flexibility</li> <li>Can use a variety of catalysts</li> <li>Suitable for CHP</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High temperature corrosion and breakdown of cell components</li> <li>Long start up time</li> <li>Low power density</li> </ul>
Solid Oxide (SOFC)	Yttria stabilized zirconia	700-1000°C 1202-1832°F	1 kW-2 MW	60%	<ul style="list-style-type: none"> <li>Auxiliary power</li> <li>Electric utility</li> <li>Distributed generation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High efficiency</li> <li>Fuel flexibility</li> <li>Can use a variety of catalysts</li> <li>Solid electrolyte</li> <li>Suitable for CHP &amp; CHHP</li> <li>Hybrid/GT cycle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High temperature corrosion and breakdown of cell components</li> <li>High temperature operation requires long start up time and limits</li> </ul>

**Tabella 1.1 Principali caratteristiche delle diverse tipologie di celle a combustibile.**

## 1.2 Celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC)

In questo lavoro di tesi vengono prese in considerazione esclusivamente le celle a combustibile a ossidi solidi, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Le SOFC si distinguono dalle altre celle a combustibile perché hanno elettrodi ed elettroliti solidi e, più specificamente, elettroliti costituiti da ossidi ceramici in grado di trasferire lo ione ossigeno  $O^{2-}$ .

La tipologia di fuel cell SOFC fa riferimento a materiali tradizionali, con elettrolita a base di ossido di zirconio stabilizzato con ittrio ( $ZrO_2$  dopata con 8% mole di  $Y_2O_3$ , Ytria Stabilized Zirconia, YSZ), operante normalmente tra  $700^\circ C$  e  $1000^\circ C$ . Proprio grazie a queste temperature è possibile utilizzare metalli non nobili per catalizzare le reazioni agli elettrodi: tipicamente, l'anodo è composto da nichel (Ni) o miscele di nichel e YSZ (composti Ni-cermet). Il catodo è generalmente composto da cobalto-ferrite di stronzio e lantanio (LSCF), tuttavia anche altri ossidi di lantanio sono diffusi (per esempio, ferriti o manganiti di lantanio dopati con stronzio, LSF o LSM).

Le tipologie di SOFC più diffuse prevedono configurazioni geometriche di tipo planare oppure tubolare (Figura 1.2). A seconda delle condizioni operative e delle applicazioni, la rigidità meccanica viene conferita alla struttura aumentando a sufficienza lo spessore di uno dei componenti: si parla quindi di cella anodo-supportata nel caso in cui sia l'anodo lo strato più spesso, elettrolita-supportata o catodo-supportata nel caso in cui sia rispettivamente l'elettrolita o il catodo lo strato più spesso. Sono in fase di studio anche celle planari supportate da schiume metalliche, in cui la rigidità meccanica è conferita da una struttura metallica porosa, in grado così di limitare lo spessore degli elettrodi e dell'elettrolita e di minimizzare le perdite di potenziale dovute alle cadute ohmiche.

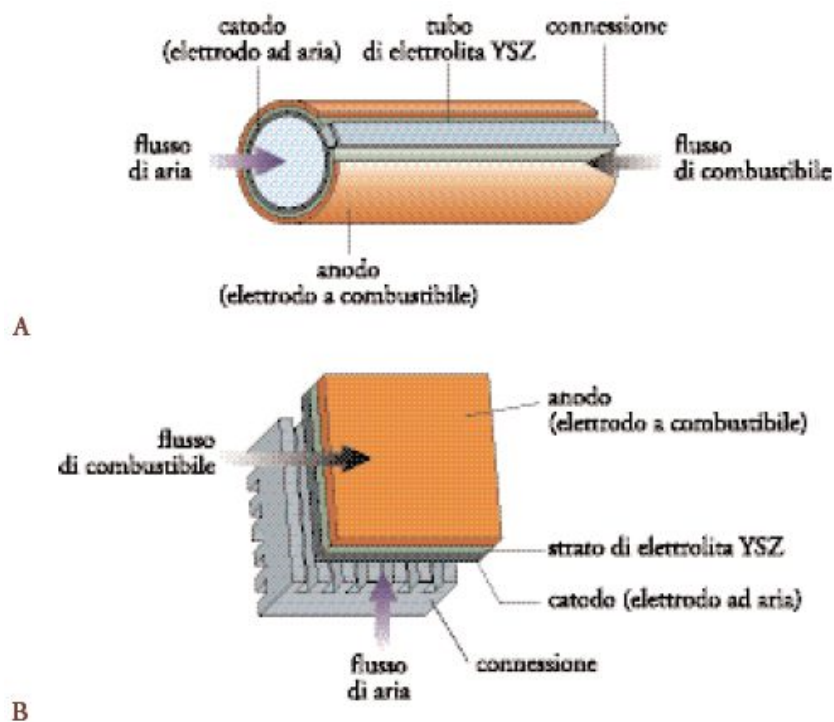
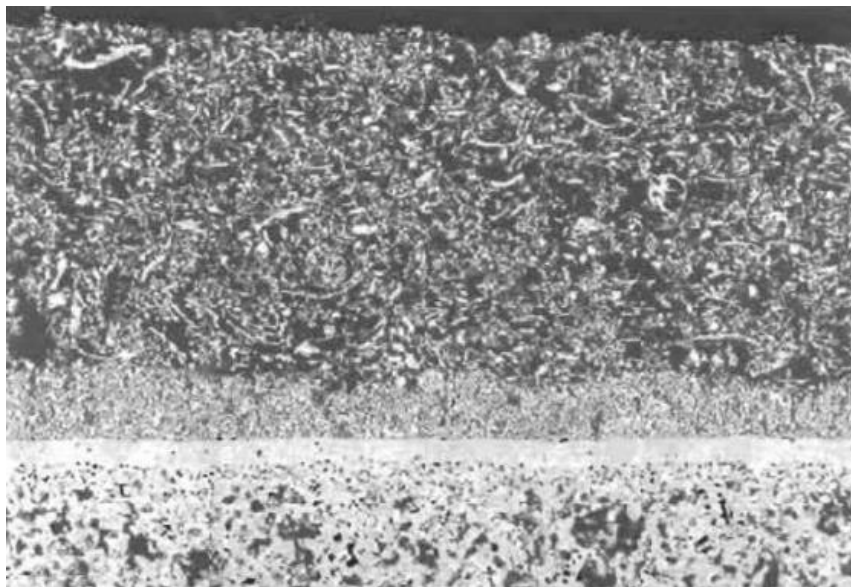


Figura 1.2 Tipiche configurazioni delle SOFC: tubolare (A) e planare (B)

In questa tesi vengono prese in considerazione SOFC planari anodo-supportate. Riducendo sufficientemente lo spessore dell'elettrolita, che è lo strato in cui sono presenti le maggiori perdite ohmiche, è possibile operare in un range di temperatura più basso, tipicamente tra 600°C e 800°C. Come esempio, la Figura 1.3 mostra la sezione di una cella SOFC di tipo Ni-cermet/YSZ/LSM supportata all'anodo. Nella parte superiore dell'immagine è visibile l'intero strato catodico poroso (30  $\mu\text{m}$ ), all'interno del quale la corrente di aria diffonde e raggiunge l'interfaccia con lo strato elettrolitico denso (< 10  $\mu\text{m}$ ). Nella parte inferiore è visibile una porzione dello strato poroso anodico (spessore complessivo pari a 0,5 mm), realizzato a partire da Ni-cermet granulare (diametro medio dei grani originali: 1  $\mu\text{m}$ ), all'interno del quale il combustibile diffonde e raggiunge l'interfaccia con lo strato elettrolitico.

In Figura 1.3 è anche visibile uno strato poroso più denso tra l'elettrolita e il catodo, fatto di SDC (ossidi di cerio dopati con ossidi di samario, Samaria Doped Ceria). Questo strato aiuta a limitare la formazione di fasi secondarie non conduttive (per esempio lo zirconato di lantanio), dovute all'inter-diffusione degli elementi del materiale catodico e dell'elettrolita. Nel caso in cui vengano usate interconnessioni in acciaio (Crofer o Inconel), possono essere presenti anche degli strati protettivi tra gli elettrodi per limitare la diffusione del cromo ed il conseguente avvelenamento dello strato.



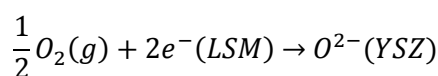
**Figura 1.3 Sezione di una cella SOFC supportata all'anodo (Immagine SEM[1.2])**

Dalla struttura descritta emerge chiaramente l'importanza che i fattori morfologici assumono per il buon funzionamento della cella, oltre a quelli strettamente chimici ed elettrochimici propri dei materiali. Gli strati elettrodiici devono essere sufficientemente porosi per garantire una buona diffusione dei gas all'interno della struttura fino all'interfaccia con l'elettrolita. Analogamente, devono poter garantire il rapido smaltimento dei prodotti di reazione, minimizzando i gradienti di concentrazione e l'insorgere di possibili limitazioni diffusive. Nello stesso tempo, nelle celle elettrolita supportate, la rigidità dello strato deve essere sufficientemente elevata per impedire la rottura meccanica della cella. Inoltre, nel caso in cui vengano utilizzati in maniera diretta idrocarburi o miscele di monossido di carbonio e idrogeno (chiamate gas di sintesi, o syngas), il materiale anodico deve garantire reattività di tipo

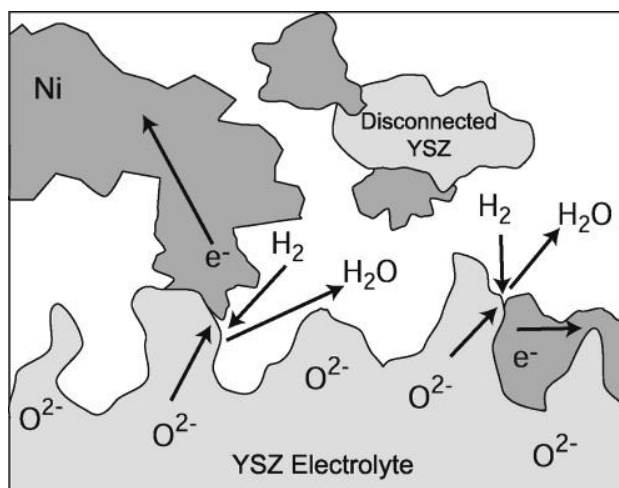


catalitico e pertanto avere sufficiente superficie attiva per unità di volume. Con riferimento al processo chimico, è facile comprendere come la morfologia dell'interfaccia elettrolita/elettrodo assuma un ruolo cruciale per le prestazioni della SOFC: l'interfaccia è infatti la regione in cui avvengono le reazioni elettrochimiche, pertanto la sua estensione e la sua conformazione devono essere il più possibile ottimizzate durante la fase di preparazione della cella. Questa regione assume un ruolo ancora più critico se si considera che di fatto è definita dalla presenza di tre diverse fasi: quella gassosa, da cui proviene il reagente e in cui viene emesso il prodotto; quella solida elettrolitica, che fornisce o sottrae lo ione  $O^{2-}$ ; quella metallica, che fornisce o sottrae il flusso elettronico. Per questa ragione, la zona di interfaccia coinvolta dal processo elettrochimico prende il nome di Three Phase Boundary (TPB).

Qualitativamente, il processo è rappresentato in Figura 1.4, con riferimento alla reazione di attivazione della molecola di  $O_2$ , che avviene al catodo secondo la seguente stechiometria globale:



Nel caso mostrato in Figura 1.4, la TPB è definita come superficie di contatto fra gas, LSM e YSZ: l'ossigeno in fase gas deve adsorbirsi sulla fase catodica LSM, che fornisce i siti attivi per l'adsorbimento dissociativo della molecola di  $O_2$ . Successivamente gli atomi di ossigeno diffondono fino all'interfaccia con la YSZ, dove ricevono gli elettroni necessari alla riduzione (elettroni ottenuti grazie al carattere metallico della fase LSM) e migrano all'interno del reticolo della YSZ (reazione di inclusione). Uno scenario analogo può essere descritto nel caso dell'interfaccia anodo/elettrolita.



**Figura 1.4 Rappresentazione della TPB al catodo [1.1]**

### **1.3 Utilizzo di SOFC in presenza di syngas**

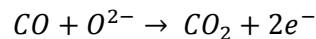
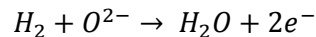
Una delle caratteristiche più interessanti che distingue le SOFC rispetto ad altre celle sviluppate per applicazioni mobili e per la produzione di potenza distribuita è quella di poter utilizzare un ampio spettro di combustibili, in alcuni casi senza la necessità di uno stadio di reforming esterno all'anodo. Questa possibilità è legata principalmente alle alte temperature di esercizio e porta ai seguenti vantaggi:

- Potenziali standard superiori (per temperatura superiore a 700°C e pressione atmosferica);
- Rendimenti ideali superiori;
- Apparecchiature di dimensioni inferiori (assenza di reattori di reforming esterni alla cella).

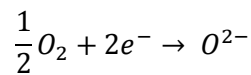
L'utilizzo diretto di idrocarburi all'anodo introduce anche complessità aggiuntive rispetto all'impiego di idrogeno. Queste complessità sono principalmente legate alle reazioni catalizzate dal materiale anodico:

- Disattivazione dei materiali anodici per formazione di nerofumo;
- Insorgenza di gradienti termici negli strati anodici.

Conviene analizzare i vantaggi e gli svantaggi elencati. Dal punto di vista termodinamico, il vantaggio derivato dall'elettro-ossidazione diretta di un idrocarburo all'anodo può essere evidenziato attraverso il calcolo dei potenziali di Nernst. Nel caso dei due combustibili analizzati nel presente lavoro di tesi, all'anodo si possono avere le seguenti reazioni:



In tutti i casi invece, al catodo si ha:



Per il calcolo del potenziale di Nernst bisogna definire l'espressione del lavoro elettrico  $W_{el}$ :

$$W_{el} = qE = nFE = -\Delta G \quad (1.1)$$

In cui:

- $q$  = carica elettrica [C]
- $E$  = potenziale [V]
- $n$  = numero di elettroni
- $F$  = costante di Faraday = 96485 [C/mol]
- $\Delta G$  = energia libera di Gibbs molare della reazione [J/mol]

Si ottiene quindi l'espressione:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (1.2)$$

Si considera la relazione tra energia libera  $\Delta G$ , energia libera standard di reazione  $\Delta G_R^0$  e attività delle specie reagenti:

$$\Delta G = \Delta G_R^0 + RT \ln \prod_{i=1}^{NSpecie} a_i^{v_i} (T, P, x_i) \quad (1.3)$$

Da cui, utilizzando le relazioni precedenti, con  $E_0 = \frac{-\Delta G_0}{nF}$  si ottiene:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \prod_{i=1}^{NSpecie} a_i^{v_i} (T, P, x_i) \quad (1.4)$$

In questa relazione:

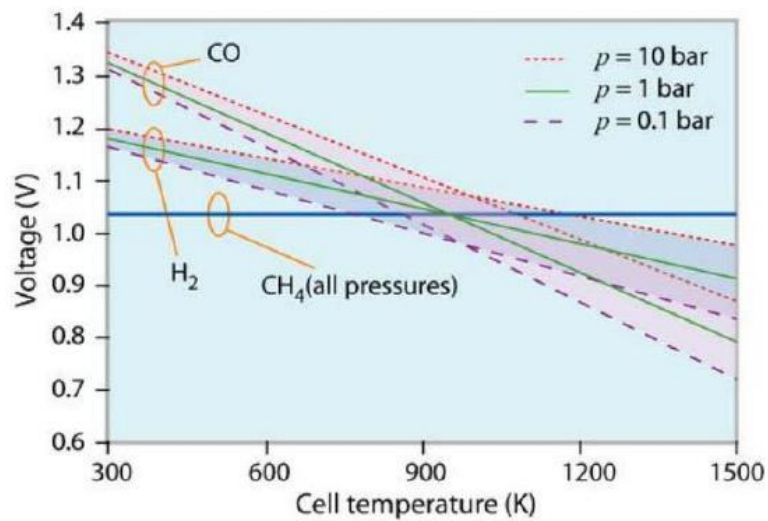
- $E_0$  = potenziale standard della reazione, calcolato alla temperatura di reazione e a 1 atm [V]
- $R$  = costante universale dei gas = 8,314 [J/(mol\*K)]
- $a_i$  = attività del componente i-esimo
- $v_i$  = coefficiente stechiometrico della specie i-esima nella reazione considerata

Questa relazione mostra che al variare delle reazioni elettrochimiche varia anche il potenziale di Nernst, che è di fatto il potenziale massimo teorico della cella. Il calcolo dei potenziali standard di cella associati alle tre diverse reazioni di ossidazione è riassunto in Tabella 1.2, per una condizione di pressione atmosferica e 900°C.

Reazione Globale	Equazione di Nernst	$E_0$ (T = 900°C, 1 atm)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \right)$	0.978 V
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} \right)$	0.977 V

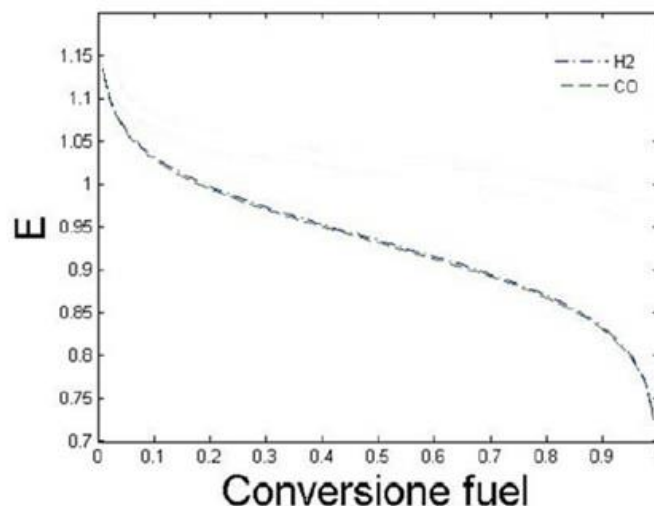
**Tabella 1.2 Potenziale standard per le reazioni di ossidazione di H<sub>2</sub> e CO a 900°C e 1 atm**

L'andamento dei potenziali standard in funzione della temperatura e della pressione per le tre reazioni considerate è riportato in Figura 1.5. All'aumentare della temperatura, il potenziale delle reazioni di ossidazione di H<sub>2</sub> e CO diminuisce. Al variare della pressione, si nota come i potenziali di ossidazione di H<sub>2</sub> e CO aumentino, coerentemente al fatto che le reazioni diminuiscono il numero di moli totali (questa è la ragione per cui si stanno attualmente studiando applicazioni per l'utilizzo di SOFC in pressione).



**Figura 1.5** Variazione del potenziale di Nernst in funzione di temperatura e pressione per le reazioni di ossidazione di CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CO [1.2]

Il potenziale di Nernst è definito in condizioni di equilibrio termodinamico, perciò varia al variare della composizione in uscita dalla cella. Al variare della densità di corrente applicata, la conversione di combustibile e comburente varia e di conseguenza anche la composizione del gas in uscita dalla cella, in accordo con la stechiometria di reazione. Diventa utile quindi analizzare la variazione del potenziale di Nernst nel caso delle due reazioni considerate, in funzione della conversione del combustibile. In Figura 1.6 vengono riportate le tre curve per una temperatura di 700°C, pressione atmosferica, eccesso di aria del 50% rispetto allo stechiometrico e corrente pura di combustibile. Le curve mostrano che il potenziale di Nernst calcolato diminuisce all'aumentare della conversione, conseguentemente alla diminuzione della pressione parziale dei reagenti e all'aumento della pressione parziale dei prodotti.



**Figura 1.6** Potenziale di Nernst in funzione della conversione, per l'ossidazione di H<sub>2</sub> e CO. T = 700°C, P = 1 atm, eccesso di aria al catodo pari al 50% rispetto allo stechiometrico, combustibile alimentato puro

Il potenziale di Nernst calcolato in Figura 1.6 è in realtà una condizione ideale, a cui la cella si avvicina soltanto quando il circuito elettrico è aperto e non c'è estrazione di corrente. Questo potenziale differisce da quello effettivamente estratto a causa di perdite (polarizzazioni) che si attivano durante l'uso della cella. Esistono principalmente tre contributi che causano un abbassamento del valore del potenziale di cella rispetto al potenziale di Nernst:

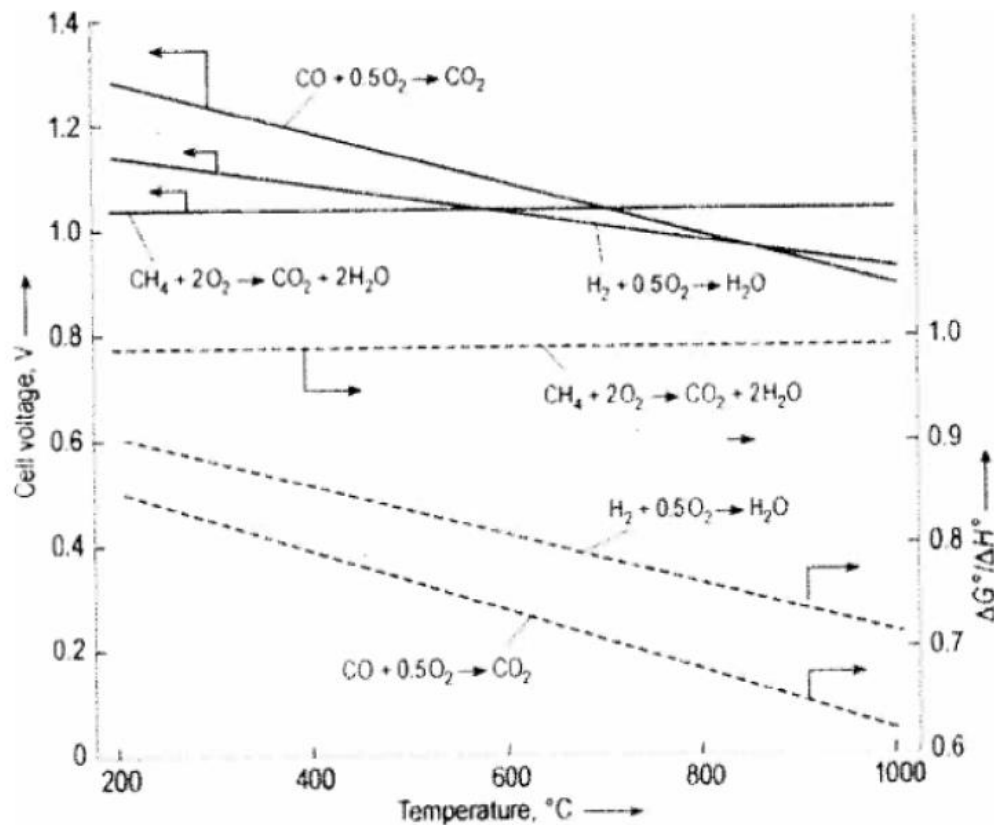
- **Polarizzazione di attivazione** ( $\eta_{act}$ ): caduta di tensione dovuta alla soglia energetica (energia di attivazione) che si deve superare affinché una reazione si verifichi;
- **Polarizzazione di concentrazione** ( $\eta_{conc}$ ): caduta di tensione associata ai gradienti di concentrazione che si sviluppano all'interno degli elettrodi;
- **Polarizzazione ohmica** ( $\eta_{ohm}$ ): caduta di tensione causata dalla resistenza al trasporto degli elettroni negli elettrodi e al passaggio degli ioni attraverso l'elettrolita.

L'impatto di queste polarizzazioni sul potenziale di cella dipende in generale da diversi fattori, di natura strutturale (porosità degli elettrodi, spessore, estensione della TPB) o di natura cinetica (conducibilità dei materiali, capacità dei materiali di attivare le reazioni di elettro-ossidazione e di catalisi eterogenea) ed è oggetto del modello discusso nei capitoli successivi del lavoro di tesi. L'interesse legato all'utilizzo diretto di idrocarburi nella fuel cell è legato anche all'elevata efficienza energetica raggiungibile. Il rendimento ideale di una fuel cell è dato dalla seguente relazione:

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G_R}{\Delta H_R} = \frac{\Delta H_R - T\Delta S_R}{\Delta H_R} \quad (1.5)$$

In cui:

- $\Delta G_R$  = variazione dell'energia libera di Gibbs molare associata alla reazione [J/mol]
- $\Delta H_R$  = variazione dell'entalpia molare associata alla reazione [J/mol]
- $\Delta S_R$  = variazione dell'entropia molare associata alla reazione [J/mol/K]
- T = temperatura di reazione [K]

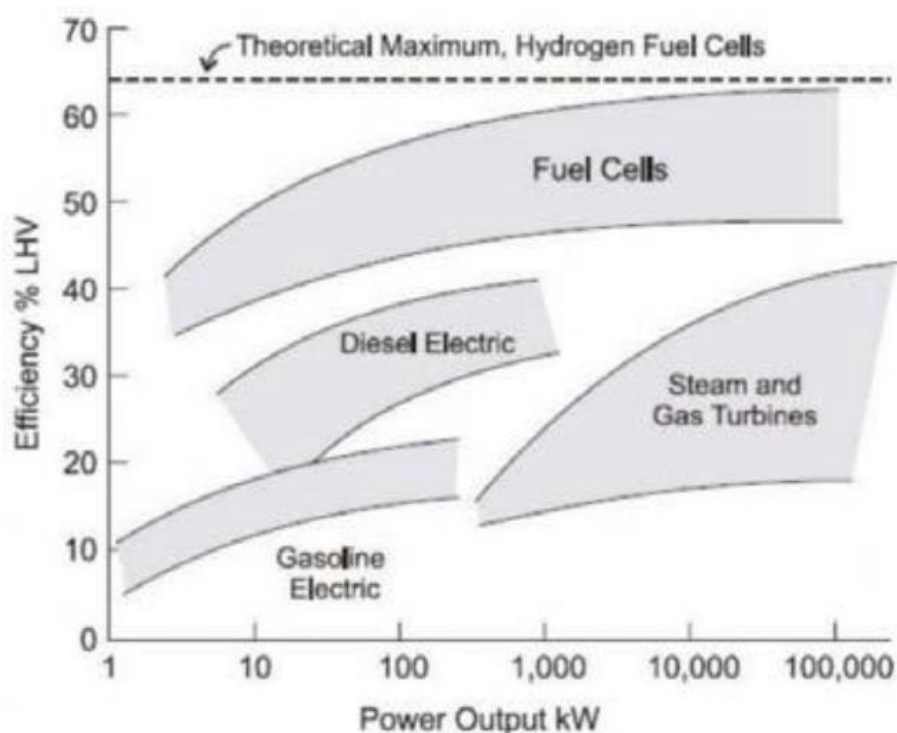


**Figura 1.7 Potenziale standard della reazione e efficienza teorica della cella in funzione della temperatura per le reazioni di ossidazione di CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CO [1.2]**

In accordo con questa osservazione, si può affermare che i rendimenti teorici delle fuel cell raggiungono valori superiori a quelli delle tradizionali macchine termiche, poiché i processi di produzione di energia in una cella a combustibile non sono limitati dal rendimento di Carnot. Il rendimento di Carnot rappresenta il rendimento massimo che può raggiungere una macchina termica una volta nota la temperatura minima e quella massima di esercizio:

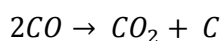
$$\eta_{id,Carnot} = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (1.6)$$

Il rendimento reale globale delle macchine termiche è ottenuto moltiplicando il rendimento di Carnot per i rendimenti intermedi associati ai numerosi passaggi termodinamici e meccanici necessari per ottenere potenza elettrica in uscita. In Figura 1.8 è raffigurato un confronto tra il rendimento globale in funzione della potenza erogata per una fuel cell alimentata a idrogeno e i rendimenti globali ottenuti con alcune macchine termiche tradizionali. Rispetto alle macchine termiche tradizionali, la fuel cell si distingue per il fatto che il rendimento complessivo del processo è dato dal prodotto del rendimento ideale con il rendimento della sezione di condizionamento della potenza, che normalmente è molto elevato.



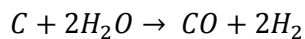
**Figura 1.8 Rendimento globale in funzione della potenza prodotta: confronto tra i rendimenti globali della fuel cell alimentata a H<sub>2</sub> e quelli delle macchine termiche tradizionali**

Dal punto di vista chimico, la ricerca di catalizzatori anodici che consentano l'utilizzo diretto di syngas minimizzando o evitando la formazione di soot (particolato carbonioso) è un argomento molto attuale nel campo delle SOFC. La reazione coinvolta è la dissociazione del monossido di carbonio (reazione di Boudouard):

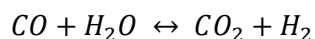


Sperimentalmente si osserva che i tradizionali anodi a base di Ni-cermet vengono disattivati dalla formazione di soot (un fenomeno chiamato coking), che alla lunga diventa un vero e proprio ostacolo per qualsiasi operazione: il soot infatti ricopre i siti attivi metallici, formando o un guscio (coke incapsulato), oppure dei filamenti alla base degli aggregati di nichel, staccandoli meccanicamente dal supporto ceramico (coke filamentoso e corrosione a secco). Recentemente sono stati proposti dei materiali alternativi che siano in grado di processare idrocarburi minimizzando la disattivazione. Le formulazioni sono basate su titanati dopati con stronzio (SrTiO<sub>3</sub>), cermet a base di ossido di cerio, nichel e rame (Ni/Cu/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cromiti e perovskiti a base di cobalto dopati con terre rare. La caratteristica comune di queste formulazioni è la capacità del materiale (o di un componente) di trasferire lo ione ossigeno all'interno del reticolo cristallino, in modo da assicurare la presenza di ossigeno nelle regioni anodiche non direttamente in contatto con l'elettrolita. Questa capacità di condurre lo ione ossigeno garantisce una maggiore capacità di convertire il soot nella regione che si estende oltre la TPB elettrochimicamente attiva.

Da un punto di vista operativo, anche in presenza di anodi convenzionali a base di nichel, è possibile prolungare il tempo di vita del catalizzatore, mantenendo sufficientemente elevata la pressione parziale di H<sub>2</sub>O, sfruttando così l'attivazione della reazione di gassificazione di carbonio:



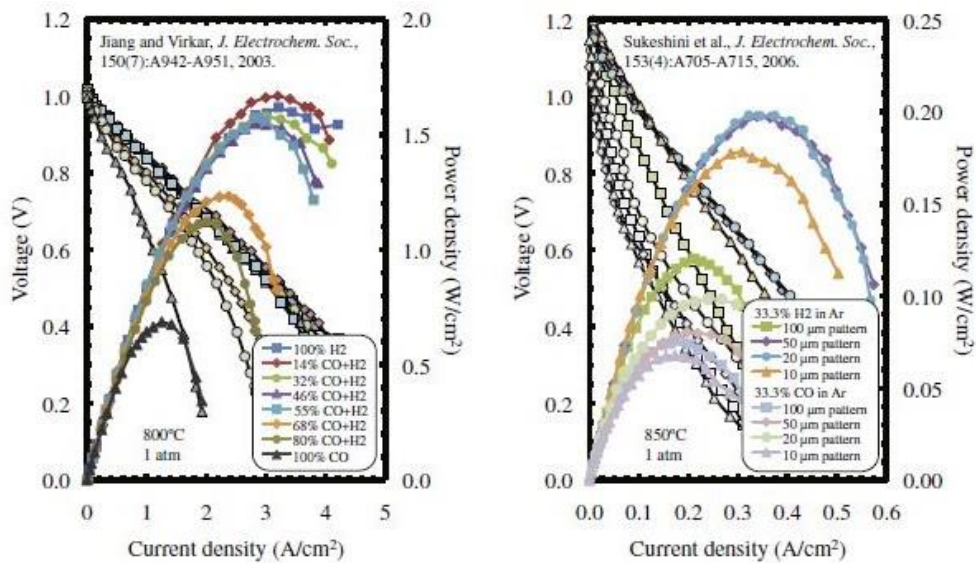
La presenza di acqua nella matrice anodica è una conseguenza della combustione dell'idrogeno: l'acqua formata alla TPB deve contro-diffondere nella struttura porosa dell'anodo per essere espulsa, quindi giunge in contatto con la corrente di alimentazione. Sperimentalmente si è osservato che la concentrazione di H<sub>2</sub>O prodotta dalla sola ossidazione non è sufficiente ad evitare la disattivazione. Alle temperature di esercizio delle SOFC (700-800°C), la presenza di H<sub>2</sub>O è in grado di attivare le reazioni catalitiche di Water Gas Shift (WGS) all'interno della struttura anodica:



Riassumendo, il comportamento di un sistema di questo tipo deve basarsi su queste conoscenze: la cinetica dei processi chimici e le caratteristiche elettrochimiche dei materiali impiegati; i fenomeni di diffusione associati alla struttura degli elettrodi e l'impatto di questi fenomeni sul potenziale delle SOFC; la corrente prodotta. Un modello che sia in grado di tenere in considerazione tutti questi aspetti diventa dunque uno strumento indispensabile per la ricerca di materiali e l'ottimizzazione di celle alimentate da gas di sintesi.

Quando vengono alimentati simultaneamente CO e H<sub>2</sub>, i meccanismi presenti nella fuel cell si fanno molto più complessi: il trasferimento parallelo di carica, la reazione di WGS e le interazioni di diverse specie adsorbite sono esempi dei fenomeni che si possono attivare. Il comportamento della SOFC non è standard per tutti i materiali di cui sono costituite le celle stesse. Alcuni materiali, come il nichel, si comportano come ossidatori di H<sub>2</sub>, cioè al diminuire della concentrazione dell'idrogeno alimentato la corrente estratta dalla cella diminuisce. Altri materiali invece si comportano come ossidatori di monossido di carbonio, cioè all'aumentare della quantità di CO alimentato all'anodo aumenta la densità di corrente estratta dalla fuel cell. Nella seguente figura sono mostrati gli andamenti delle curve di polarizzazione e della potenza specifica di due differenti celle alimentate con gas di sintesi. La figura di destra mostra l'andamento per una celle Ni-YSZ, che conferma quanto detto prima.





**Figura 1.9 Performance di SOFC alimentate con gas di sintesi [1.3]**

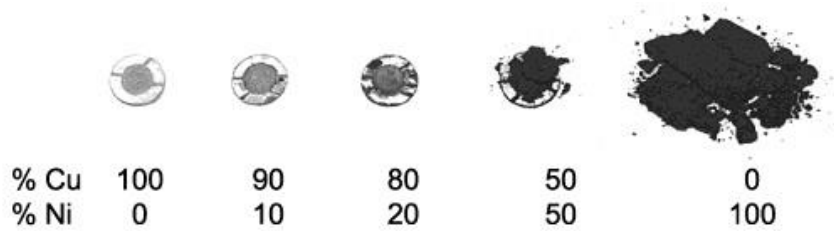
Nel lavoro di tesi si è cercato di modellare il comportamento di due fuel cell prodotte con materiali diversi: una cella tradizionale a base di nichel e ossido di zirconia; successivamente sono state analizzate IT-SOFC a base di ceria introdotte nel prossimo paragrafo.

#### **1.4 Elettroliti a base di ceria**

Un elettrolita dopato con ceria viene proposto come alternativa per fuel cell di tipo SOFC a bassa e media temperatura (*IT-SOFC*). I vantaggi derivanti dall'operare a temperature più basse sono principalmente una riduzione degli stress termo-meccanici ed un rallentamento della velocità di formazione di prodotti carboniosi (il coking è un processo endotermico e, per questo, è favorito alle alte temperature). Come già anticipato nel paragrafo precedente, i principali problemi legati all'utilizzo di celle con anodi a base di nichel sono:

- Disattivazione per coking;
- Ridotta tolleranza allo zolfo;
- Sinterizzazione.

Per ovviare a queste criticità si stanno, dunque, studiando SOFC realizzate con materiali in grado di funzionare a temperature intermedie e, in particolare, in un intervallo compreso tra 600°C e 700°C; in questo modo viene sfavorito il fenomeno endotermico di formazione del coke, favorito alla alte temperature. Nel presente lavoro di tesi sono stati esaminati dati prodotti da celle con anodi a base di ceria e con promotori a base di rame e palladio, in grado di operare nell'intervallo termico appena definito e di minimizzare il deposito di materiale carbonioso. La Figura 1.10 seguente mette a confronto la formazione di soot in funzione della percentuale di rame presente nella cella a base di nichel.



**Figura 1.10 Formazione di soot al variare di Cu [1.1]**

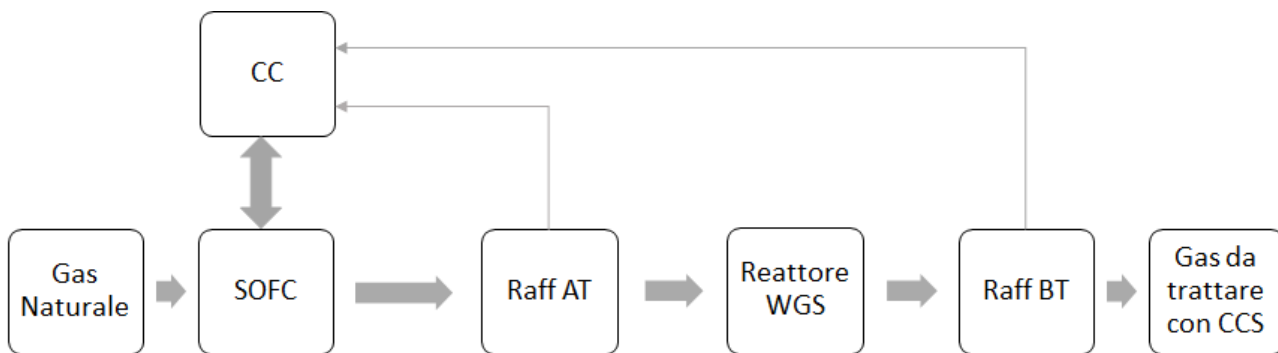
A parità di condizioni operative, la figura mostra chiaramente la maggior tendenza del nichel puro a dare fenomeni di coking, con la conseguente disattivazione per fouling dei siti attivi superficiali. Dalla letteratura è noto che gli elettroliti a base di ceria sono caratterizzati da una scarsa efficienza elettrica, intesa come quantità di corrente estratta, poiché sono elettroliti del tipo *MIEC*, in grado cioè di condurre non soltanto ioni, ma anche elettroni. Per questo motivo, anche in assenza di un potenziale elettrico applicato alla cella, la presenza di un ambiente ossidante e di uno riducente ai capi della fuel cell stessa produce una corrente interna all'elettrolita, chiamata corrente di cortocircuito. Al fine di migliorare la conduzione dello ione  $O^{2-}$  e quindi aumentare la densità di corrente estratta dalla cella, si sta studiando la possibilità di utilizzare diversi cationi, a valenza inferiore rispetto alla ceria, come dopanti o co-dopanti; tra questi, si trovano  $Sm^{3+}$  (samario),  $Gd^{3+}$  (gadolinio) e  $La^{3+}$  (lantanio).

### 1.5 Utilizzo delle SOFC in ambito energetico

In campo energetico le SOFC e le fuel cell in generale non vengono utilizzate come una cella singola, ma sono utilizzate come stack di celle. Lo stack è una matrice di celle che è organizzato con celle in serie e in parallelo. Le celle in serie aumentano la tensione, mentre la configurazione in parallelo aumenta la corrente prodotta. In base allo scopo per cui lo stack viene costruito si possono avere diversi arrangiamenti.

Vi sono arrangiamenti diversi anche nel caso in cui l'obiettivo sia un'applicazione di grande scala piuttosto che di piccola scala.

Per quanto riguarda la grande generazione, un esempio di configurazione è quella di un ciclo con CCS (Carbon Capture and Storage) il ciclo è organizzato come in figura:



**Figura 1.11 Schema a blocchi di una centrale di grande taglia con SOFC**

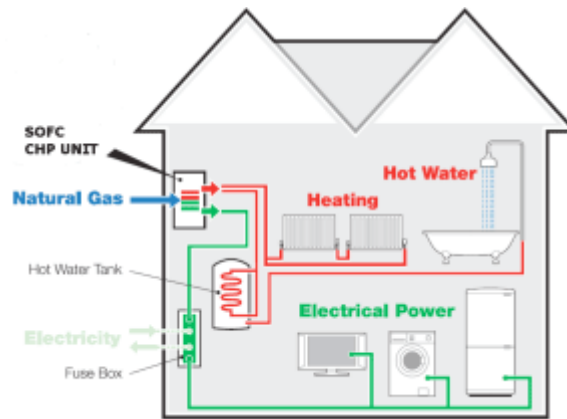
Il gas naturale viene alimentato all'anodo della SOFC. Al catodo, viene inviata aria già utilizzata dal Ciclo Combinato(CC). L'aria impoverita di ossigeno scaricata dal catodo viene re-inviata al CC. I gas scaricati dall'anodo vengono inviati prima a dei raffreddatori successivi allo scopo di produrre vapore ad alta temperatura, a un reattore di WGS, che oltre a diminuire la temperatura della corrente gassosa aumenta la concentrazione di CO<sub>2</sub>. Infine a un terzo, ed ultimo, raffreddamento che produce vapore di bassa temperatura. Le correnti di vapore prodotte vengono inviate al CC. I gas esausti possono essere trattati con:

- Separazione Criogenica
- Sistema ossi-combustione

Con questo sistema si riesce a raggiungere rendimenti globali del 60% irraggiungibili con cicli standard.

Per quanto riguarda la generazione distribuita e di piccola taglia attraverso le SOFC si riesce a sfruttare un unico vettore energetico di energia primaria per produrre sia energia elettrica che calore. Per questo motivo si parla di microgenerazione distribuita. Attraverso l'utilizzo di una SOFC infatti è possibile ottenere efficienze elettriche fino al 60% ed efficienze complessive (elettricità e calore) oltre il 90% - valori impensabili per altre tecnologie di piccola taglia ed in particolare per le applicazioni di tipo residenziale (1-10 kW).

Un esempio viene mostrato nella figura sottostante:

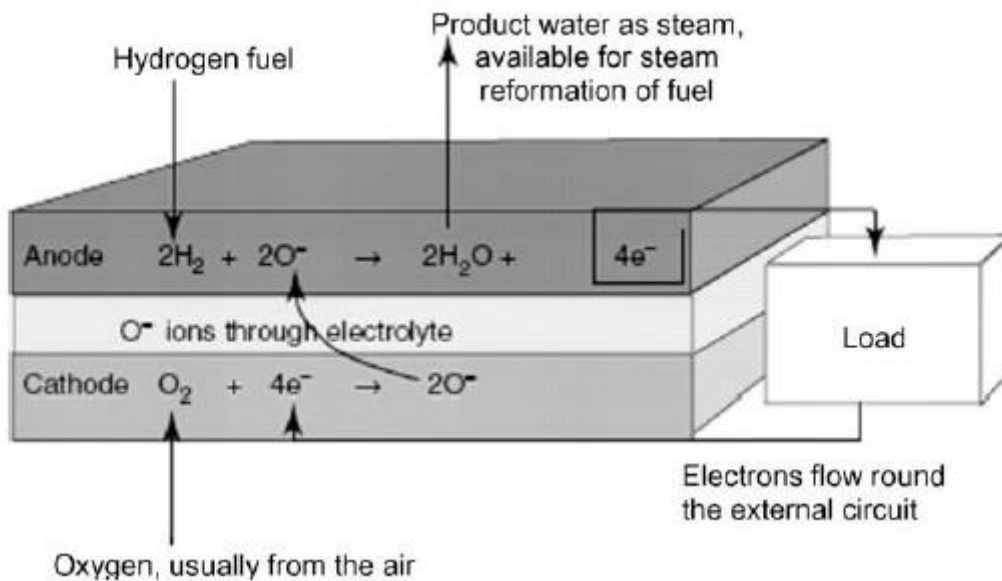


**Figura 1.12 Esempio di una tipica configurazione domestica con utilizzo di una SOFC**

In figura 1.12 è mostrata l'integrazione di una caldaia SOFC con le utilities domestiche, attraverso lo sfruttamento di un accumulo termico e l'interfaccia con la rete elettrica. Dato che le SOFC possono essere prodotte in scale che vanno da alcuni Watt a diverse centinaia di Kilowatt senza comprometterne l'efficienza, possono servire una vasta gamma di applicazioni, mantenendo le qualità di silenziosità e flessibilità nel combustibile utilizzato.

### **1.6 L'impedenza per una SOFC a corrente alternata**

Come mostrato in Figura 1.13, la singola cella SOFC è composta da due elettrodi porosi (rispettivamente l'anodo e il catodo) e da un materiale ceramico capace di condurre gli ioni ossigeno che viene utilizzato come elettrolita solido. I principi operativi di una SOFC comprendono la riduzione dell' $O_2$  molecolare al catodo e la diffusione dello ione  $O^{2-}$  prodotto, attraverso l'elettrolita fino all'anodo, dove reagisce con il combustibile (ad esempio idrogeno) a formare acqua. Contemporaneamente, è attivo un flusso di elettroni che passa dall'anodo al catodo, attraverso un circuito esterno, producono potenza utile. In questo modo è realizzata la conversione da energia chimica a energia elettrica.



**Figura 1.13 Principio operativo di una SOFC**

L'impedenza a corrente alternata  $Z(j\omega)$  è definita come estensione del concetto di resistenza. Nell'analisi degli apparecchi elettrochimici, come batterie e celle a combustibile, l'impedenza è diventata un concetto fondamentale. Le tecniche di spettroscopia di impedenza sono largamente utilizzate per la diagnosi dello stato operativo delle celle a combustibile. Nella diagnosi, le analisi di impedenza sono utili soprattutto come strumento per comprendere i meccanismi di reazione e per ottimizzare la progettazione e la realizzazione degli elettrodi. Questa tecnica porta a tre vantaggi principali:

- L'approccio non è invasivo: lo stimolo elettrico sulla cella non danneggia né modifica il sistema.
- La separazione dei vari processi: nello strato reattivo si ritrovano nello stesso momento gas, specie ioniche ed elettroni, che innescano fenomeni differenti (come trasporto di carica, scambio di massa e assorbimento e desorbimento di specie reattive). Il metodo della spettroscopia di impedenza permette l'individuazione e l'analisi di ogni singolo fenomeno.
- La risoluzione dei dati di EIS è elevata grazie al metodo di raccolta ed rielaborazione automatico e digitalizzato.

Durante un processo di misura, se si utilizza un segnale di voltaggio sinusoidale,  $V(t) = V\cos(2\pi ft + \phi)$  per eccitare un sistema lineare invariante nel tempo, in accordo con la teoria dei sistemi lineari, si ottiene una risposta in corrente alternata  $i(t) = I\cos(2\pi ft + \varphi)$ , alla stessa frequenza di  $V(t)$ .  $V$  e  $\varphi$  definiscono rispettivamente l'ampiezza e la fase iniziale di  $i(t)$ .

Solitamente le relazioni di voltaggio e corrente possono essere mappate e convertite da un dominio temporale ad uno complesso:

$$V^*(t) = V\exp(2\pi ft + \phi) \quad (1.7)$$

$$i^*(t) = I \exp(2\pi f t + \varphi) \quad (1.8)$$

È possibile quindi descrivere la relazione tra eccitazione e segnale di output in termini sia di fase che di modulo. Se  $\omega = 2\pi f$  viene definita come un angolo di frequenza, le funzioni trasformate risultano:

$$Y(j\omega) = \frac{i^*(t)}{v^*(t)} = \frac{I}{V} \exp(j(\varphi - \phi)) \quad (1.8)$$

$$|Y(j\omega)| = \frac{I}{V} \quad e \quad \psi = \varphi - \phi \quad (1.9)$$

$$Y(j\omega) = |Y(j\omega)| \cdot \exp(j\psi) = |Y(j\omega)| \cdot \cos(\psi) + j|Y(j\omega)| \cdot \sin(\psi) \quad (1.10)$$

Dove  $|Y(j\omega)|$  rappresenta il modulo di  $Y(j\omega)$  e riflette l'ampiezza della funzione di trasferimento tra eccitazione e segnale in risposta, con frequenza  $f$ .  $\psi$  denota la fase di  $Y(j\omega)$  e riflette la fase della funzione di trasferimento del medesimo fenomeno.

Considerando che  $i(t) = I \cos(2\pi f t + \varphi)$  è usato come segnale di eccitazione mentre  $V(t) = V \cos(2\pi f t + \phi)$  come segnale di output, si possono definire le seguenti relazioni:

$$Z(j\omega) = \frac{v^*(t)}{i^*(t)} = \frac{V}{I} \exp(j(\phi - \varphi)) \quad (1.11)$$

$$Z(j\omega) = |Z(j\omega)| \cdot \exp(j\psi) = |Z(j\omega)| \cdot \cos(\psi) + j|Z(j\omega)| \cdot \sin(\psi) \quad (1.12)$$

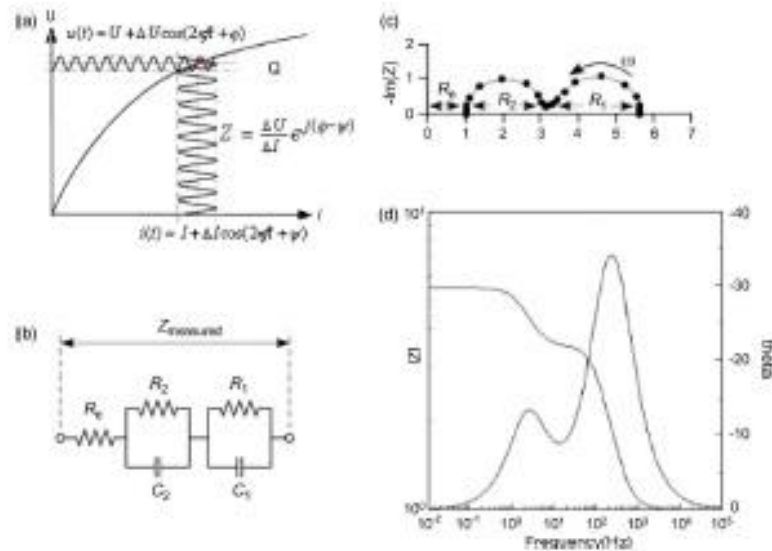
Sia il modulo che l'angolo di fase sono funzioni della frequenza. In generale  $Z(j\omega)$  è l'impedenza in corrente alternata e  $Y(j\omega)$  è l'ammettanza, si dimostra facilmente che sono una l'inverso dell'altra.

Le SOFC sono sistemi complicati contenenti vari processi chimici, di scambio di massa e elettrochimici. L'accoppiamento di questa varietà di processi è la causa della non linearità del sistema. Formalmente, dal punto di vista matematico, la descrizione della funzione di trasferimento è data da un sistema non lineare, che riflette la relazione tra voltaggio e corrente alle diverse frequenze. Tuttavia, quando si applica una corrente alternata con modulo inferiore ad un certo valore soglia, le equazioni del sistema tendono ad essere equazioni lineari. Per questa ragione, sperimentalmente, le prove vengono eseguite con segnali di ampiezza non superiore a 50mV in potenziale o 1mA di corrente.

Questa linearizzazione approssimata può essere derivata anche sulla base dell'analisi dei circuiti non lineari. Si immagini che l'andamento della curva/potenziale corrente sia simile a quello mostrato in figura 1.9a, e che la piccola ampiezza del voltaggio cosinusoidale sia sovrapposta al voltaggio  $V$  del punto di funzionamento statico  $Q(V, I)$ . Si osserverà una piccola perturbazione cosinusoidale. Quando il sistema lavora nell'intorno del punto  $Q$ , si può sviluppare il potenziale con un polinomio di Taylor.

$$\Delta V = \left(\frac{dV}{di}\right)_{V,I} \Delta i + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d^2V}{d^2i}\right)_{V,I} \Delta i^2 + \dots \quad (1.13)$$

Se l'ampiezza della perturbazione è sufficientemente piccola, si possono trascurare i termini di ordine superiore al primo. Quindi una SOFC può essere trattata come un sistema lineare per la stima dell'impedenza, se la perturbazione è inferiore a un valore soglia.



**Figura 1.14 Analisi impedenza AC di una SOFC sottoposta a una perturbazione di piccola ampiezza. (a) curve potenziale-corrente; (b) un possibile modello a circuiti equivalenti per l'impedenza; (c) diagramma di Nyquist dell'impedenza Z; (d) diagramma di bode dell'impedenza Z**

Quando una perturbazione è imposta a una SOFC, si osserva un'impedenza risultante, derivata dalla sovrapposizione di effetti elettrici, elettrochimici e di trasporto di massa:

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (1.14)$$

Z può essere interpretata come funzione di trasferimento del sistema. La funzione di trasferimento può assumere un significato fisico solo sotto le seguenti ipotesi:

- Causalità: la risposta deve essere funzione solo della perturbazione
- Linearità: la risposta del sistema deve poter essere descritta con equazioni differenziali lineari
- Stabilità: il sistema deve tornare al suo stato originario se la perturbazione viene rimossa
- Ogni valore di frequenza deve restituire un valore finito di impedenza, inclusi i limiti a zero e infinito.

Dal momento che il sistema SOFC è molto complesso, non sempre può soddisfare queste ipotesi. Bisogna quindi prestare attenzione quando si svolge un'analisi di impedenza. Il processo chimico-fisico all'interno della cella può essere classificato sia in base ad elementi interni, come il materiale, la composizione e la microstruttura, sia da componenti esterne, quali la temperatura di esercizio. L'impedenza  $Z(j\omega)$  misurata tiene in considerazione la sovrapposizione di questi vari elementi, suggerendo l'esistenza di uno stretto legame tra l'impedenza e le caratteristiche della cella. Sulla base dell'analisi di impedenza, risulta in principio possibile condurre un'ottimizzazione delle prestazioni.



# Capitolo 2

## 2. Modello

Il modello analizzato nel lavoro di tesi permette di calcolare la curva di polarizzazione per una SOFC a bottone e la curva di impedenza a partire da condizioni operative assegnate, nel caso di quattro diversi tipi di combustibile, idrogeno, monossido di carbonio, metano e syngas, puri o in miscela. Il syngas è una miscela di idrogeno e monossido di carbonio. Sono stati inoltre introdotti componenti aggiuntivi inerti e non, quali l'azoto, l'elio, l'acqua e l'anidride carbonica. Il modello utilizzato per la curva di polarizzazione è isoterma, stazionario e monodimensionale invece per la curva di impedenza il modello è isoterma, dinamico e monodimensionale.

### 2.1 Curva di Polarizzazione

La curva di polarizzazione descrive come varia il potenziale ai capi della fuel cell al variare della densità di corrente. L'andamento generico di una curva di polarizzazione è riportato in Figura 2.1.

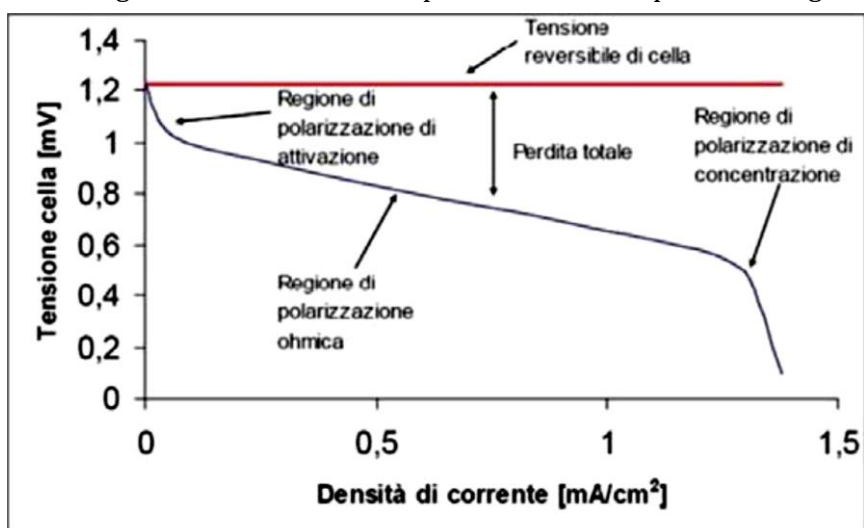


Figura 2.1 Generica curva di polarizzazione.

La curva riportata mostra che il potenziale della cella a combustibile diminuisce all'aumentare della corrente, a partire da un valore iniziale ottenuto a corrente nulla detto OCV (Open Cell Voltage, potenziale a cella aperta), fino ad annullarsi in corrispondenza del valore massimo della corrente estratta. Il potenziale a cella aperta corrisponde al potenziale di Nernst associato alla composizione iniziale alimentata alla cella, a meno di perdite dovute alla non perfetta tenuta dell'elettrolita. Nell'ipotesi di perfetta tenuta fra il compartimento anodico e quello catodico, la cella raggiunge il potenziale nernstiano in assenza di corrente: questa situazione corrisponde dal punto di vista del bilancio di materia a una situazione di conversione nulla dei reagenti. Quando però la corrente viene estratta dalla cella e si realizza conversione netta dei reagenti, il potenziale diminuisce in conseguenza dell'attivazione di fenomeni di polarizzazione, che inducono delle cadute di potenziale rispetto a quello nernstiano di equilibrio. Coerentemente a questo, l'approccio classico per il calcolo della curva di polarizzazione prevede di stimare il potenziale della cella a partire dal potenziale di Nernst per sottrazione dei termini associati ai diversi fenomeni di polarizzazione, secondo la seguente relazione:

$$E_{cella} = E_{Nernst} - \eta_{act_{an}} - \eta_{act_{cat}} - \eta_{ohm} - \eta_{leakage} \quad (2.1)$$

Il potenziale di Nernst è calcolato a partire dalla relazione:

$$E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \prod_{i=1}^{N_{Specie}} a_i^{v_i}(T, P, \vec{x}^W) \quad (2.2)$$

Nella relazione,  $E_0$  è il potenziale standard della reazione, calcolato alla temperatura  $T$  di reazione e a 1 atm. Nella relazione, i coefficienti di attività, la composizione e la pressione parziale delle specie attive dal punto di vista elettrochimico sono valutate all'interfaccia elettrodo/elettrolita e vengono stabilite dal processo di diffusione con reazione interno alla struttura porosa. Nell'ipotesi di miscele ideali e gas ideali i coefficienti di attività sono sostituiti dalle pressioni parziali delle specie all'interfaccia e pertanto la relazione (2.2) si semplifica come:

$$E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \prod_{i=1}^{N_{Specie}} (P_i^W)^{v_i} \quad (2.3)$$

La relazione (2.3) è usata nel modello per il calcolo del potenziale di Nernst. Gli altri contributi che compaiono all'interno dell'equazione della curva di polarizzazione (2.1) sono la polarizzazione legata alle perdite ohmiche, la polarizzazione legata alla non perfetta tenuta della cella (*leakage*) e le polarizzazioni legate all'attivazione delle reazioni elettrochimiche anodica e catodica.

**Polarizzazione di attivazione  $\eta_{act}$**  : è la caduta legata all'attivazione della reazione elettrochimica.  $\eta_{act}$  è associata al contributo di tensione che è necessario spendere per superare la soglia energetica della reazione elettrochimica. Per calcolare questa perdita è stata utilizzata l'equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_0(T, P, \vec{x}) \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_{an} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] - \exp \left[ - \frac{\alpha_{cat} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] \right\} \quad (2.4)$$

Nell'equazione  $i$  è la densità di corrente estratta dalla cella ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),  $i_0$  è la densità di corrente di scambio ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),  $\alpha_{an}$  e  $\alpha_{cat}$  sono i coefficienti di trasferimento di carica rispettivamente anodico e catodico,  $n_{el}$  il numero di elettroni scambiati nella reazione. La relazione di Butler-Volmer è definita per ciascuna singola semi reazione elettrochimica che avviene nella cella: i valori di  $\eta_{act}$ , di  $i_0$  e dei coefficienti  $\alpha$  sono diversi a seconda che la semi reazione sia quella che avviene all'anodo o quella che avviene al catodo. Questa è la ragione per cui all'interno dell'equazione (2.1) sono definiti un valore di polarizzazione per il processo anodico e un valore di polarizzazione per il processo catodico. Da un lato, la relazione di Butler-Volmer lega in maniera implicita il valore della polarizzazione della semi reazione al valore della corrente della cella. Dall'altro, attraverso il termine di corrente di scambio  $i_0$ , che è funzione di temperatura, pressione e composizione all'interfaccia elettrodo/elettrolita, viene introdotta la legge cinetica della semi reazione elettrochimica: in questo modo, la legge di Butler-Volmer esprime la relazione fra cinetica chimica e caduta di potenziale associata.

**Polarizzazione ohmica  $\eta_{ohm}$** : è la caduta di tensione causata dalla resistenza al trasporto delle specie elettriche all'interno della cella (e.g. gli elettroni negli elettrodi e gli ioni attraverso l'elettrolita). Per calcolare questa perdita si utilizza l'equazione:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R_{Cella} \quad (2.5)$$

Nell'equazione  $R_{Cella}$  è la resistenza globale della cella, quindi sono incluse le resistenze elettroniche, ioniche e di contatto: nel presente modello si ipotizza che il contributo principale è la resistenza al trasporto degli ioni attraverso l'elettrolita. Come ragionevole, sono quindi trascurabili tutte le resistenze associate al trasporto degli elettroni, dal momento che la conducibilità elettronica dei materiali di anodo e catodo è sufficientemente elevata. La resistenza dell'elettrolita  $R_{Cella}$  dipende dallo spessore, dalla conducibilità ionica del materiale e dalla sezione trasversale  $S_{cella}$ .

$$R_{cella} = \frac{L_{el}}{\sigma_{ion} S_{cella}} \quad (2.6)$$

La resistenza  $R_{cella}$  è legata alla resistività dalla relazione:

$$R_{cella} = \hat{R}_{el} \cdot L_{el} \quad (2.7)$$

Dal punto di vista chimico, il trasporto delle specie ioniche all'interno del reticolo del materiale elettrolitico è un processo attivato termicamente, che segue una legge di tipo Arrhenius (modificata) i cui coefficienti (il termine pre-esponenziale  $\sigma_{ion}$  e l'energia di attivazione  $E_{Att}$ ) vengono determinati sperimentalmente. La conducibilità ionica è quindi espressa come:

$$\sigma_{ion}(T) = \frac{\sigma_{ion}^0}{T} \exp\left(\frac{-E_{Att}}{RT}\right) \quad (2.8)$$

**Polarizzazione di leakage  $\eta_{leakage}$ :** è la caduta di tensione associata alla non perfetta tenuta della cella. Nel caso in cui l'elettrolita solido presenti delle cricche o micro porosità, una parte dei reagenti è in grado di diffondere da un comparto all'altro e di reagire per via chimica, scavalcando la via elettrochimica che produce corrente. Questo fenomeno, difficilmente evitabile nella pratica, abbassa la tensione ottenibile in cella, anche a circuito aperto. Nella letteratura dedicata alle SOFC, è d'uso utilizzare la seguente relazione empirica:

$$\eta_{leakage} = \eta_{leakage}^0 \cdot \left(1 - \frac{i}{i_{leakage}}\right) \quad (2.9)$$

Nella relazione  $\eta_{leakage}^0$ , è la differenza fra il potenziale di Nernst atteso e l'OCV misurato durante l'esperimento, mentre  $i_{leakage}$  è un parametro ottenuto per adattamento a partire dai dati sperimentali.

Con riferimento all'equazione della curva di polarizzazione (2.1) è importante notare che non sono state incluse esplicitamente le perdite di polarizzazione dovute al gradiente diffusivo che si stabilisce all'interno degli elettrodi porosi.

La polarizzazione di concentrazione  $\eta_{conc}$  è definita come la caduta di tensione dovuta alla diffusione del gas all'interno della struttura porosa degli elettrodi e pertanto varia con le proprietà morfologiche degli elettrodi stessi. Per calcolare questa perdita si utilizza l'equazione:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{n_{el}F} \ln \prod_{i=1}^n \left(\frac{P_i^W}{P_i^B}\right)^{\nu_i} \quad (2.10)$$

Nell'equazione,  $P_i^W$  e  $P_i^B$  sono rispettivamente la pressione parziale della specie  $i$ -esima all'interfaccia elettrodo/elettrolita e la pressione parziale delle specie  $i$ -esima nel bulk della fase gassosa esterna all'elettrodo. È d'uso inoltre scrivere un termine di polarizzazione per concentrazione riferito al catodo e uno riferito all'anodo. È facile mostrare che i termini di polarizzazione per concentrazione sono inclusi implicitamente all'interno del valore del potenziale di Nernst nel momento in cui quest'ultimo viene valutato utilizzando la composizione di interfaccia. È possibile esplicitare le polarizzazioni di concentrazione calcolando il potenziale di Nernst con la composizione del bulk della fase gassosa, come segue:

$$E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \prod_{i=1}^n (P_i^B)^{\nu_i} - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \prod_{i=1}^n \left(\frac{P_i^W}{P_i^B}\right)^{\nu_i} = E_{Nernst}(\vec{P}^B) - \eta_{conc} \quad (2.11)$$

Tutto ciò vale per alimentazione mono combustibile, per metano, idrogeno e monossido di carbonio alimentati puri e in miscela con inerti (azoto o elio). Per quanto riguarda il caso di alimentazione con syngas sarà esaminato con maggiore dettaglio nel paragrafo 2.4.

## 2.2 Modello di diffusione con reazione

Lo scopo del modello della SOFC è calcolare la variazione della tensione ai capi della cella in funzione di alcune grandezze operative, ovvero la densità di corrente, la temperatura, la pressione e la composizione del combustibile alimentato. Con riferimento all'equazione della curva di polarizzazione (2.1) si nota che, in condizioni di temperatura e pressioni fissate, il valore del potenziale della cella dipende dalla corrente circolante e dalla composizione della fase gassosa all'interno degli elettrodi. Per definire il sistema risolvibile, è quindi necessario adottare un modello per descrivere la diffusione del gas nel mezzo poroso. Si è scelto di utilizzare il modello Dusty Gas. Le equazioni del problema della diffusione con reazione sono:

$$\frac{dC_j}{dz} + \sum_j^{N_{Specie}} \frac{C_j J_i - C_i J_j}{C_{tot} D_{ij}^{Mol,eff}} + \frac{J_i}{D_i^{Knu,eff}} + \frac{B}{\mu} \frac{C_i}{D_i^{Knu,eff}} \frac{dP}{dz} = 0 \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} \cdot \varepsilon = - \frac{\partial J_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{N_{Reazioni}} \nu_{ij} r_{het} a_s \quad (2.13)$$

Per calcolare la concentrazione della specie *i*-esima è necessario introdurre il flusso molare diffusivo  $J_i$  (mol/m<sup>2</sup>/s) corrispondente. L'equazione (2.13) esprime la variazione del flusso diffusivo causata dalla presenza di reazioni eterogenee lungo la coordinata assiale *z* dell'elettrodo: nel caso dell'anodo, dove si possono attivare le reazioni di Steam Reforming e Water Gas Shift, il termine  $r_{het}$  può essere diverso da zero (a seconda della composizione del combustibile); nel caso del catodo, non c'è alcuna reazione eterogenea in grado di consumare l'ossigeno e  $r_{het}$  è nullo. Come spiegato nel seguito, le reazioni elettrochimiche si considerano infatti concentrate all'interfaccia fra elettrodo ed elettrolita. L'equazione del modello Dusty Gas (2.12) esprime la variazione della concentrazione della specie *i*-esima in funzione del flusso diffusivo di tutte le specie presenti nel volume poroso: il modello include il meccanismo di diffusione molecolare delle specie gassose e quello alla Knudsen. Nell'equazione, la presenza del termine di diffusione alla Knudsen impone inoltre l'introduzione del termine di flusso viscoso, funzione della variazione di pressione lungo la coordinata assiale dell'elettrodo.

I coefficienti di diffusione molecolare binaria  $D_{ij}^{Mol,eff}$  della specie *i*-esima in presenza della specie *j*-esima sono stati stimati con la relazione di Fuller:

$$D_{ij}^{Mol,eff} = \frac{0.00143 \cdot T^{1.75}}{P \cdot \sqrt{\frac{2}{\frac{1}{Mm_i} + \frac{1}{Mm_j}} (vol_i^{1/3} + vol_j^{1/3})^2}} \quad (2.14)$$

Nell'equazione, compaiono i termini legati ai volumi di diffusione delle molecole *i* e *j*. Questi termini, sono parametri disponibili nei database termodinamici (Perry [2.1]) e per le specie utilizzate nel modello, sono stati riportati in Tabella 2.1.

Specie	Volume [cm <sup>3</sup> /mol]
H <sub>2</sub>	7.07
H <sub>2</sub> O	12.7
CH <sub>4</sub>	40.6
CO	18.9
CO <sub>2</sub>	26.9
O <sub>2</sub>	16.6
N <sub>2</sub>	17.9
He	2.88

**Tabella 2.1 Volumi molari di diffusione**

La diffusione secondo Knudsen è descritta dall'equazione:

$$D_i^{Knu} = 0.97 \cdot r_p \sqrt{\frac{T}{Mm_i}} \quad (2.15)$$

In cui  $r_p$  è il raggio medio del poro in  $\mu\text{m}$  ( $D_i^{Knu}$  in  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) Nell'equazione del modello Dusty Gas compaiono i coefficienti di diffusione efficaci. La riduzione dei termini diffusivi in conseguenza della presenza di un mezzo poroso è stata tenuta in conto attraverso i parametri di porosità  $\varepsilon$  (grado di vuoto) e tortuosità  $\tau$ :

$$D_{ij}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \quad (2.16)$$

Nella stima del flusso viscoso, è stato utilizzato il coefficiente di permeabilità B secondo Carman e Kozeny:

$$B = \frac{d_{part}^2}{72} \cdot \frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^2} \quad (2.17)$$

Nella relazione compaiono il diametro medio delle particelle di cui si considera composto il solido poroso  $d_{part}$  e  $\varepsilon$  il grado di vuoto della struttura. La viscosità dinamica è stata stimata con la relazione di Chung accoppiata alle regole di miscelazione di Wilke:

$$\mu_i = 40.85 \cdot \frac{F_C \sqrt{TMm_i}}{v_c^{2/3} \Omega_V} \quad (2.18)$$

In cui  $F_C$  e  $\Omega_V$  sono rispettivamente il fattore di forma della specie e l'integrale di collisione, entrambe variabili stimate con correlazioni note a partire da parametri termodinamici.  $V_C$  è il volume critico della specie.

La scelta del modello Dusty Gas è motivata dalla possibilità di tenere conto del meccanismo di diffusione alla Knudsen oltre a quello molecolare e al contempo includere i gradienti di pressione presenti nel volume poroso. Nel caso di celle SOFC, la porosità degli elettrodi è di norma sufficientemente piccola da dare luogo a flussi diffusivi alla Knudsen di entità paragonabile a quelli molecolari. Inoltre, nel caso in cui siano attive reazioni che non conservano il numero di moli, si ha una variazione significativa della pressione negli elettrodi, in particolare nell'anodo.

Il modello Dusty Gas è ottenuto per estensione del modello di diffusione secondo Stefan e Maxwell. Il modello di Stefan e Maxwell è valido per gas a bassa densità ed è ricavato a partire dall'ipotesi che, all'interno di una miscela gassosa multicomponente, la forza esercitata sulla singola molecola in conseguenza del gradiente di potenziale chimico viene bilanciata esclusivamente dalle forze di attrito causate dalle collisioni con le altre molecole durante moto all'interno del volume della miscela. Considerando una miscela multicomponente, questo bilancio dà luogo alla seguente equazione:

$$-\frac{d\tilde{\mu}_i}{dz} = \frac{RT}{D_{ij}} \cdot \sum_j^{N_{Specie}} x_j \cdot (u_i - u_j) \quad (2.19)$$

In cui  $\tilde{\mu}_i$  è il potenziale chimico molare della specie  $i$  (J/mol),  $x_j$  è la frazione molare della specie  $j$ -esima e  $u$  la velocità. Nell'ipotesi di gas ideali, si può dimostrare che la relazione (2.19) può essere riscritta come:

$$-\frac{dc_i}{dz} = \sum_j^{N_{Specie}} \frac{C_j J_i - C_i J_j}{D_{ij}^{Mol} C_{tot}} \quad (2.20)$$

$C$  è la concentrazione delle specie,  $T_{ot}$  la concentrazione totale e  $J$  i flussi molari diffusivi. Sulla sorta dell'approccio adottato nel modello di Stefan-Maxwell, il modello Dusty Gas è ricavato ipotizzando che:

- Il sistema è all'equilibrio meccanico (l'equilibrio meccanico è raggiunto molto più rapidamente rispetto a quello chimico).
- La pressione può variare nel volume considerato.
- Oltre alla miscela multicomponente di  $N_{specie}$ , è presente una specie  $N+1_{esima}$  (detta Dust) immobile, di concentrazione omogenea e peso molecolare infinito.
- La forza esercitata sulla molecola in conseguenza del potenziale chimico è bilanciata sia dalle forze di attrito dovute alle collisioni con le altre molecole durante il moto, sia da altre forze (body forces) dovute a fenomeni prevalenti nel volume considerato (forze elettrochimiche, forza centrifuga). Queste forze si considerano presenti soltanto nel caso della specie Dust e mantengono le particelle immobili anche in presenza di gradienti di pressione. Si considerano invece nulle nel caso delle specie gassose.

Il modello Dusty Gas tiene quindi conto della struttura del mezzo poroso attraverso l'introduzione di una specie fittizia non soggetta agli effetti del gradiente di pressione e di potenziale chimico. Nella Figura 2.2 è riportato lo schema descritto dal modello.

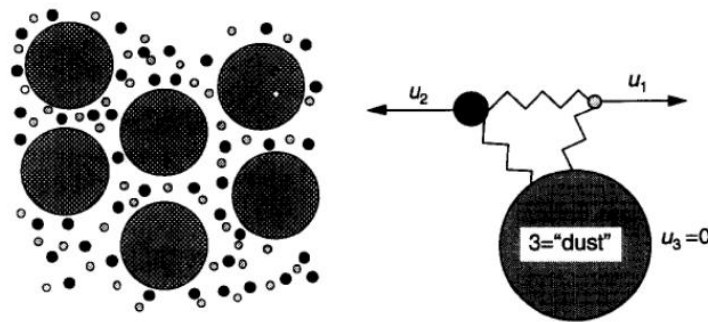


Fig. 43. Schematic picture of the dusty gas model in which the pore wall is modelled as giant dust molecules held motionless in space.

### Figura 2.2 Schema del modello Dusty Gas

Considerate le ipotesi elencate, a partire dal bilancio di forze si ottiene la seguente equazione:

$$-\frac{dC_i}{dz} = \sum_j^{N_{specie}} \frac{C_j J_i - C_i J_j}{D_{ij}^{Mol} C_{tot}} + \frac{J_i}{D_i^{Knu}} \quad (2.21)$$

Nell'equazione (2.21) compaiono sia il termine di diffusione molecolare che quello secondo Knudsen. Nel caso di diffusione di gas all'interno di strutture a porosità aperta, è d'uso includere nell'equazione anche il termine di moto viscoso, causato dal gradiente di pressione interno alla struttura. Viene quindi introdotto nel bilancio il contributo della velocità media massiva  $v$  legata al gradiente di pressione:

$$v = \frac{B}{\mu} \cdot \frac{dP}{dz} \quad (2.22)$$

A seguito di vari passaggi matematici si ottiene l'equazione (2.13).

### 2.3 Modello della SOFC

Per calcolare la tensione ai capi della cella nota la corrente (o viceversa) è necessario accoppiare all'equazione (2.1) della curva di polarizzazione il sistema di equazioni del problema di diffusione con reazione (2.12 e 2.13). Nel lavoro, è stato scelto un modello isoterma, dinamico e monodimensionale per risolvere il problema della diffusione con reazione. Le ipotesi aggiuntive adottate sono:

- Gas perfetti
- Assenza di gradienti radiali
- Caratteristiche morfologiche, elettriche e chimiche costanti all'interno degli elettrodi
- Corrente costante all'interno degli elettrodi
- Potenziale costante all'interno degli elettrodi
- Reazione elettrochimica localizzata all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

Queste ipotesi sono ragionevoli nel caso di celle di piccole dimensioni, utilizzate nella sperimentazione di laboratorio. L'assenza di gradienti radiali è ipotizzabile nel caso in cui il diametro della cella sia ridotto e l'alimentazione del gas avvenga con flussi sufficientemente elevati e orientati ortogonalmente alla superficie degli elettrodi.

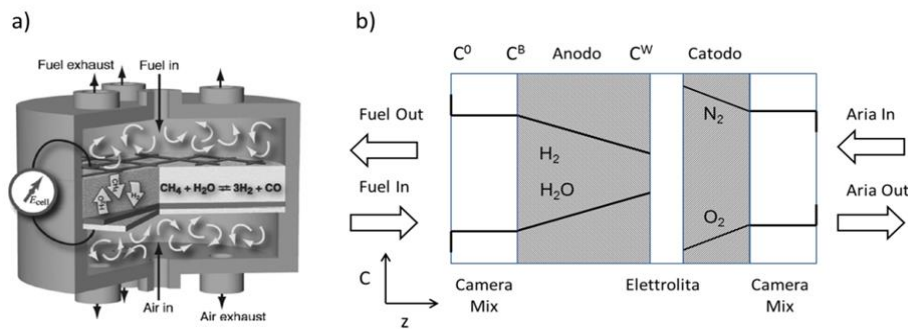
Per quanto riguarda l'omogeneità dei materiali e la loro isotropia, in una SOFC reale sono sempre presenti zone in cui il contatto fra i materiali è imperfetto, in cui sono presenti cricche, discontinuità o fasi secondarie isolanti. Questi problemi possono essere minimizzati durante la preparazione in laboratorio della cella, ma non eliminati. Nel modello, si considera la cella come ideale.

I materiali con cui vengono costruiti anodo e catodo sono dei buoni conduttori. Si assume inoltre trascurabile la resistenza di contatto fra collettore ed elettrodo. Avendo assunto costanti le proprietà dei materiali, si ipotizza implicitamente che siano assenti nella struttura discontinuità in grado di causare resistenze al trasporto di corrente negli elettrodi.

Per quanto riguarda il potenziale, ipotizzare che sia costante all'interno degli elettrodi è più restrittivo: nella realtà, esiste una distribuzione del potenziale della cella, dovuta al fatto che la TPB non è strettamente limitata alla superficie di interfaccia fra elettrolita ed elettrodo, ma si estende all'interno dell'elettrodo per un certo spessore, che definisce un volume. In questo volume, si stabilisce un gradiente di concentrazione delle specie elettrochimicamente attive, che si traduce in un gradiente di polarizzazione di attivazione.

L'ipotesi di potenziale costante va quindi accoppiata a quella di assenza di volume della TPB, che significa assumere che le reazioni elettrochimiche sono concentrate al bordo dell'elettrodo, nella superficie di contatto con l'elettrolita.

A fronte delle ipotesi fatte, in Figura 2.3 sono riportati lo schema del reattore per la sperimentazione di laboratorio (Figura 2.3a) e lo schema semplificato descritto dal modello (Figura 2.3b) nel caso della combustione di  $H_2$ .



**Figura 2.3 a) Reattore sperimentale b) Reattore modellato**

Lo schema sperimentale (Figura 2.3a) mostra che la SOFC viene disposta all'interno di un reattore dotato da entrambi i lati di un diffusore per il gas di alimentazione e di fori di uscita per i gas esausti, posti sulla stessa sezione del foro di immissione. La cella fa tenuta fra i due comparti e lateralmente non sono previsti efflussi per il gas. Fra la superficie degli elettrodi e quella del diffusore viene lasciato sufficiente spazio per garantire la miscelazione completa fra il flusso in alimentazione e quello uscente dalla cella.

Lo schema modellato (Figura 2.3b) mostra la variazione della concentrazione  $C$  delle specie reagenti lungo la coordinata assiale  $z$  del reattore, come descritto dal modello. Per ciascuna specie, la concentrazione di alimentazione  $C_0$  è definita sulla sezione di ingresso al volume di miscelazione. A fianco di ciascun elettrodo, la camera vuota di miscelazione è descritta attraverso modello a gradiente massimo di tipo CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) e il bulk della fase gassosa è considerato a concentrazione costante pari a  $C_B$ . All'interno degli elettrodi, si ha formazione di un gradiente assiale di concentrazione, dettato dalla reazione elettrochimica che ha luogo all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

La concentrazione di interfaccia è indicata con  $C_W$ . Nel caso in cui vengano alimentati combustibili diversi dal solo idrogeno, lungo la coordinata assiale dell'anodo si considera l'attivazione di reazioni catalitiche eterogenee, il cui effetto sul gradiente si sovrappone a quello dettato dalla sola reazione elettrochimica.

Fissata la temperatura e una variabile fra potenziale di cella  $E_{cella}$  e densità di corrente  $i$ , le incognite del sistema sono in totale  $2 \cdot N_{Specie} + 8$  per i sistemi alimentati con una sola specie capace di compiere una reazione di elettro-ossidazione

- Concentrazione della fase gas (anodica e catodica)  $N_{Specie}$ ;
- Flussi molari diffusivi (anodici e catodici)  $N_{Specie}$ ;
- Pressione del volume anodico  $P_{Anodo}$ ;
- Pressione del volume catodico  $P_{Catodo}$ ;
- Potenziale di cella ( $E_{cella}$ ) o densità di corrente  $i$ ;
- Potenziale di Nernst, sovrapotenziale ohmico, di attivazione anodica e catodica e di leakage.

Si ottiene il seguente sistema risolutivo:



$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dC_j}{dz} + \sum_j^{N_{Specie}} \frac{C_j J_i - C_i J_j}{C_{tot} D_{ij}^{Mol,eff}} + \frac{J_i}{D_i^{Knu,eff}} + \frac{B}{\mu} \frac{C_i}{D_i^{Knu,eff}} \frac{dP}{dz} = 0 \\
-\frac{\partial J_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{N_{Reazioni}} \nu_{ij} r_{het} a_s = \frac{\partial C_j}{\partial t} \cdot \varepsilon \\
P_i = C_i \cdot RT \\
\sum_i^{N_{Specie}} x_i = 1 \\
E_{cella} = E_{Nernst} - \eta_{act_{an}} - \eta_{act_{cat}} - \eta_{ohm} - \eta_{leakage} \\
E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el} F} \ln \prod_{i=1}^{N_{Specie}} (P_i^W)^{\nu_i} \\
i = i_0(T, P, \vec{x}) \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_{an} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha_{cat} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] \right\} \\
\eta_{ohm} = i \cdot R_{cella} \\
\eta_{leakage} = \eta_{leakage}^0 \cdot \left( 1 - \frac{i}{i_{leakage}} \right)
\end{array} \right.$$

Si tratta di un sistema algebrico differenziale non lineare (DAE) di primo ordine, per cui vanno definite le condizioni al contorno di tutte le variabili differenziali. Le condizioni al contorno all'interfaccia gas/elettrodo ( $z = 0$ ) sono:

$$F_{tot,anodo}^{In} \cdot x_{i,anodo}^0 - F_{tot,anodo}^{Out} \cdot x_{i,anodo}^B - J_i \cdot A_{anodo} = 0 \quad (2.23)$$

$$F_{tot,catodo}^{In} \cdot x_{i,catodo}^0 - F_{tot,catodo}^{Out} \cdot x_{i,catodo}^B - J_i \cdot A_{catodo} = 0 \quad (2.24)$$

$$P_{anodo} = P_0 \quad (2.25)$$

$$P_{catodo} = P_0 \quad (2.26)$$

Le portate molari totali  $F_{tot}$  all'anodo e al catodo sono ottenute a partire dai seguenti bilanci:

$$F_{tot,anodo}^{In} - F_{tot,anodo}^{Out} - \sum_i^{N_{Specie}^{anodo}} J_i \cdot A_{anodo} = 0 \quad (2.27)$$

$$F_{tot,catodo}^{In} - F_{tot,catodo}^{Out} - \sum_i^{N_{Specie}^{catodo}} J_i \cdot A_{catodo} = 0 \quad (2.28)$$

Le condizioni al contorno all'interfaccia elettrodo/elettrolita ( $z = L_{el}$ ) sono:

$$i = n_{el} F \frac{J_i}{\nu_i^{elettro}} \quad (2.29)$$

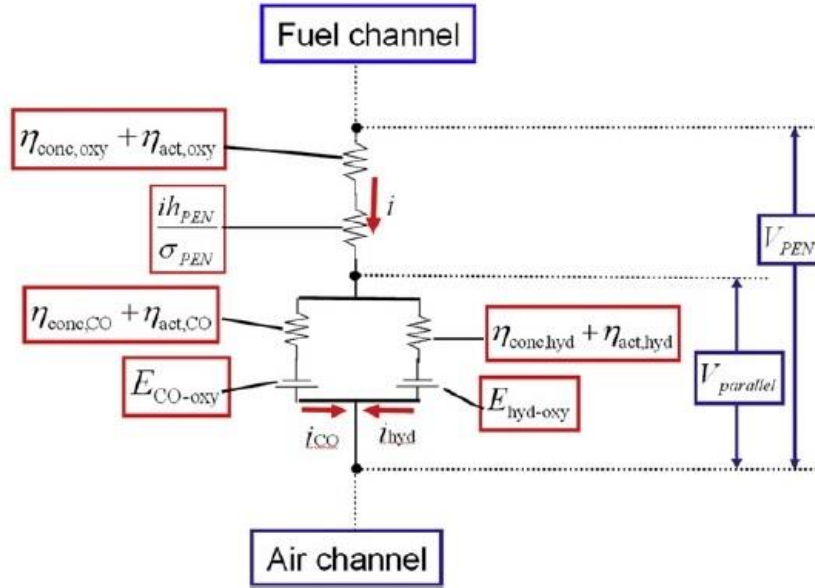
L'equazione (2.29) esprime il legame fra densità di corrente e il flusso molare diffusivo di ciascuna specie coinvolte nella reazione elettrochimica.

## 2.4 Modello della SOFC alimentata con syngas

L'alimentazione di syngas può portare al caso (esaminato nel lavoro di tesi) di elettro-ossidazione parallela e concomitante di due specie chimiche,  $H_2$  e CO. Questo caso dà luogo a una interpretazione più complessa del potenziale di Nernst, che tipicamente è definito nel caso di una sola reazione dominante

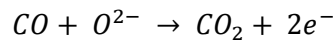
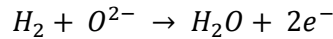
di elettro-ossidazione. Si deve quindi introdurre nel modello una modalità di calcolo per risolvere la contemporanea ossidazione di idrogeno e monossido di carbonio.

L'ipotesi fondamentale utilizzata per lo sviluppo del modello è di considerare la cella come un circuito elettrico equivalente, proposto da Yoshida [2.2], mostrato in figura:



**Figura 2.4 Circuito equivalente di una SOFC alimentata con syngas [2.2]**

Nell'anodo possono avvenire simultaneamente le seguenti relazioni di elettro-ossidazione:



Nel modello, la contemporanea ossidazione delle due specie combustibili presenti nel syngas è stata analizzata mediante l'analogia elettrica mostrata in Figura 2.4. Le due reazioni avvengono nello strato anodico della cella e per questo sono considerate equipotenziali. L'anodo può essere modellato come un parallelo elettrico, i due rami sono equipotenziali e la corrente viene ripartita tra essi. Le grandezze principali sono relazionate tramite le seguenti equazioni:

$$i_{Tot} = i_{O_2} = i_{H_2} + i_{CO} \quad (2.30)$$

$$V_{Parallel} = E_{Nernst}^{CO} - \eta_{att}^{CO} = E_{Nernst}^{H_2} - \eta_{att}^{H_2} \quad (2.31)$$

La densità di corrente totale è data dalla somma di due contributi distinti, uno dettato dall'elettro-ossidazione del monossido di carbonio  $i_{CO}$  e l'altro da quella dell'idrogeno  $i_{H_2}$ . La stessa densità di corrente totale è uguale anche alla densità di corrente ottenuta dalla riduzione dell'ossigeno catodico. La tensione ai capi dell'anodo è uguale sia alla differenza tra il potenziale di Nernst del monossido di carbonio  $E_{Nernst}^{CO}$  e la sua relativa perdita di polarizzazione per attivazione  $\eta_{att}^{CO}$  ma anche alla differenza del potenziale nernstiano dell'idrogeno  $E_{Nernst}^{H_2}$  e la sua relativa perdita di polarizzazione per attivazione  $\eta_{att}^{H_2}$ .

Per calcolare il potenziale della cella  $E_{cella}$  non è più possibile utilizzare l'equazione (2.1). È quindi necessario introdurre una nuova equazione anch'essa derivata dall'analogia elettrica mostrata in Figura 2.4.

$$E_{cella} = V_{Parallel} - \eta_{ohm} - \eta_{att_{cat}} - \eta_{leakage} \quad (2.32)$$

La tensione ai capi della cella può essere calcolata come la differenza di vari contributi dalla tensione dello strato anodico. Dalla tensione generata dal parallelo anodico si sottraggono le perdite di polarizzazione ohmiche, per attivazione catodica e di leakage. La relazione (2.32) può essere riscritta grazie all'equazione (2.31) come:

$$E_{cella} = E_{Nernst}^{CO} - \eta_{att}^{CO} - \eta_{ohm} - \eta_{att_{cat}} - \eta_{leakage} = E_{Nernst}^{H_2} - \eta_{att}^{H_2} - \eta_{ohm} - \eta_{att_{cat}} - \eta_{leakage} \quad (2.33)$$

La trattazione presentata è corretta per tutti i punti della curva di polarizzazione in cui la corrente è diversa da zero. Nel caso del punto di OCV (Open Cell Voltage), punto in cui la corrente estratta dalla fuel cell è nulla, l'equazione (2.32) non risulta corretta. Dal momento che tutte le perdite di polarizzazione saranno nulle, all'OCV otteniamo:

$$OCV = V_{Parallel} \quad (2.34)$$

Si ha quindi un'inconsistenza del modello nel punto di OCV:

$$V_{Parallel} = E_{Nernst}^{CO} - 0 = E_{Nernst}^{H_2} - 0 = E_{Nernst}^{CO} \neq E_{Nernst}^{H_2} \quad (2.35)$$

Nel punto a corrente nulla le perdite di attivazione del monossido di carbonio e dell'idrogeno sono nulle, si ottiene che il potenziale nernstiano del CO dovrebbe uguagliare il potenziale di Nernst di H<sub>2</sub>, e questo non è possibile. Per rendere il modello termodinamicamente consistente è stata utilizzata questa relazione per calcolare il potenziale di Nernst del syngas:

$$E_{Nernst_{syngas}} = \frac{i_0^{H_2}}{(i_0^{H_2} + i_0^{CO})} E_{Nernst}^{H_2} + \frac{i_0^{CO}}{(i_0^{H_2} + i_0^{CO})} E_{Nernst}^{CO} \quad (2.36)$$

L'equazione (2.36) è una media dei potenziali di Nernst delle singole specie ossidanti, presenti nel gas di sintesi, pesata sulle densità di corrente di scambio ( $i_0^j / \sum_j i_0^j$ ). Il prodotto tra questa frazione e il potenziale di Nernst rappresenta la frazione massima di potenziale convertibile da ciascuna specie. Nel caso in cui una delle due specie elettro-ossidante non viene alimentata la relazione si mantiene consistente. Per esempio se la concentrazione di idrogeno è nulla, anche  $i_0^{H_2}$  sarà pari a zero, e si ottiene:

$$\frac{i_0^{CO}}{i_0^{CO} + 0} \cdot E_{Nernst}^{CO} = 1 \cdot E_{Nernst}^{CO} \quad (2.37)$$

Si può considerare l'equazione utilizzata per calcolare il potenziale di Nernst del syngas termodinamicamente consistente. Grazie a questa equazione si riesce a recuperare anche la consistenza fisica del modello.

Per calcolare la tensione ai capi della cella nota la corrente (o viceversa) occorre accoppiare il problema elettrico (2.32) con quello diffusivo (2.13). Il modello utilizzato è isoterma, dinamico e monodimensionale. Le ipotesi semplificative utilizzate sono le stesse introdotte nel paragrafo precedente.

Fissata la temperatura e una variabile fra la tensione della cella  $E_{cella}$  o la densità di corrente  $i$ , le incognite del sistema saranno  $2 \cdot N_{Specie} + 13$ :

- Concentrazione della fase gas (anodica e catodica)  $N_{Specie}$ ;
- Flussi molari diffusivi (anodici e catodici)  $N_{Specie}$ ;
- Pressione del volume anodico  $P_{Anodo}$ ;
- Pressione del volume catodico  $P_{Catodo}$ ;

- Potenziale di cella ( $E_{cella}$ ) o densità di corrente  $i$ ;
- Densità di corrente per elettro-ossidazione di idrogeno  $i_{H_2}$ ;
- Densità di corrente per elettro-ossidazione di monossido di carbonio  $i_{CO}$ ;
- Potenziale di Nernst di CO  $E_{Nernst}^{CO}$  e di H<sub>2</sub>  $E_{Nernst}^{H_2}$ ;
- Potenziale di Nernst della cella, sovrapotenziale ohmico, di attivazione catodica e di leakage;
- Potenziale di attivazione per CO  $\eta_{att}^{CO}$  e per H<sub>2</sub>  $\eta_{att}^{H_2}$ .

Si ottiene il seguente sistema risolutivo:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dC_j}{dz} + \sum_j^{N_{Specie}} \frac{C_j J_i - C_i J_j}{C_{tot} D_{ij}^{Mol,eff}} + \frac{J_i}{D_i^{Knu,eff}} + \frac{B}{\mu} \frac{C_i}{D_i^{Knu,eff}} \frac{dP}{dz} = 0 \\
 -\frac{\partial J_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{N_{Reazioni}} \nu_{ij} r_{het} a_s = \frac{\partial C_j}{\partial t} \cdot \varepsilon \\
 P_i = C_i \cdot RT \\
 \sum_i^{N_{Specie}} x_i = 1 \\
 i_{Tot} = i_{O_2} = i_{H_2} + i_{CO} \\
 E_{cella} = E_{Nernst}^{CO} - \eta_{att}^{CO} - \eta_{ohm} - \eta_{att_{cat}} - \eta_{leakage} \\
 E_{cella} = E_{Nernst}^{H_2} - \eta_{att}^{H_2} - \eta_{ohm} - \eta_{att_{cat}} - \eta_{leakage} \\
 E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el} F} \ln \prod_{i=1}^{N_{Specie}} (P_i^W)^{\nu_i} \\
 i = i_0(T, P, \vec{x}) \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_{an} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha_{cat} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] \right\} \\
 \eta_{ohm} = i \cdot R_{Cella} \\
 \eta_{leakage} = \eta_{leakage}^0 \cdot \left( 1 - \frac{i}{i_{leakage}} \right)
 \end{array} \right.$$

Si tratta di un sistema algebrico differenziale non lineare (DAE) di primo ordine, per cui vanno definite le condizioni al contorno di tutte le variabili differenziali.

Le condizioni al contorno sono le stesse presentate nel paragrafo precedente tranne per quanto riguarda quelle all'interfaccia elettrodo/elettrolita ( $z = L_{el}$ ) sono:

$$i_{CO} = n_{el} F \frac{J_i}{\nu_{CO}^{elettroCO}} \quad \text{per CO e CO}_2 \quad (2.38)$$

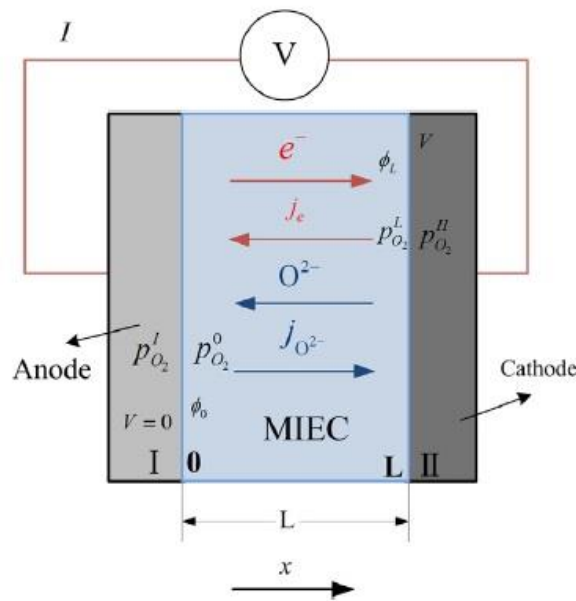
$$i_{H_2} = n_{el} F \frac{J_i}{\nu_{H_2}^{elettroH_2}} \quad \text{per H}_2 \text{ e H}_2\text{O} \quad (2.39)$$

Queste due equazioni mostrano il legame tra la densità di corrente specifica e il flusso molare diffusivo per ciascuna specie coinvolta nelle reazioni elettrochimiche che avvengono nell'anodo della cella. In cui  $\nu_{CO}^{elettroCO}$  è il coefficiente stechiometrico della specie CO nella reazione di elettro-ossidazione del CO mentre  $\nu_{H_2}^{elettroH_2}$  è il coefficiente stechiometrico di H<sub>2</sub> nella reazione di elettro-ossidazione di idrogeno. La stessa cosa vale anche per H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>.

## 2.5 Modello della SOFC con elettrolita SDC

Nel lavoro di tesi, sono stati analizzati anche dati sperimentali provenienti da celle IT-SOFC (Intermedia Temperature Solid Oxide Fuel Cell) alimentate con gas di sintesi. Queste celle sono caratterizzate da temperature operative comprese tra 600 e 700°C, e nel funzionamento, utilizzano elettrodi basati su materiali diversi dall'YSZ, in particolare ossidi di ceria dopati. Questi materiali hanno la caratteristica di condurre gli elettroni oltre che gli ioni  $O^{2-}$  e le celle che li utilizzano sono caratterizzate da correnti parassite di cortocircuito interno. Il modello è stato modificato per tenere conto di questo fenomeno.

Una rappresentazione visiva dei fenomeni che avvengono all'interno della fuel cell è mostrata nella figura sottostante:



**Figura 2.5 Schema del trasporto di carica in una SOFC con elettrolita SDC [2.3]**

Come mostra la figura 2.5, dalla corrente prodotta dalla cella per elettro-ossidazione  $i_{O^{2-}}$  viene sottratta la corrente elettronica generata nell'elettrolita. Per questo tipo di celle si deve considerare quindi anche questa perdita di densità di corrente prodotta. Il metodo scelto e utilizzato nel modello per dare una rappresentazione dei fenomeni attivi all'interno della SOFC è quello presentato da R.T. Leah et al. [2.4].

L'ipotesi fondamentale è quella di considerare la corrente totale come la somma algebrica di due componenti:

$$i_{Tot} = i_{O^{2-}} + i_{e^-} \quad (2.40)$$

La densità di corrente  $i_e$  generata dal passaggio di ioni  $O^{2-}$  nell'elettrolita è stata modellata tramite l'equazione:

$$i_{e^-} = \left( \frac{p_{O_2}^0}{F \cdot \exp\left(-\frac{4RT}{V_{oc} - \eta_{att,cat}}\right)} \right)^{1/4} \cdot \frac{i_{O^{2-}} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} E_{cella} - 1\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{F}{RT} i_{O^{2-}} \cdot \frac{L_{el}}{\sigma_{ion}}\right)\right)} \quad (2.41)$$

Dove  $V_{oc}$  viene ricavata tramite la seguente relazione:

$$V_{oc} = -\frac{RT}{4F} \cdot \log P_{O_2,cat}^w \quad (2.42)$$

L'equazione (2.41) esprime il legame tra le grandezze fondamentali della SOFC, come la tensione di cella e la densità di corrente prodotta per elettro-ossidazione delle specie combustibili alimentate, e la densità di corrente di leakage generata nell'elettrolita. Tale corrente introduce all'interno del problema due nuove grandezze fisiche caratteristiche dei materiali utilizzati: la conducibilità elettronica e la  $P_{O_2}^\vartheta$ . Le conducibilità ionica ( $\sigma_{ion}$ ) ed elettronica ( $\sigma_{ele}$ ) dell'elettrolita sono così definite:

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_{ion}^0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{ion}}{RT}\right) \quad (2.43)$$

$$\sigma_{ele} = \frac{\sigma_{ele}^0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{ele}}{RT}\right) \cdot P_{O_2,local}^{-0.25} \quad (2.44)$$

La  $P_{O_2,local}$  presente nella (2.44) è uguale a  $P_{O_2}^\vartheta$  quando  $\sigma_{ion} = \sigma_{ele}$ ; perciò:

$$P_{O_2}^\vartheta = \left[ \frac{\sigma_{ion}^0}{\sigma_{ele}^0} \cdot \exp\left(\frac{E_{att}^{ele} - E_{att}^{ion}}{RT}\right) \right]^4 \quad (2.45)$$

Nel modello si ipotizza che le perdite di polarizzazione siano funzione della corrente di ioni  $O^{2-}$  che viene prodotta al catodo e che quindi valga la seguente relazione:

$$i_{O^{2-}} = i_{O_2} \quad (2.46)$$

In presenza di correnti di cortocircuito, l'OCV assume il significato di punto in cui la corrente totale è nulla, in questo caso quindi sarà il punto in cui la corrente di elettro-ossidazione uguaglia la corrente di cortocircuito generata dall'elettrolita. L'OCV perde il significato di punto con conversione nulla. Tutto ciò può essere riassunto nella relazione:

$$OCV \rightarrow i_{Tot} = 0 \rightarrow i_{O_2} = i_e \quad (2.47)$$

Per calcolare la tensione ai capi della cella nota la corrente (o viceversa) occorre accoppiare il problema elettrico (2.32) con quello diffusivo (2.13). Il modello utilizzato è isoterma, dinamico e monodimensionale. Le ipotesi semplificative utilizzate sono le stesse introdotte nel paragrafo 2.3.

Fissata la temperatura e una variabile fra la tensione della cella  $E_{cella}$  o la densità di corrente  $i$ , le incognite del sistema saranno  $2 \cdot N_{Specie} + 13$ :

- Concentrazione della fase gas (anodica e catodica)  $N_{Specie}$ ;
- Flussi molari diffusivi (anodici e catodici)  $N_{Specie}$ ;
- Pressione del volume anodico  $P_{Anodo}$ ;
- Pressione del volume catodico  $P_{Catodo}$ ;
- Potenziale di cella ( $E_{cella}$ ) o densità di corrente  $i$ ;
- Densità di corrente per elettro-ossidazione di idrogeno  $i_{H_2}$ ;
- Densità di corrente per elettro-ossidazione di monossido di carbonio  $i_{CO}$ ;
- Densità di corrente di cortocircuito interno  $i_{e-}$ ;
- Potenziale di Nernst di CO  $E_{Nernst}^{CO}$  e di H<sub>2</sub>  $E_{Nernst}^{H_2}$ ;
- Potenziale di Nernst della cella, sovrapotenziale ohmico e di attivazione catodica;
- Potenziale di attivazione per CO  $\eta_{att}^{CO}$  e per H<sub>2</sub>  $\eta_{att}^{H_2}$ .

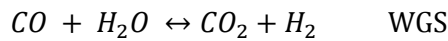
Si ottiene il seguente sistema risolutivo:

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dC_j}{dz} + \sum_j^{N_{Specie}} \frac{C_j J_i - C_i J_j}{C_{tot} D_{ij}^{Mol,eff}} + \frac{J_i}{D_i^{Knu,eff}} + \frac{B}{\mu} \frac{C_i}{D_i^{Knu,eff}} \frac{dP}{dz} = 0 \\
-\frac{\partial J_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{N_{Reazioni}} v_{ij} r_{het} a_s = \frac{\partial C_j}{\partial t} \cdot \varepsilon \\
P_i = C_i \cdot RT \\
\sum_i^{N_{Specie}} x_i = 1 \\
i_{O_2} = i_{O_2^-} = i_{H_2} + i_{CO} \\
i_{Tot} = i_{O_2^-} + i_e \\
i_{e^-} = \left( \frac{P_{O_2}^0}{F \cdot \exp\left(-\frac{4RT}{V_{oc} - \eta_{att,cat}}\right)} \right)^{1/4} \cdot \frac{i_{O_2^-} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot E_{cella} - 1\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{F}{RT} \cdot i_{O_2^-} \cdot \frac{L_{el}}{\sigma_{ion}}\right)\right)} \\
E_{cella} = E_{Nernst}^{CO} - \eta_{att}^{CO} - \eta_{ohm} - \eta_{att,cat} = f(i_{O_2^-}) \\
E_{cella} = E_{Nernst}^{H_2} - \eta_{att}^{H_2} - \eta_{ohm} - \eta_{att,cat} = f(i_{O_2^-}) \\
E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \prod_{i=1}^{N_{Specie}} (P_i^W)^{v_i} \\
i_{O_2^-} = i_0(T, P, \vec{x}) \cdot \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_{an} n_{el} F}{RT} \eta_{act}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha_{cat} n_{el} F}{RT} \eta_{act}\right] \right\} \\
\eta_{ohm} = i \cdot R_{Cella}
\end{array} \right.$$

Si tratta di un sistema algebrico differenziale non lineare (DAE) di primo ordine, per cui vanno definite le condizioni al contorno di tutte le variabili differenziali. Le condizioni al contorno sono le stesse presentate nel paragrafo precedente.

## 2.6 Cinetica dei processi catalitici

All'interno dell'equazione (2.13), compare il termine  $r_{het}$  di velocità di reazione legato ai processi di catalisi eterogenea che possono avvenire sulla superficie dell'elettrodo poroso, in particolare sulla superficie dell'anodo. All'anodo, in base all'alimentazione, può essere attiva le reazioni di Water Gas Shift. È quindi necessario definire le equazioni cinetiche che legano la velocità di reazione di questo processo alla composizione della fase gas.



L'analisi delle equazioni cinetiche utilizzate verrà trattata in maniera specifica nei capitoli successivi della tesi.

## 2.7 Curva di Impedenza

Nel modello è presente la possibilità di calcolare la curva di impedenza. L'impedenza  $Z$  è definita come la resistenza in caso in cui vengano applicati una corrente o un potenziale alternati.

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{i(\omega, t)} = \frac{V_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{i_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (2.48)$$

Per il calcolo della curva di impedenza si è ipotizzato un andamento armonico della corrente:

$$i(t) = i_m + i_p \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (2.49)$$

Dove  $i_m$  è la densità di corrente media,  $i_p$  è l'ampiezza della perturbazione e  $\omega$  è la frequenza angolare. Quando l'ampiezza della perturbazione è sufficientemente piccola, si osserva che anche il potenziale ha un comportamento armonico:

$$E_{\text{cella}}(t) = E_m + E_p \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (2.50)$$

Nel caso in cui il potenziale sia armonico, l'equazione (2.50) può essere riscritta come:

$$E_{\text{cella}}(t) = E_m + E_p \cdot [\text{sen}(\omega t) \cos \varphi + \cos(\omega t) \text{sen} \varphi] \quad (2.51)$$

Nell'equazione  $\varphi$  è l'angolo di fase rispetto al quale la risposta del potenziale risulta traslata rispetto alla risposta oscillante della densità di corrente. Moltiplicando l'equazione per  $\text{sen}(\omega t) \cos(\omega t)$  e integrandola nel dominio del tempo lungo un periodo  $\tau$  si ottengono le seguenti relazioni:

$$E_p \cdot \cos \varphi = \frac{2}{\tau} \int_0^\tau E_{\text{cella}}(t) \text{sen}(\omega t) dt \quad (2.52)$$

$$E_p \cdot \text{sen} \varphi = \frac{2}{\tau} \int_0^\tau E_{\text{cella}}(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.53)$$

L'impedenza complessa  $Z$  si ottiene tramite la seguente relazione:

$$Z = \frac{E_p}{i_p} e^{-j\varphi} = \frac{E_p}{i_p} (\cos \varphi - j \text{sen} \varphi) \quad (2.54)$$

Nell'equazione (2.54)  $j$  è l'unità immaginaria.

La formulazione è generale e permette di rappresentare qualsiasi tipo di impedenza e qualsiasi contributo. Sono le condizioni al contorno del modello (in particolare l'assunzione che il fenomeno elettrochimico sia concentrato all'interfaccia elettrodo/elettrolita) e l'assenza di equazioni di bilancio di carica a non permettere di ottenere i contributi elettrochimici sotto forma di archi distinti. Per ottenere un risultato coerente con le osservazioni sperimentale, è necessario applicare il seguente procedimento per modificare il valore di impedenza calcolato e ottenere un profilo rappresentativo dei contributi dell'intera cella. Questo procedimento, proposto in letteratura da Zhu e Kee [2.5] è chiamato ibrido.

Al limite di avere frequenza infinita ( $\omega \rightarrow \infty$ ) la resistenza  $Z_R$  rappresenta la somma delle resistenze ohmica, trasferimento di carica anodica e catodica.

$$Z_R|_{\omega \rightarrow \infty} = R_{ohm} + R_{ct_{an}} + R_{ct_{cat}} \quad (2.55)$$

Dato il valore di impedenza valutato dall'equazione (2.55), si deve isolare il termine legato alla diffusione con reazione:

$$Z_{rd} = Z - R_{ohm} - R_{ct_{an}} - R_{ct_{cat}} \quad (2.56)$$

La resistenza relativa alla diffusione con reazione può essere calcolata dallo spettro di impedenza come:

$$R_{rd} = Z_R|_{\omega \rightarrow 0} - Z_R|_{\omega \rightarrow \infty} \quad (2.57)$$



Le resistenze di trasferimento di carica si ottengono dall'equazione di Butler-Volmer come segue:

$$R_{ct}^{-1} = \left( \frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{[x_k]_T} = \frac{i_0 F}{RT} \cdot \left\{ \alpha_{an} \exp \left[ \frac{\alpha_{an} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] - \alpha_{cat} \exp \left[ - \frac{\alpha_{cat} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] \right\} \quad (2.58)$$

Nell'equazione  $i_0$ , è il valore di corrente di scambio valutata in condizioni stazionarie, vale a dire corrispondenti a  $i_m$  e  $E_m$ . La resistenza ohmica dovuta all'elettrolita viene calcolata sulla base della conduttività ionica dello stesso e sul suo spessore con la relazione:

$$R_{ohm} = L_{el} / \sigma_{ion} \quad (2.59)$$

Un'alternativa all'equazione (2.57) è:

$$R_{rd} = R_{Tot} - R_{ohm} - R_{ct_{an}} - R_{ct_{cat}} \quad (2.60)$$

In questo caso la resistenza totale  $R_{Tot} = |\partial E_{Cella} / \partial i|$  è stimata dall'analisi della curva di polarizzazione ottenuta sotto l'ipotesi di stato stazionario.

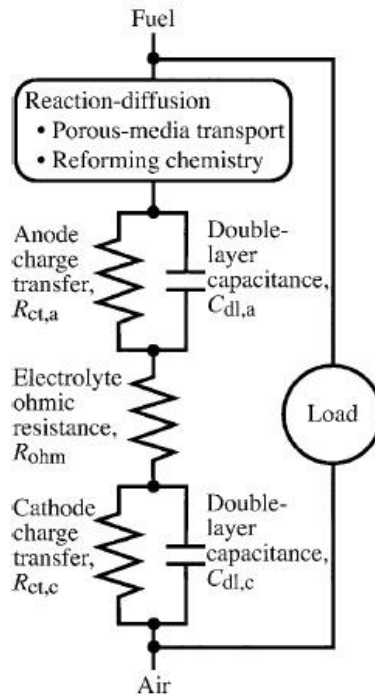
A questo punto è possibile, introducendo due capacità per le interfacce elettrodo-elettrolita, riformulare l'impedenza:

$$Z_{Tot} = Z_{rd} + \frac{R_{ct_{an}}}{1 + j\omega R_{ct_{an}} C_{dl_{an}}} + \frac{R_{ct_{cat}}}{1 + j\omega R_{ct_{cat}} C_{dl_{cat}}} + R_{ohm} \quad (2.61)$$

In questo modo, il modello realizzato è di tipo "ibrido": viene risolto in forma rigorosa il problema della reazione con diffusione all'interno degli elettrodi, mentre viene usato un approccio ai circuiti equivalenti per il calcolo della curva di impedenza, a partire da contributi di resistenza calcolati e da valori di capacità introdotti a posteriori come parametri indipendenti. La Figura 2.6 rappresenta il circuito equivalente descritto dall'equazione (2.61): la figura mostrata fa riferimento al fatto che il termine di impedenza legato alla diffusione con reazione all'interno del mezzo poroso ( $Z_{rd}$ ) possiede parte reale ed immaginaria nulla per  $\omega \rightarrow \infty$ , mentre per  $\omega \rightarrow 0$  ha parte immaginaria nulla e parte reale pari alla resistenza diffusiva secondo i seguenti limiti:

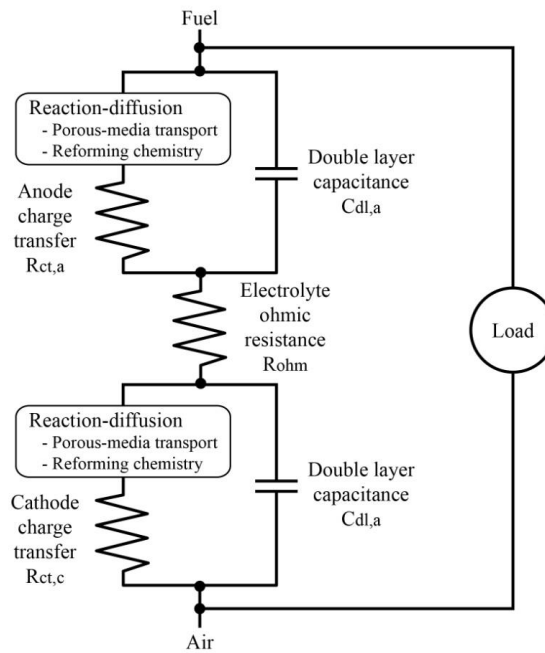
$$\omega \rightarrow 0 \quad Z_{rd} \rightarrow R_{diff} \quad (2.62)$$

$$\omega \rightarrow \infty \quad Z_{rd} \rightarrow 0 \quad (2.63)$$

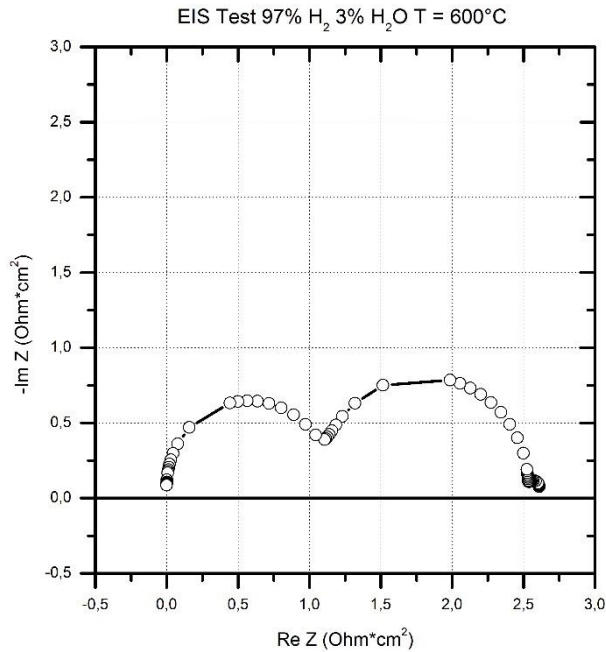


**Figura 2.6 Modello ibrido per una SOFC [2.5]**

Una rappresentazione più coerente del circuito equivalente è quella proposta nella figura sottostante.



**Figura 2.7 Circuito equivalente per una SOFC**



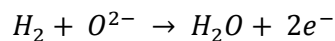
**Figura 2.8 Diagramma di Nyquist**

La Figura 2.8 rappresenta il diagramma di Nyquist, un grafico in coordinate polari in cui vengono riportati l'opposto della parte immaginaria sulle ordinate e la parte reale sulle ascisse, per ciascun valore della frequenza angolare  $\omega$ . Questo diagramma combina in un solo piano di riferimento i due grafici che compongono il diagramma di Bode, ossia quello del modulo e quello della fase. Il cambio di segno sull'asse delle ascisse è dovuto all'origine capacitiva dell'impedenza che risulta essere negativa. La frequenza dei punti aumenta da destra a sinistra.

### 2.8 Cinetica dei processi elettrocatalitici

Nel caso delle reazioni elettrochimiche, l'equazione cinetica è introdotta all'interno del termine di corrente di scambio  $i_0$  definita per le semi reazioni anodiche e per quella catodica. La densità di corrente di scambio  $i_0$  è il parametro che quantifica l'efficienza cinetica del processo elettrico e dipende dalle condizioni operative: temperatura, pressione e composizione dei flussi di alimentazione.

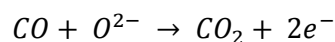
La semi reazione anodica per l'idrogeno è descritta dal processo globale:



La relazione utilizzata è funzione delle seguenti variabili:

$$i_0^{H_2} = f(i_{H_2}^*, E_{att}^{H_2}, P_{H_2}, P_{H_2O}, T) \quad (2.64)$$

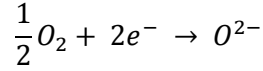
La semi reazione anodica per il monossido di carbonio è descritta dal processo globale:



La relazione utilizzata è funzione delle seguenti variabili:

$$i_0^{CO} = f(i_{CO}^*, E_{att}^{CO}, P_{CO}, P_{CO_2}, T) \quad (2.65)$$

La semi reazione catodica è descritta dal processo globale:



La relazione utilizzata è funzione delle seguenti variabili:

$$i_0^{O_2} = f(i_{O_2}^*, E_{att}^{O_2}, P_{O_2}, T) \quad (2.66)$$

Le equazioni cinetiche di elettro-ossidazione verranno trattate in maniera più approfondita in un paragrafo dedicato sia nel capitolo relativo all'analisi dei dati di letteratura sia nel capitolo riguardante lo studio degli esperimenti per una fuel cell con elettrolita SDC.

## 2.9 Procedura di risoluzione numerica

Il sistema algebrico differenziale, definito nei paragrafi precedenti per un sistema a singolo combustibile può essere risolto nota la corrente in funzione del potenziale o viceversa. Esiste però una differenza significativa fra le due scelte: se viene assunto il potenziale quale variabile indipendente, le  $2 \cdot N_{Specie} + 8$  equazioni vanno risolte contemporaneamente. Se, invece, viene assunta la corrente come variabile indipendente, è possibile risolvere il sistema differenziale che la diffusione in maniera disaccoppiata rispetto al sistema algebrico che definisce quello elettrico. In questo caso, il sistema differenziale si riduce alle dimensioni di  $2 \cdot N_{Specie} + 2$  equazioni nelle variabili:

- Concentrazione della fase gas (anodica e catodica)  $N_{Specie}$ ;
- Flussi molari diffusivi (anodici e catodici)  $N_{Specie}$ ;
- Pressione del volume anodico  $P_{Anodo}$ ;
- Pressione del volume catodico  $P_{catod}$

Il problema elettrico, che definisce le restanti sei variabili può essere risolto separatamente una volta noto il profilo di concentrazione lungo l'asse degli elettrodi. La possibilità di disaccoppiare le due parti è una conseguenza diretta dell'aver assunto come ipotesi che il potenziale e la corrente sono costanti all'interno degli elettrodi. Il modello prevede quindi di risolvere prima il problema della diffusione con reazione nota la corrente e successivamente di risolvere il problema della determinazione dei potenziali di Nernst e di cella e delle polarizzazioni associate.

Per quanto riguarda il problema della diffusione con reazione, è noto che le equazioni del Dusty Gas nella forma presentata danno luogo a un sistema malcondizionato. È quindi necessario nella procedura di risoluzione numerica riformulare le equazioni, adottando una forma di tipo "Fickiano", ovvero riscrivere i flussi in maniera esplicita come prodotto della matrice dei contributi diffusivi H per il vettore dei gradienti di concentrazione e del gradiente di pressione:

$$J_i = - \sum_{i=1}^{N_{Specie}} D_{ij}^{DGM} \nabla [c_j] - \left[ \sum_{i=1}^{N_{Specie}} D_{ij}^{DGM} \frac{c_j}{D_j^{Knu,eff}} \right] \cdot \frac{B}{\mu} \cdot \nabla P \quad (2.67)$$

I coefficienti della matrice  $D^{DGM}$  [ $N_{Specie} \times N_{Specie}$ ] dei contributi diffusivi sono ottenuti invertendo la matrice H [ $N_{Specie} \times N_{Specie}$ ] i cui coefficienti sono definiti come:

$$H_{ij} = \left[ \frac{1}{D_j^{Knu,eff}} + \sum_{i \neq j} \frac{c_j}{D_{ij}^{Mol,eff}} \right] \cdot \delta_{ij} + (\delta_{ij} - 1) \cdot \frac{c_i}{D_{ij}^{Mol,eff}} \quad (2.68)$$

$$D_{ij}^{DGM} = H_{ij}^{-1} \quad (2.69)$$

Nell'equazione (2.68),  $\delta_{ij}$  sono i delta di Kronecker, definiti come:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{con } i \neq j \\ 0 & \text{con } i = j \end{cases} \quad (2.70)$$

Nella risoluzione numerica del problema, è quindi necessario introdurre l'inversione della matrice dei coefficienti H. Nel codice è stato quindi implementata una routine di inversione che utilizza il metodo di decomposizione LU.

Il sistema di equazioni algebrico differenziale di primo ordine è stato risolto discretizzando la variabile spaziale attraverso differenze finite all'indietro. Se si considera la generica equazione:

$$\frac{df(z)}{dz} + f(z, t) = 0 \quad (2.71)$$

Il dominio della variabile spaziale viene diviso in N punti, nei quali le derivate prime vengono approssimate con differenze finite all'indietro:

$$\frac{df(z)}{dz} = \frac{f(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} = \dot{f} \quad (2.72)$$

Sostituendo la discretizzazione della derivata nell'equazione (2.72), si ottiene:

$$\frac{df(z,t)}{dz} + f(z, t) \approx \frac{f(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} + f(z_i) \quad (2.73)$$

È quindi possibile passare da un sistema alla derivate nell'incognita  $f(z)$  a un sistema di equazioni algebriche non lineari per tutte le incognite (da 1 a  $N_{inc}$ ):

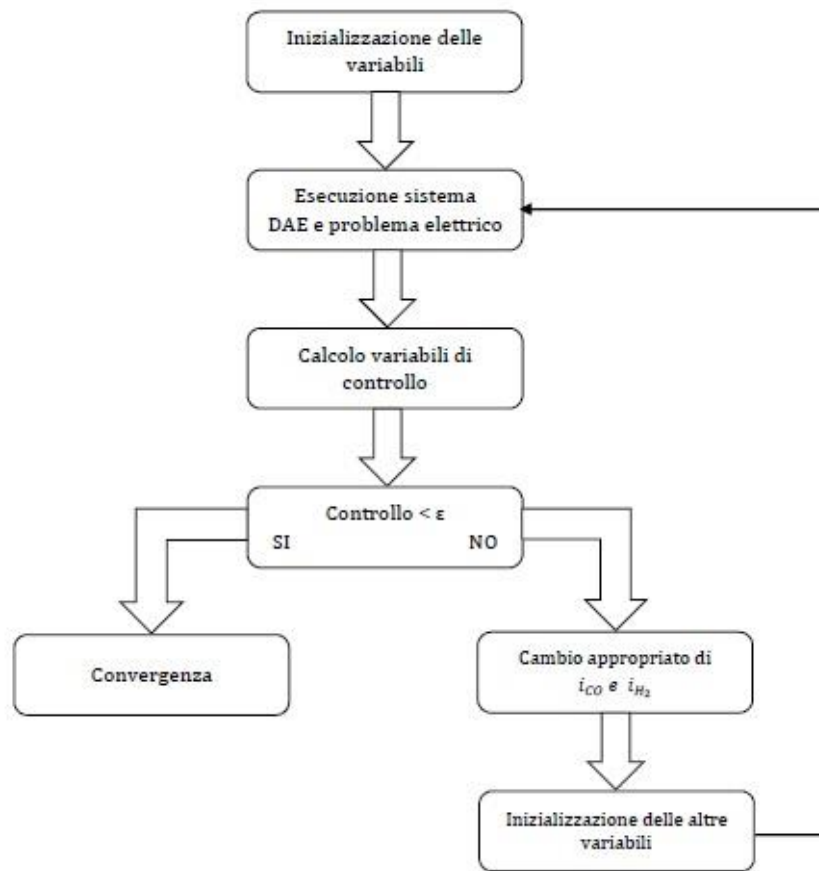
$$\begin{cases} \frac{f_1(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} + f_1(z_i) = 0 \\ \dots \\ \frac{f_j(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} + f_j(z_i) = 0 \\ \dots \\ \frac{f_{N_{inc}}(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} + f_{N_{inc}}(z_i) = 0 \end{cases} \quad (2.74)$$

Per risolvere numericamente il sistema è stato scelto l'integratore LSODI, basato sull'impegno dei metodi di Gear. Le condizioni al contorno vengono assegnate solo per le variabili differenziali. I valori delle variabili algebriche vengono ottenuti risolvendo il sistema algebrico non lineare, costituito dalle equazioni differenziali. Il sistema algebrico non lineare viene risolto utilizzando una routine di Fortran basata sul metodo di continuazione. Per la convergenza della soluzione lungo la coordinata spaziale, applicando lo sviluppo in serie di Taylor nell'ipotesi che la funzione  $f$  abbia la regolarità richiesta, l'ordine dell'errore è:

$$o(\dot{f}(z_i) - f) \approx \frac{(z_i - z_{i-1})}{2} \cdot \ddot{f}(\xi) = \frac{h}{2} \cdot \ddot{f}(\xi) \quad (2.75)$$

L'errore della discretizzazione varia linearmente con il passo della griglia: tanto più  $h$  è piccolo, e quindi tanti più punti ha la griglia, quanto più l'errore è diminuisce. La convergenza del sistema dipende quindi dai numero dei punti della griglia, ovvero dall'ampiezza del passo di integrazione.

Se la SOFC viene alimentata con gas di sintesi, la procedura risolutiva fino a qui presentata non è sufficiente per la risoluzione del sistema. La modalità di risoluzione utilizzata nel modello è di tipo ricorsivo. La figura sottostante dà una rappresentazione visiva del metodo utilizzato:



**Figura 2.9 Diagramma di flusso per una SOFC alimentata con syngas**

Particolare attenzione è stata utilizzata nella scelta delle condizioni iniziali per  $i_{CO}$  e  $i_{H_2}$ . Il problema è molto influenzato dalla scelta dei valori assegnati a queste variabili. In particolare è stato eseguito un tuning sull'inizializzazione di queste variabili, per fare in modo che il problema riuscisse sempre a raggiungere la convergenza. Il risultato ottenuto è questo:

$$i_{CO} = i \cdot \frac{x_{CO} + x_{CO_2}}{x_{CO} + x_{H_2} + x_{CO_2} + x_{H_2O}} \quad (2.76)$$

$$i_{H_2} = i \cdot \frac{x_{H_2} + x_{H_2O}}{x_{CO} + x_{H_2} + x_{CO_2} + x_{H_2O}} \quad (2.77)$$

Le equazioni (2.33 e 2.34) forniscono valori di primo tentativo per  $i_{CO}$  e  $i_{H_2}$  e consistono in una suddivisione della corrente, assunta come variabile indipendente, per la media pesata delle concentrazioni iniziali di idrogeno, monossido di carbonio, acqua e anidride carbonica. Attraverso questa formulazione delle condizioni iniziali si è ottenuta una riduzione del tempo per il raggiungimento della convergenza. Per il calcolo del punto dell'OCV viene utilizzata l'equazione (2.36)

Dopo la soluzione del sistema DAE e del problema elettrico le variabili assumono valori diversi da quelli con cui si è inizializzato il sistema globale, è quindi necessario introdurre delle variabili di controllo. Si sono scelte queste due formulazioni:

$$Control(1) = \sqrt{\frac{(i_{CO} + i_{H_2})}{i}} - 1 \quad (2.78)$$

$$Control(2) = (E_{Nernst}^{CO} - \eta_{att}^{CO}) - (E_{Nernst}^{H_2} - \eta_{att}^{H_2}) \quad (2.79)$$

Il valore delle variabili di controllo tende a zero quando viene raggiunta la convergenza. La variabile *control(1)* si riferisce alla convergenza globale della fuel cell invece *control(2)* si riferisce alla consistenza della modellazione come un circuito in parallelo dell'anodo.

Fino a che le variabili di controllo risulteranno maggiori di  $\epsilon$ , scelta pari a  $10^{-6}$ , le variabili  $i_{CO}$  e  $i_{H_2}$  verranno aggiornate utilizzando un metodo di bisezione. La procedura iterativa terminerà quando le variabili di controllo saranno minori di  $\epsilon$  e quindi si sarà raggiunta la convergenza.

Il programma utilizzato per il calcolo della curva di impedenza si suddivide in una prima parte stazionaria, che funziona in maniera analoga come per il modello che costruisce la curva di polarizzazione, e una seconda parte dinamica. Nell'esecuzione viene risolto prima il sistema stazionario; per questa prima soluzione si sono adottate le seguenti condizioni al contorno:

$$\begin{cases} C_i = C_{i,0} \\ J_i = 0 \\ P_i = P_{i,0} \\ t = 0 \\ z = 0 \end{cases} \quad (2.80)$$

# Capitolo 3

## 3. Analisi dati di letteratura

Dopo la stesura del modello, è stata condotta un'analisi per verificare l'affidabilità del modello stesso. Questa verifica è stata effettuata sulla base di dati sperimentali di riferimento in letteratura, ottenuti su celle a bottone tradizionali, con caratteristiche geometriche e morfologiche ben determinate, con anodi a base di nichel ed elettrolita di YSZ. Per la descrizione dei fenomeni catalitici anodici ed elettro-catalitici sono state introdotte cinetiche proposte in letteratura per i materiali considerati con i relativi parametri ottimizzati per i dati analizzati (Zhu et al. [3.1] e Leonide et al. [3.2]). I risultati presentati in questo capitolo fanno riferimento a simulazioni di prove di ossidazione di syngas e miscele  $H_2/CO_2$  svolte da Virkar et al. [3.3] al variare della composizione della miscela alimentata.

### 3.1 Descrizione del set up sperimentale

I dati sperimentali fanno riferimento a esperimenti condotti a  $800^\circ C$  e pressione atmosferica al variare della miscela alimentata. In questo capitolo vengono analizzati i dati ottenuti in esperimenti in cui è stata fatta variare la composizione del syngas, cioè è stato variato il rapporto tra la concentrazione di idrogeno e monossido di carbonio alimentati all'anodo. Vengono inoltre esaminati dati ottenuti con miscele  $H_2/CO_2$ , rappresentative quindi di miscele in grado di attivare la reazione anodica di RWGS. Anche in questo caso sono stati considerati dati al variare del rapporto di alimentazione dei reagenti. Le portate dei gas alimentati all'anodo e al catodo sono mantenute costanti e pari rispettivamente a 140 Ncc/min e 550 Ncc/min. Gli esperimenti sono quindi condotti in largo eccesso di aria.

I dati analizzati fanno riferimento a esperimenti condotti in celle di laboratorio (1.2 cm di diametro degli elettrodi) supportate all'anodo (~1 mm di spessore). La configurazione del reattore utilizzata è analoga a quella riassunta nel paragrafo 2.3, in cui la cella è posta fra due diffusori alimentati da portate sufficientemente elevate da produrre un forte ricircolo nella camera di miscelazione compresa tra la superficie dell'elettrodo e la sezione di alimentazione del diffusore. Per una migliore visualizzazione viene riportata la Figura 3.1, in cui viene mostrato il reattore, con riferimento al solo comparto anodico (la situazione reale al catodo è simmetrica): il diffusore centrale è posto vicino alla cella, i gas vengono inviati contro l'elettrodo e hanno modo di lasciare la camera fluendo lateralmente al diffusore.

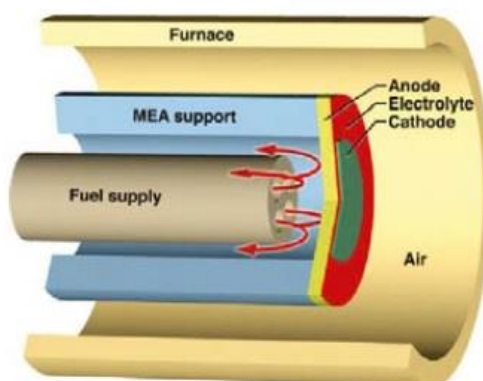


Figura 3.1 Schema della disposizione della SOFC

Le grandezze di input di cui il modello necessita sono fornite negli articoli di riferimento, sia per quanto riguarda la caratterizzazione geometrica della cella, sia per quanto concerne i parametri cinetici (Zhu et al. [3.1]). In particolare, sono stati utilizzati i seguenti parametri geometrici e morfologici che



caratterizzano anodo e catodo: spessore, porosità, tortuosità, raggio medio dei pori, diametro, diametro medio delle particelle presenti nel mezzo poroso. Nel caso dell'elettrolita (sinterizzato) è necessario solo lo spessore. I parametri sono riassunti in Tabella 3.1.

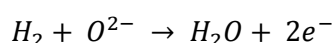
<b>ANODO</b>	
Spessore	1.22 mm
Porosità	0.35
Tortuosità	3.50
Raggio medio dei pori	0.5 $\mu\text{m}$
Diametro	1.2 cm
Diametro particelle	2.5 $\mu\text{m}$
<b>CATODO</b>	
Spessore	30 $\mu\text{m}$
Porosità	0.35
Tortuosità	3.50
Raggio medio dei pori	0.5 $\mu\text{m}$
Diametro	1.2 cm
Diametro particelle	2.5 $\mu\text{m}$
<b>ELETTROLITA</b>	
Spessore	25 $\mu\text{m}$

**Tabella 3.1 Parametri geometrici e morfologici della cella**

### **3.2 Equazioni cinetiche**

I meccanismi delle reazioni elettrochimiche di ossidazione di  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  sono state simulati seguendo la descrizione proposta da Zhu et al. [3.1]. Nel caso delle reazioni elettrochimiche, l'equazione cinetica è introdotta all'interno del termine di corrente di scambio  $i_0$  definita per le semi reazioni anodiche e per quella catodica. La densità di corrente di scambio  $i_0$  è il parametro che quantifica l'efficienza cinetica del processo elettrico e dipende dalle condizioni operative: temperatura, pressione e composizione dei flussi di alimentazione.

La semi reazione anodica per l'idrogeno è descritta dal processo globale:



Gli stadi del meccanismo sono riassunti nella Tabella 3.2. Sono considerati stadi di adsorbimento dissociativo e desorbimento associativo di  $\text{H}_2$  sulla superficie di Ni, stadi di ossidazione sia da parte dello ione  $\text{O}^{2-}$  che da parte dello ione ossidrile  $\text{OH}^-$  e uno stadio di trasferimento e inclusione dello ione ossigeno all'interno della fase di YSZ. Lo stadio lento del processo (RDS) del processo è lo stadio di formazione dell'acqua per reazione fra H e l'ossidrile  $\text{OH}^-$ .

<b>Assorbimento/Desorbimento di H<sub>2</sub> su Ni</b> $H_2(g) + 2Ni \leftrightarrow 2H(Ni)$
<b>Trasferimento di carica nella TBP</b> $H(Ni) + O^{2-}(YSZ) \leftrightarrow (Ni) + OH^-(YSZ) + e^-(Ni)$ $H(Ni) + OH^-(YSZ) \leftrightarrow (Ni) + H_2O(YSZ) + e^-(Ni)$
<b>Assorbimento/Desorbimento di H<sub>2</sub> su YSZ</b> $H_2O(YSZ) \leftrightarrow (YSZ) + H_2O(g)$
<b>Trasferimento di O<sub>2</sub>- in YSZ</b> $O_0^x(YSZ) + (YSZ) \leftrightarrow O^{2-}(YSZ) + V_0^-(YSZ)$

**Tabella 3.2 Stadi di reazione proposti per la semi-reazione di elettro-ossidazione dell'idrogeno**

Considerati questi stadi di reazione e considerando come RDS lo stadio di trasferimento di carica nella TPB che coinvolge l'ossidrilite, viene proposta la seguente equazione cinetica per descrivere il processo di elettro ossidazione dell'idrogeno:

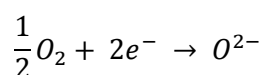
$$i_0^{H_2} = i_{H_2}^* \cdot \frac{(P_{H_2}/P_{H_2}^*)^{1/4} \cdot (P_{H_2O})^{3/4}}{1 + (P_{H_2}/P_{H_2}^*)^{1/2}} \quad (3.1)$$

$$P_{H_2}^* = \frac{A_{des} \Gamma^2 \sqrt{2\pi RT M m_{H_2}}}{\gamma_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}^{H_2}}{RT}\right) \quad (3.2)$$

La cinetica di reazione è quindi di ordine globale positivo, tiene conto di effetti di inibizione da parte dell'H<sub>2</sub> e dell'effetto promotore di H<sub>2</sub>O. È importante notare che il meccanismo considerato dà luogo a coefficienti di trasferimento di carica anodici e catodici la cui somma è diversa all'unità: questo è possibile se si considera che i coefficienti di trasferimento di carica non sono da intendersi espressi per la singola reazione, ma sono il risultato di un processo globale di trasferimento di carica.

$$\alpha_{a,an}^{H_2} = 1.5 \quad \alpha_{c,an}^{H_2} = 0.5 \quad (3.3)$$

La semi reazione catodica è descritta dal processo globale:



Gli stadi del meccanismo sono riassunti nella Tabella 3.3. Sono considerati gli stadi di adsorbimento dissociativo e desorbimento associativo di O<sub>2</sub> sulla superficie del catodo e la reazione globale di riduzione dell'atomo di ossigeno e inclusione dello ione nel reticolo di YSZ. Questo stadio è l'RDS del meccanismo. Nella tabella, il simbolo (c) denota a un sito libero sulla superficie del catodo, V<sub>0</sub> la vacanza di ossigeno all'interno del reticolo di YSZ e O<sub>0</sub><sup>x</sup> la specie ossigeno ionizzata.

<b>Assorbimento/Desorbimento di O<sub>2</sub> su LSM</b> $O_2(g) + 2e^-(c) \leftrightarrow 2O_{ads}(c)$
<b>Reazione di trasferimento di carica e adsorbimento nella TBP</b> $O_{ads}(c) + V_0^-(el) + 2e^- \rightarrow O_0^x(el) + (c)$

**Tabella 3.3 Meccanismi di semi reazione di elettro-riduzione catodica**

Assumendo il secondo stadio come RDS e ipotizzando che lo stadio di adsorbimento e desorbimento sia equilibrato, si ottiene la seguente equazione cinetica:

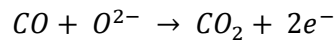
$$i_0^{O_2} = i_{O_2}^* \cdot \frac{(P_{O_2}/P_{O_2}^*)^{1/4}}{1+(P_{O_2}/P_{O_2}^*)^{1/2}} \quad (3.4)$$

$$P_{O_2}^* = K_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{O_2}}{RT}\right) \quad (3.5)$$

L'equazione (3.6) evidenzia complessivamente un ordine negativo di reazione rispetto alla concentrazione di ossigeno. Per questa reazione, sono ricavabili dei coefficienti di trasporto che globalmente sommano all'unità.

$$\alpha_{a,cat} = 0.5 \quad \alpha_{c,cat} = 0.5 \quad (3.6)$$

La semi reazione anodica per il monossido di carbonio è descritta dal processo globale:



In questo caso si è scelto di utilizzare una descrizione della cinetica di reazione con una relazione di tipo power law descritta nell'articolo di A. Leonide et al. [3.2]:

$$i_0^{CO} = i_{CO}^* \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{CO}}{RT}\right) \cdot P_{CO}^{-0.058} P_{CO_2}^{1/4} \quad (3.7)$$

I coefficienti di trasferimento di carica anodici e catodici proposti nell'articolo sono rispettivamente:

$$\alpha_{a,an}^{CO} = 0.62 \quad \alpha_{c,an}^{CO} = 0.38 \quad (3.8)$$

Nella Tabella 3.4 sono riassunti i parametri utilizzati nelle equazioni cinetiche (3.1; 3.4; 3.7). I parametri relativi alle correnti di scambio di  $H_2$ , CO e  $O_2$  ( $i_{H_2}^*$ ,  $i_{O_2}^*$ ,  $i_{CO}^*$ ,  $E_{att}^{CO}$ ) sono stati stimati in un precedente lavoro di tesi (Pedrazzini [3.4]) in cui erano state analizzate le curve di polarizzazioni ottenute con miscele  $H_2/H_2O$  (al variare di  $P_{H_2}$  e  $P_{H_2O}$ ) e miscele ( al variare di  $P_{CO}$  e  $P_{CO_2}$ ) sulla stessa cella descritta al paragrafo 3.2. Nel presente lavoro di tesi si ritiene di partire cinetiche di reazione note e ottimizzate sui dati dedicati.

Equazione	Parametro	Valore
<b>Elettro-Ossidazione H<sub>2</sub></b>	$i_{H_2}^*$	8.5 A/cm <sup>2</sup>
	$A_{des}$	$5.59 \cdot 10^9 S/(cm^2 \cdot mol)$
	$\Gamma$	$2.6 \cdot 10^{-9} mol/cm^2$
	$\gamma_0$	0.01
	$E_{des}^{H_2}$	88 kJ/mol
	$\alpha_{a,an}^{H_2}$	1.5
	$\alpha_{c,an}^{H_2}$	0.5
<b>Elettro-Ossidazione CO</b>	$i_{CO}^*$	$4.56 \cdot 10^6 \cdot T A/m^2/atm^{0.192}$
	$E_{att}^{CO}$	118 kJ/mol
	$\alpha_{a,an}^{CO}$	0.62
	$\alpha_{c,an}^{CO}$	0.38
<b>Elettro-Riduzione O<sub>2</sub></b>	$i_{O_2}^*$	2.8 A/cm <sup>2</sup>
	$K_{O_2}$	$4.8 \cdot 10^9 atm$
	$E_{att}^{O_2}$	200 kJ/mol
	$\alpha_{a,cat}$	0.5
	$\alpha_{c,cat}$	0.5

**Tabella 3.4 Valori dei parametri utilizzati nelle equazioni cinetiche**

Per l'elettrodo, sono necessari i parametri che determinano la conducibilità ionica, energia di attivazione e fattore pre-esponenziale. I parametri sono riassunti in Tabella 3.5. Nella tabella, vengono anche riportati i parametri per la descrizione delle perdite di polarizzazione per leakage della cella.

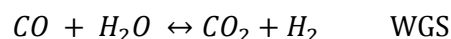
<b>ELETTROLITA</b>		
<b>Perdite ohmiche</b>	$E_{att}^{el}$	80 kJ/mol
	$\sigma_{ion}^0$	$3.60 \cdot 10^5 S/cm \cdot K$
<b>PERDITE DI LEAKAGE</b>		
<b>Perdite di leakage</b>	$\eta_{leakage}^0$	50 mV
	$i_{leak}$	$8 \cdot 10^4 A/m^2$

**Tabella 3.5 Parametri ohmici e di leakage**

### 3.3 Descrizione degli esperimenti

Sono stati analizzate due serie di esperimenti di polarizzazione, isotermi a 800°C, condotti con miscele H<sub>2</sub>/CO e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Negli esperimenti, viene variata la concentrazione di combustibile in alimentazione: varia quindi anche la concentrazione della specie a complemento.

La composizione delle miscele H<sub>2</sub>/CO e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ha lo scopo di analizzare l'impatto della reazione di Water Gas Shift (diretta WGS e inversa RWGS) sulle prestazioni della cella.



Nella SOFC considerata, l'anodo poroso assume la funzione di catalizzatore (Ni è l'elemento attivo) e la reazione avviene sulla sua superficie. È necessario quindi definire un parametro che quantifica l'area attiva per la catalisi all'interno dell'anodo. Nell'equazione (2.13), che calcola la variazione dei flussi diffusivi delle specie all'interno dell'interno del mezzo poroso, questo parametro è l'area attiva specifica per unità di volume dell'elettrodo (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) identificata con  $a_s$ .

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} \cdot \varepsilon = -\frac{\partial J_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{N_{Reazioni}} \nu_{ij} r_{het} a_s \quad (2.13)$$

Nel lavoro, è stato introdotto il valore proposto in letteratura da Zhu et al. [3.1] per una cella analoga a quella analizzata, pari a  $1.08 \cdot 10^5 m_{Ni}^2/m^3$ . Il valore è prodotto sulla base di stime sperimentali, per anodi a base di Ni utilizzati son SOFC alimentate a CH<sub>4</sub>. Per quanto riguarda la velocità della reazione eterogenea  $r_{het}$ , è stata utilizzata la cinetica di Xu e Froment per catalizzatori a base di Nichel (Xu et al. [3.5]):

$$r_{WGS} = K_{WGS} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Att}^{WGS}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{rif}}\right)\right) \cdot \frac{P_{H_2O} P_{CO} (1 - \eta_{WGS})}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (3.9)$$

$$\eta_{WGS} = \frac{K_{WGS}^P}{K_{WGS}^{Eq}} \quad (3.10)$$

$$K_{CO} = 40.91 \cdot \exp\left(\frac{70.65}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{rif}}\right)\right) \quad (3.11)$$

$$K_{H_2} = 0.00296 \cdot \exp\left(\frac{82.90}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{rif}}\right)\right) \quad (3.12)$$

$$K_{H_2O} = 0.415 \cdot \exp\left(\frac{88.68}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{rif}}\right)\right) \quad (3.13)$$

Nell'equazione,  $K_{WGS} = 7.5 \text{ mol}/(\text{g}_{cat} \cdot \text{h})$  e  $E_{Att,WGS} = 67.13 \text{ kJ/mol}$  e  $T_{rif} = 648 \text{ K}$ . La cinetica introdotta è di tipo Langumir-Hinshelwood: nel termine a denominatore, rappresentativo degli effetti di adsorbimento di CO, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, le energie di attivazione sono da intendersi in  $\text{kJ/mol}$ . Il termine  $\eta_{WGS}$  è il rapporto fra  $K_p$  e la costante di equilibrio della reazione ed è introdotto per garantire la consistenza termodinamica dell'equazione: quando la reazione raggiunge l'equilibrio la velocità globale si annulla essendo la velocità della reazione diretta uguale a quella della reazione inversa ( $\eta_{WGS} = 1$ ). Come verrà mostrato nei risultati, la reazione di WGS raggiunge molto rapidamente l'equilibrio termodinamico.

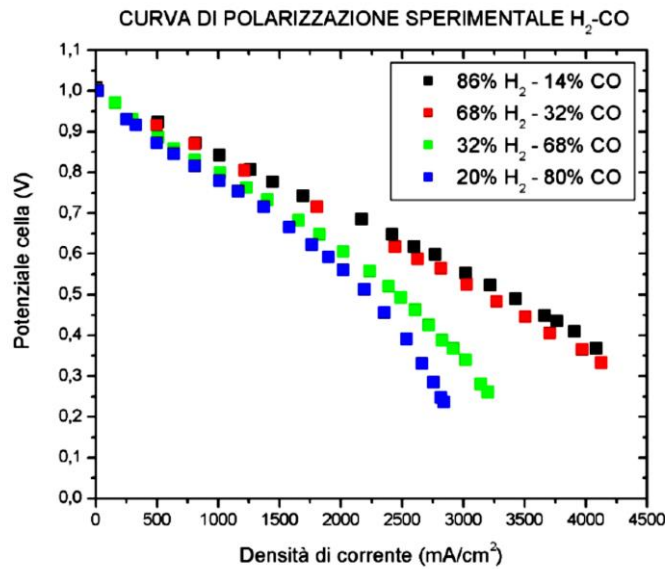
Per quanto riguarda la velocità di reazione, l'articolo riporta i valori in  $\text{mol}/\text{g}_{cat}/\text{h}$ , mentre il dato di Zhu et al. [3.1] per l'area attiva è fornito in  $m_{Ni}^2/m^3$ . Il valore del fattore pre-esponenziale  $K_{WGS}$  riportato da Xu e Froment ( $7.5 \text{ mol}/\text{g}_{cat}/\text{h}$ ) è stato quindi scalato attraverso il valore della superficie attiva di Ni per grammo di catalizzatore misurato nell'articolo ( $9.3 m_{Ni}^2/\text{g}_{cat}$ ).

$$\frac{K_{WGS}}{a_{Ni}} = 0.8 \frac{\text{mol}}{m_{Ni}^2 \cdot \text{h}} = 2.3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{m_{Ni}^2 \cdot \text{s}}$$

Il valore è conservativo se si considera che la misura della superficie attiva di Ni è quella complessiva, non ridotta secondo il valore di dispersione del catalizzatore (inferiore a 1).

### 3.4 Dati sperimentali

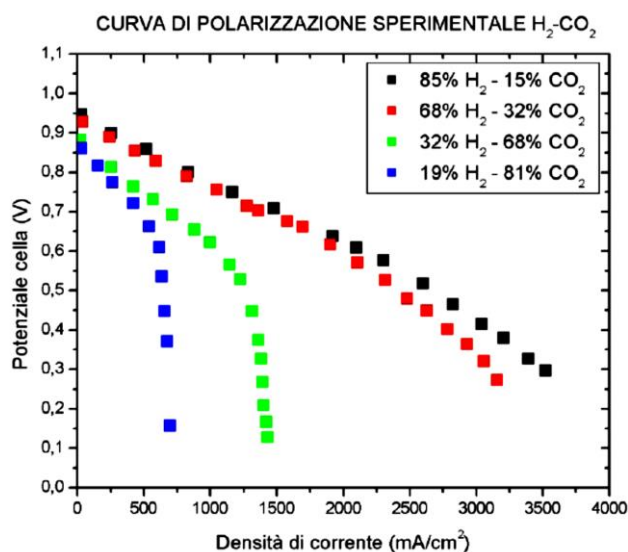
I dati sperimentali con alimentazione H<sub>2</sub>/CO sono mostrati in figura 3.2.



**Figura 3.2** Curva polarizzazione dell'esperimento con H<sub>2</sub>/CO (T = 800°C, P = 1 atm)

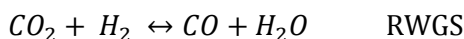
I dati sperimentali mostrano che l'OCV si mantiene all'incirca costante al variare della composizione della miscela di alimentazione. Questo effetto compensativo è complesso, poiché suggerirebbe che sia l'elettro ossidazione di H<sub>2</sub> che quella di CO sono attive all'interno della cella. Questa affermazione non è però supportata dagli autori del lavoro sperimentale (Virkar et al. [3.3]), che non discutono approfonditamente il dato. È quindi interessante verificare come il modello descrive questo effetto. Solitamente un sistema SOFC si comporta alternativamente o come soltanto un ossidatore di idrogeno o come soltanto un ossidatore di monossido di carbonio. In entrambi i casi al diminuire della pressione parziale di H<sub>2</sub> e/o CO, diminuiscono le prestazioni della cella. In questo caso il sistema sembrerebbe comportarsi principalmente come un ossidatore di H<sub>2</sub> poiché al diminuire di P<sub>H<sub>2</sub></sub> le prestazioni peggiorano, mentre non si assiste a effetti positivi legati all'aumento di P<sub>CO</sub>. Tuttavia il dato dell'OCV non sembra rispecchiare il comportamento atteso per l'H<sub>2</sub>, probabilmente a causa della sovrapposizione con la WGS. I dati sperimentali mostrano inoltre che la corrente massima rimane all'incirca costante fino a 68% di H<sub>2</sub>, per poi diminuire quando l'H<sub>2</sub> passa a 32% e 20% (e al contempo CO aumenta da 68 a 80%).

I dati sperimentali con alimentazione H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sono mostrati nella Figura 3.3



**Figura 3.3** Curva polarizzazione dell'esperimento con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (T = 800°C, P = 1 atm)

Nella figura 3.3 vengono mostrati gli esperimenti condotti al variare della concentrazione di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> alimentati alla cella SOFC. Si nota un abbassamento dell'OCV e della corrente limite, al diminuire della concentrazione di H<sub>2</sub>. Diminuisce anche la pendenza della curva di polarizzazione nel primo tratto pertanto il sistema si comporta principalmente come un ossidatore di H<sub>2</sub>. La composizione dell'alimentazione scelta è tale da attivare in tutte le condizioni la reazione di Reverse Water Gas Shift:



La CO<sub>2</sub> agisce quindi nel senso di un consumo dell'H<sub>2</sub> alimentato: coerentemente si osserva la riduzione della corrente massima ottenuta nella cella al diminuire della frazione di H<sub>2</sub>.

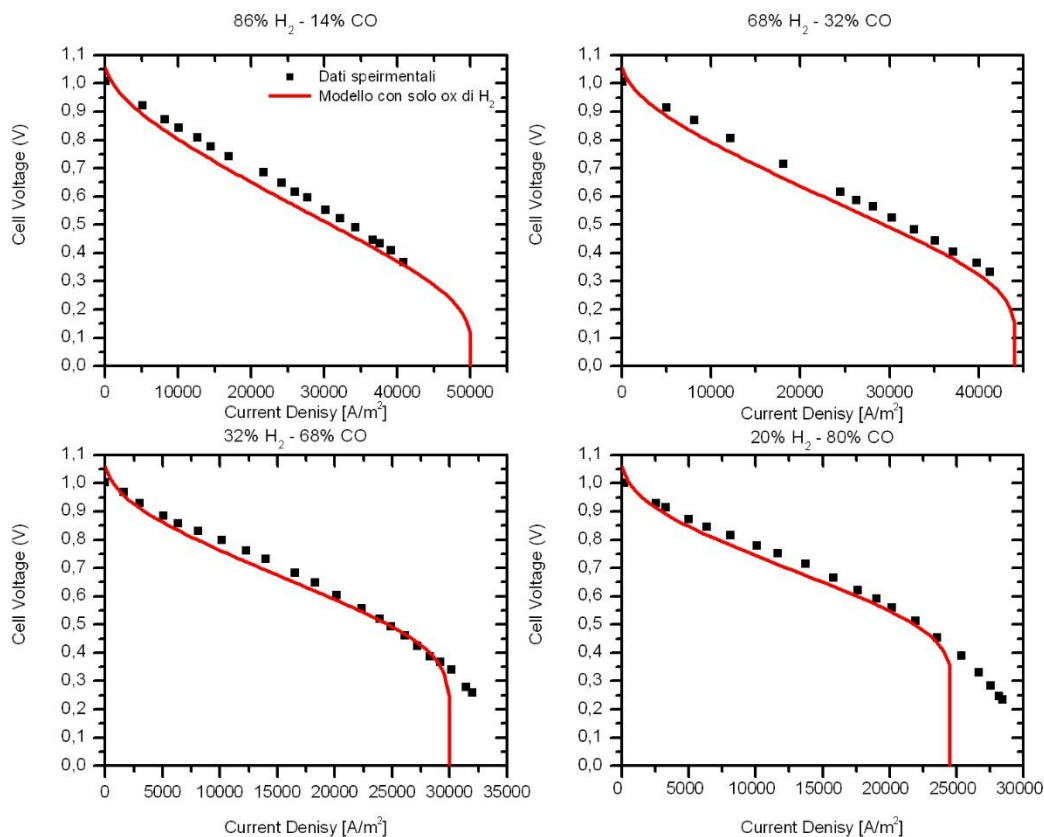
### 3.5 Simulazione degli esperimenti

Come da indicazioni di letteratura, nelle simulazioni eseguite si è tenuto conto della presenza di un contributo di umidificazione nella corrente anodica, per motivi legati ai materiali (il nickel deve sempre operare umidificato, in modo da evitare la disattivazione). Solitamente si opera con umidificazione a temperatura ambiente. È stato quindi considerato un contributo pari al 3% di H<sub>2</sub>O nel flusso di alimentazione dell'anodo a scapito dell'H<sub>2</sub>. Inoltre, per evitare valori infiniti del potenziale nernstiano del monossido di carbonio è stato aggiunto nel flusso anodico il 2% di CO<sub>2</sub> (per esempio, una composizione dichiarata pari a 86% H<sub>2</sub>/14% CO, è stata simulata come 83% H<sub>2</sub> - 3% H<sub>2</sub>O - 12% CO - 2% CO<sub>2</sub>). È stata anche mantenuta inalterata la perdita di polarizzazione di leakage  $\eta_{\text{leakage}}$  e i parametri che la definiscono. La perdita di polarizzazione di leakage è stata inserita per tenere conto della presenza di perdite di cross-over legate alla non perfetta tenuta dell'elettrolita.

#### 3.5.1 Caso H<sub>2</sub>/CO con solo elettro ossidazione di H<sub>2</sub>

Nella tesi precedente questi esperimenti erano stati analizzati ipotizzando esclusivamente la presenza della reazione di elettro-ossidazione di H<sub>2</sub>: dal momento che alcune caratteristiche della curva di polarizzazione non erano state descritte al meglio, si è deciso di simulare la copresenza della via ossidativa che coinvolge il monossido di carbonio. Inizialmente sono stati riportati i risultati ottenuti nel

precedente lavoro di tesi per quanto riguarda la simulazione delle curve di polarizzazione mostrate in figura 3.4.



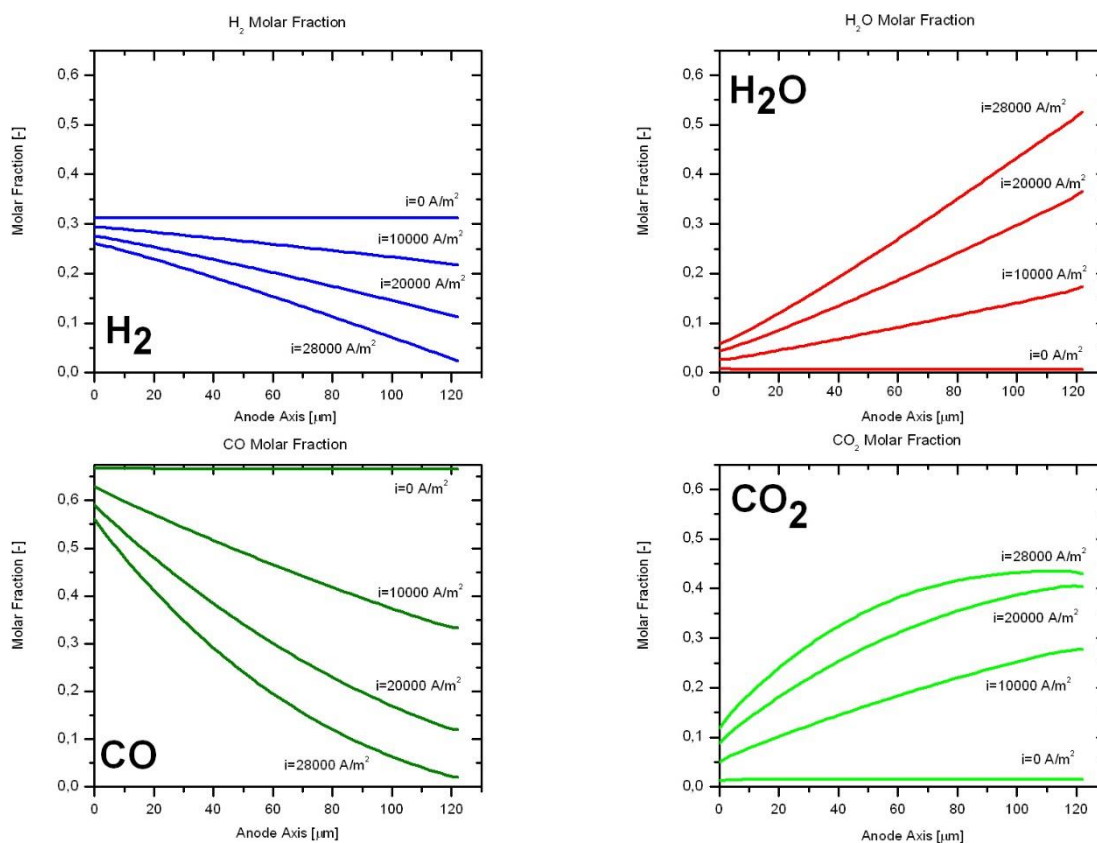
**Figura 3.4** Curve di polarizzazione con la sola elettro-ossidazione di H<sub>2</sub> (T=800°C, P=1 atm)

$x_{H_2}$ [%]	OCV [V]	$i_{MAX}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\chi_{H_2}$ [%]	$P_{MAX}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]
86	1.07	5000	34.3	15.5
68	1.06	4400	38.1	14.8
32	1.06	3000	58.3	12.3
20	1.06	2500	81.2	11.0

**Tabella 3.6** Parametri fondamentali del modello con sola ox di H<sub>2</sub> miscela syngas

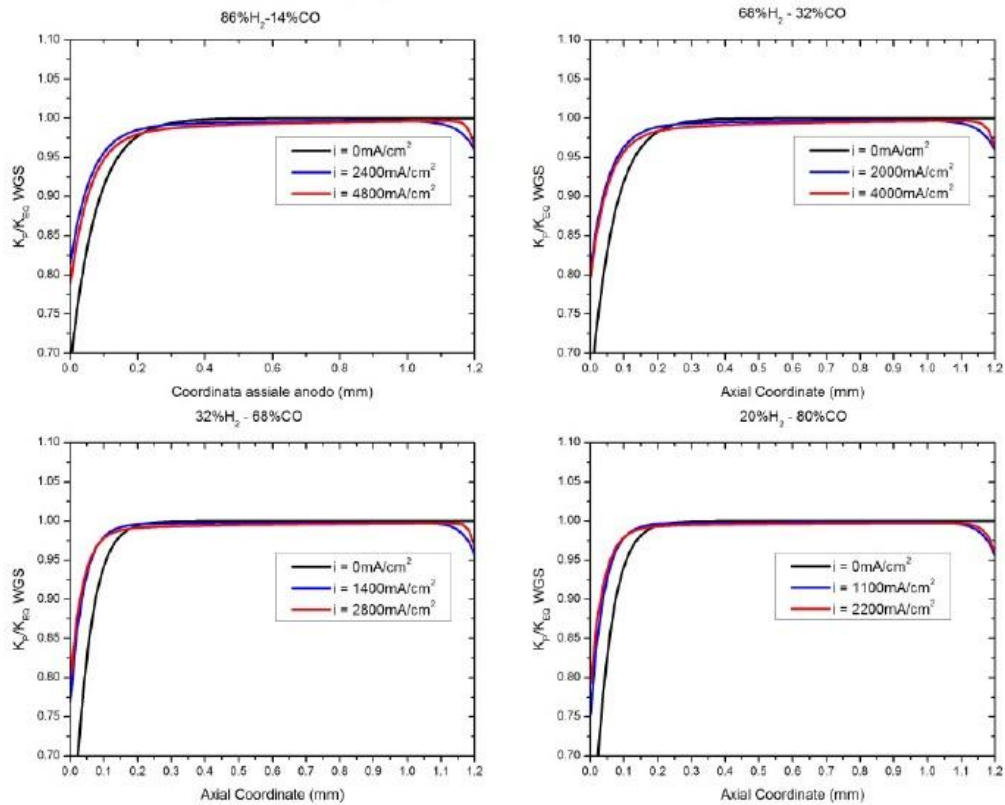
Nella figura 3.4 si nota che il precedente modello non descrive al meglio la parte centrale della curva di polarizzazione e che all'aumentare di P<sub>CO</sub>, in particolare al 68% e di 80% di CO, l'asintoto di massima corrente viene sottostimato. Alcuni autori di letteratura [3.6] affermano che l'elettro-ossidazione simultanea di CO e H<sub>2</sub> sia in grado di aumentare il campo operativo della fuel cell. Nella tabella 3.6 vengono riportati i valori calcolati di OCV, corrente massima e conversione di H<sub>2</sub> ottenuti nelle simulazioni del caso con la sola ossidazione di H<sub>2</sub> attiva. Per meglio comprendere la natura dell'asintoto di massima corrente è conveniente analizzare le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti lungo l'asse dell'anodo per il caso della miscela al 68% di CO e al 32% di H<sub>2</sub>.





**Figura 3.5** Variazione delle frazioni molari anodiche per una miscela 32% H<sub>2</sub> e 86% CO (T=800°C, P=1 atm)

L'andamento è piuttosto complesso, a corrente nulla le frazioni molari sono lineari lungo l'asse dell'anodo. Si nota che è presente una piccola frazione molare di CO<sub>2</sub> anche in assenza di alimentazione fra i reagenti: questa presenza indica che la reazione di WGS è attiva, in conseguenza dell'acqua di umidificazione che reagisce con il CO alimentato. Il calcolo del rapporto  $k_p/k_{eq}$  per la reazione di WGS mostrato nella figura 3.6 rivela che la reazione di WGS in tutti i casi raggiunge l'equilibrio entro i primi millimetri del volume anodico. All'aumentare della corrente aumenta il consumo di idrogeno e l'acqua prodotta: l'aumento della concentrazione di acqua aumenta il consumo di CO secondo l'equilibrio di WGS e pertanto favorisce la produzione di CO<sub>2</sub>. Dai risultati della figura 3.5 della tabella 3.6 si evince anche che l'asintoto di massima corrente è dovuto alla limitazione diffusiva dell'idrogeno: infatti la conversione non è completa (58.3%) ma la sua frazione molare all'interfaccia anodo-elettrolita raggiunge quasi il valore nullo per una densità di corrente estratta dalla cella pari a 2800 mA/cm<sup>2</sup>. I risultati mostrano anche che non c'è nemmeno la possibilità di aumentare il campo operativo di corrente attraverso l'introduzione della reazione di ossidazione del CO poiché a causa della conversione di equilibrio della WGS anche la frazione molare del CO risulta nulla all'interfaccia anodo-elettrolita e non c'è margine per un'ulteriore conversione. Tuttavia, come mostrato dai risultati con corrente pari a 20000 A/m<sup>2</sup>, esiste un margine di conversione ulteriore del CO dovuto al fatto che la sua frazione molare non è nulla all'interfaccia anodo-elettrolita.

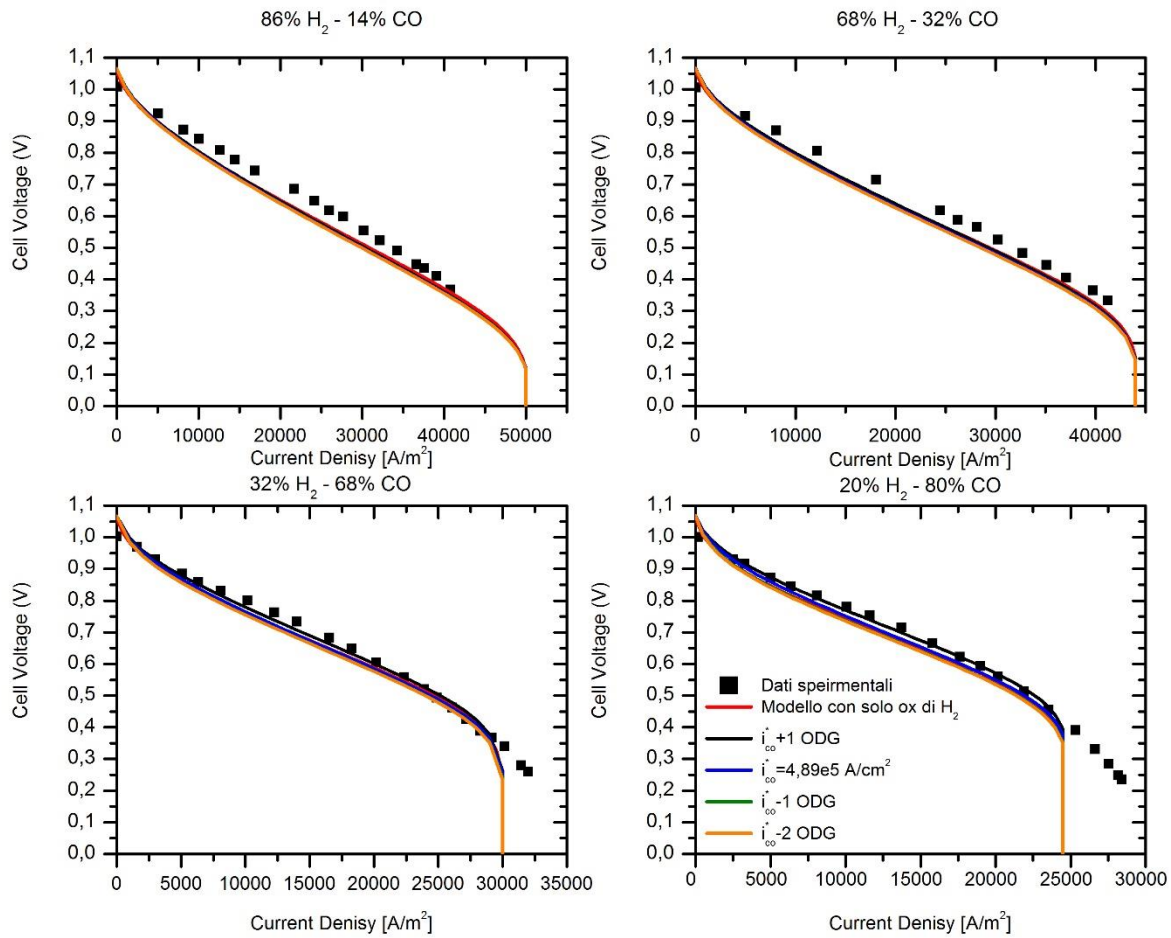


**Figura 3.6 Rapporto  $K_P/K_{EQ}$  per tre diverse correnti a diversa composizione di alimentazione per esperimenti con  $H_2/CO$**

### 3.5.2 Caso $H_2/CO$ con simultanea elettro-ossidazione di $H_2$ e $CO$

Nel modello sviluppato in questa tesi è stata inserita la possibilità di avere due reazioni di elettro-ossidazione che avvengono parallelamente nell'anodo della SOFC. In un primo momento si è pensato che la presenza di una seconda via ossidativa, e quindi di una ripartizione della densità di corrente tra le due reazioni, avrebbe consentito di aumentare il campo operativo.

Le curve delle simulazioni sono mostrate nella figura sottostante e confrontate con i dati sperimentali. È stata eseguita un'analisi di sensitività per  $i_{CO}^{CO}$  (3.9), per vedere l'impatto che l'aggiunta della reazione di elettro-ossidazione del CO ha sul modello. Precisamente è stato variato l'ordine di grandezza di  $i_{CO}^*$ . I valori di  $i_{CO}^*$  vanno da  $4.89 \cdot 10^3 A/cm^3$  a  $4.89 \cdot 10^6 A/cm^2$ .



**Figura 3.7 Simulazione degli esperimenti con syngas (T=800°C e P=1atm)**

Come si osserva in figura 3.7 il modello ha una variazione significativa solo nel caso della miscela con 80% di CO per valori della corrente di scambio di CO aumentati di circa un ordine di grandezza. Infatti, l'analisi di sensibilità eseguita su  $i_0^{CO}$ , grandezza che intrinsecamente rappresenta la cinetica della reazione di elettro-ossidazione del CO, mostra che per le alte concentrazioni di idrogeno non si ha una significativa variazione della curva di polarizzazione. Invece per le curve con concentrazioni di CO del 68% e 80% si può notare una migliore descrizione dei dati sperimentali. Per quanto riguarda queste ultime miscele si ha una buona approssimazione di tutta la curva di polarizzazione tranne per la parte finale. Il nuovo modello con la contemporanea e concomitante elettro-ossidazione di idrogeno e monossido di carbonio non ha portato nessun aumento del campo operativo, in linea con quanto discusso precedentemente, ovvero la presenza concomitante della limitazione diffusiva e della reazione di WGS. In questo caso la limitazione interessa anche il CO: una conferma del risultato è riportata nella tabella 3.7, in cui sono riassunti i parametri fondamentali per ogni diversa composizione di syngas analizzata con  $i_{CO}^*$  pari a  $4.89 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ , in particolare le conversioni di CO e H<sub>2</sub> calcolate secondo le seguenti equazioni:

$$\chi_{H_2} = \frac{i_{H_2}^{Max}}{n_{el}F} \cdot \frac{A}{\Gamma_{Anodo} P_{H_2}} \quad (3.14)$$

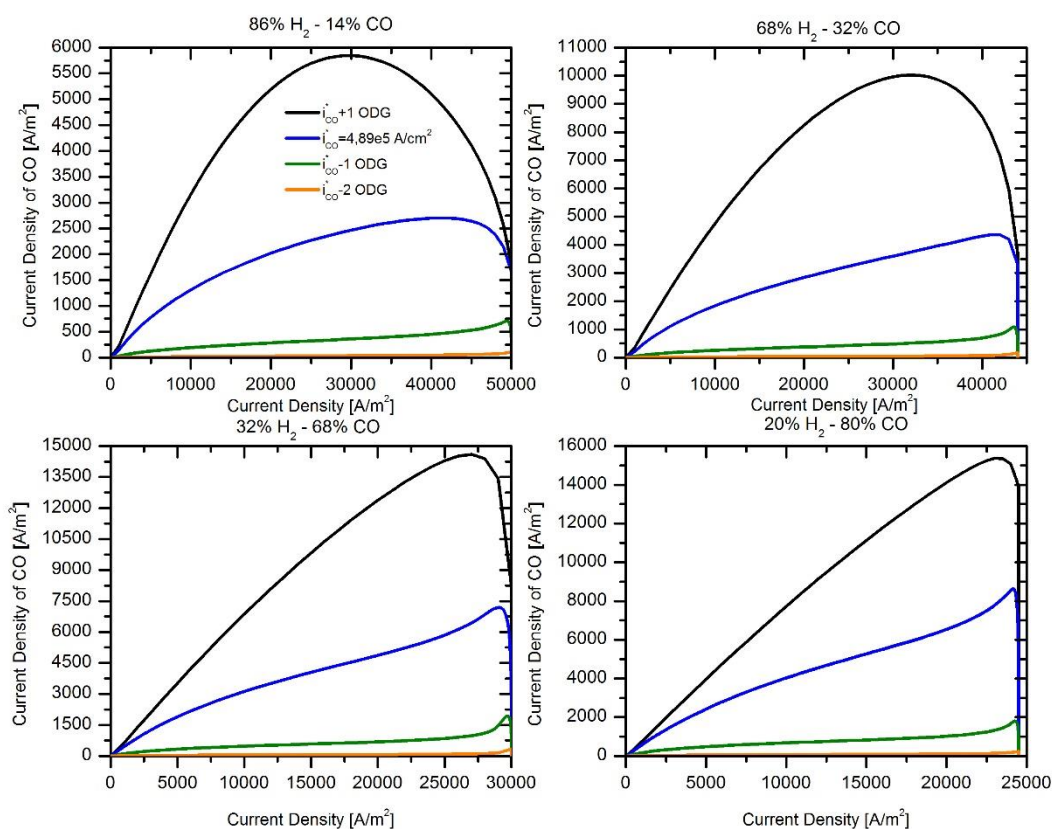
$$\chi_{CO} = \frac{i_{CO}^{Max}}{n_{el}F} \cdot \frac{A}{\Gamma_{Anodo} P_{CO}} \quad (3.15)$$

All'aumentare della concentrazione di CO la conversione di monossido di carbonio diminuisce e non raggiunge mai il 100%. Allo stesso modo, la conversione dell'idrogeno si mantiene sempre inferiore al 40% e ha un andamento a massimo, in cui il valore più grande viene raggiunto con la miscela formata dal 68% di CO e dal 32% di H<sub>2</sub>. L'OCV si mantiene pressoché costante per ogni miscela analizzata. Il modello dà una buona rappresentazione dell'OCV di tutte le miscele, quindi si può ritenere l'equazione (2.36) sia soddisfacente. Anche il modello precedente dava una buona approssimazione dell'OCV utilizzando solo il potenziale nernstiano dell'idrogeno e mantenendo attiva la reazione di WGS.

$X_{CO}$ [%]	$X_{H_2}$ [%]	OCV [V]	$i_{max}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$\chi_{CO}$ [%]	$\chi_{H_2}$ [%]
14	86	1.07	50000	23.5	32.3
32	68	1.07	44000	17.6	34.3
68	32	1.07	30000	12.1	40.8
80	20	1.07	24500	10.8	33.1

**Tabella 3.7 Parametri fondamentali del modello con CO e H<sub>2</sub>**

Per come è stato realizzato il modello la corrente si ripartisce tra CO e H<sub>2</sub> rispettando le relazioni (2.30 e 2.31). È possibile visualizzare la ripartizione della corrente per analizzare i contributi derivanti dall'elettro-ossidazione di CO e H<sub>2</sub>.



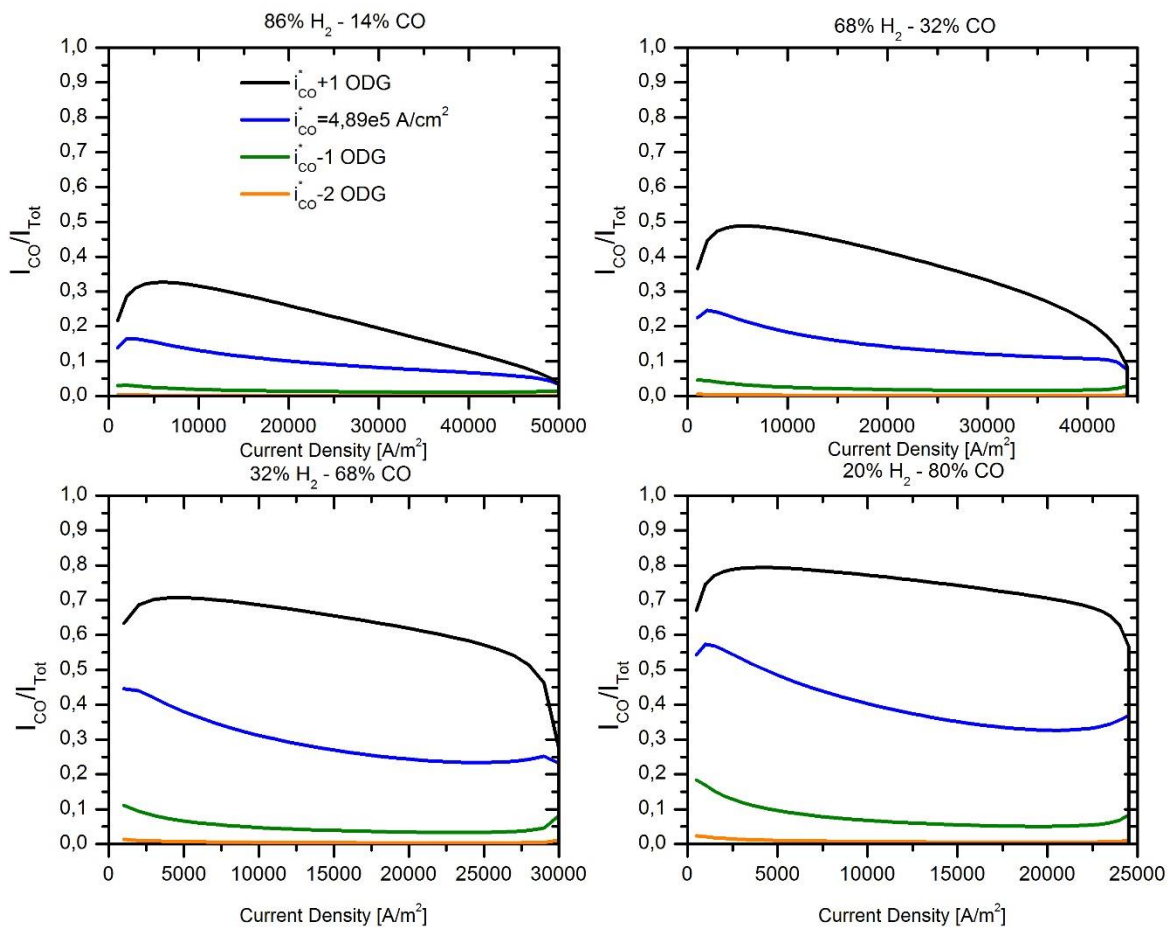
**Figura 3.8 Densità di corrente per elettro-ossidazione di CO al variare della composizione del syngas e della cinetica di reazione (T=800°C, P=1 atm)**

Nella figura 3.8 si nota che la densità di corrente del monossido di carbonio è via via preponderante all'aumentare di  $i_{CO}^*$ ; è inoltre visibile un andamento a massimo per tutte le curve. Il complemento della corrente è dato da quella dell'idrogeno. Nella figura si nota anche che per valori di  $i_{CO}^*$  minori di  $4.89 \cdot 10^4$  A/cm<sup>2</sup> la densità di corrente prodotta dall'elettro-ossidazione del CO è una parte irrisoria rispetto a quella totale.

Si è quindi scelto di mostrare quanto la densità corrente prodotta per via dell'elettro-ossidazione del monossido di carbonio influisca su quella totale prodotta dalla cella. Questo è stato fatto utilizzando il rapporto:

$$i_{CO}/i_{Tot} \quad (3.16)$$

Nella figura sottostante è mostrata questa quantità al variare della composizione del gas di sintesi e della cinetica di ossidazione del CO. La figura sottostante mostra come varia la corrente al variare di  $i_{CO}^*$ . I valori assunti da questa variabile vanno da  $4.89 \cdot 10^2 mA/cm^2$  a  $4.89 \cdot 10^6 mA/cm^2$ .



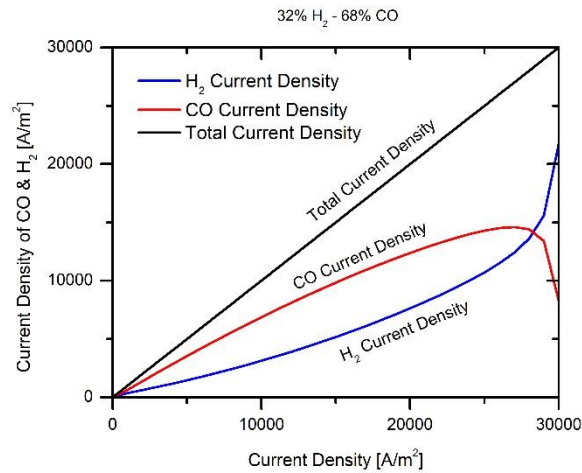
**Figura 3.9 Ripartizione della densità di corrente del CO (T=800°C, P=1 atm)**

Nella figura 3.9 si nota che all'aumentare della concentrazione di CO nel syngas la densità di corrente prodotta dall'elettro-ossidazione del monossido di carbonio è preponderante. Nel caso con 80% di CO arriviamo anche a sfiorare l'ottanta per cento della corrente totale. Si può notare anche in questo caso che per valori di  $i_{CO}^*$  minori di  $4.89 \cdot 10^4 A/cm^2$  la densità di corrente prodotta dall'elettro-ossidazione del CO è una parte irrisoria rispetto a quella totale.

### 3.5.2.1 Analisi della miscela 68% CO e 32% H<sub>2</sub>

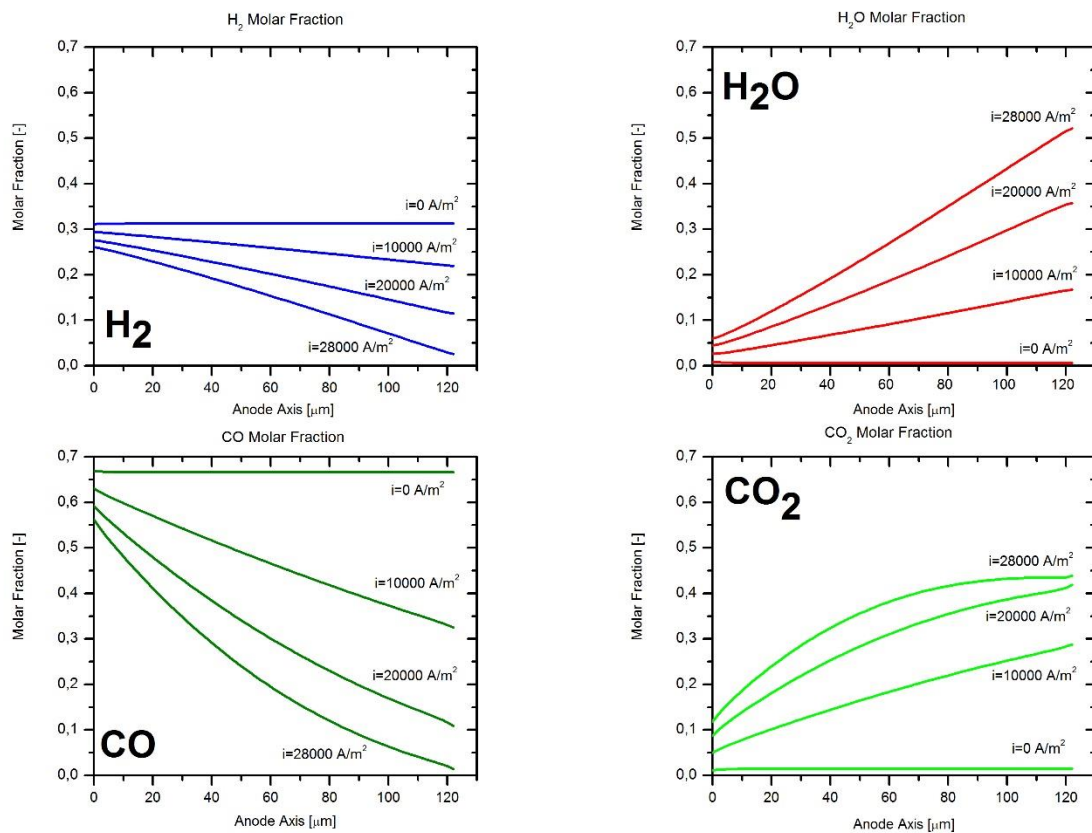
Per prima cosa si è scelto di mostrare meglio la suddivisione della corrente anodica. La figura 3.10 è ottenuta dal modello per una miscela composta da 68% CO e 32% H<sub>2</sub> con un valore di  $i_{CO}^*$  pari a  $4.89 \cdot$

$10^5 \text{ mA/cm}^2$ . Si può osservare che la densità di corrente del CO ha un andamento a massimo come visto precedentemente nella figura 3.8.



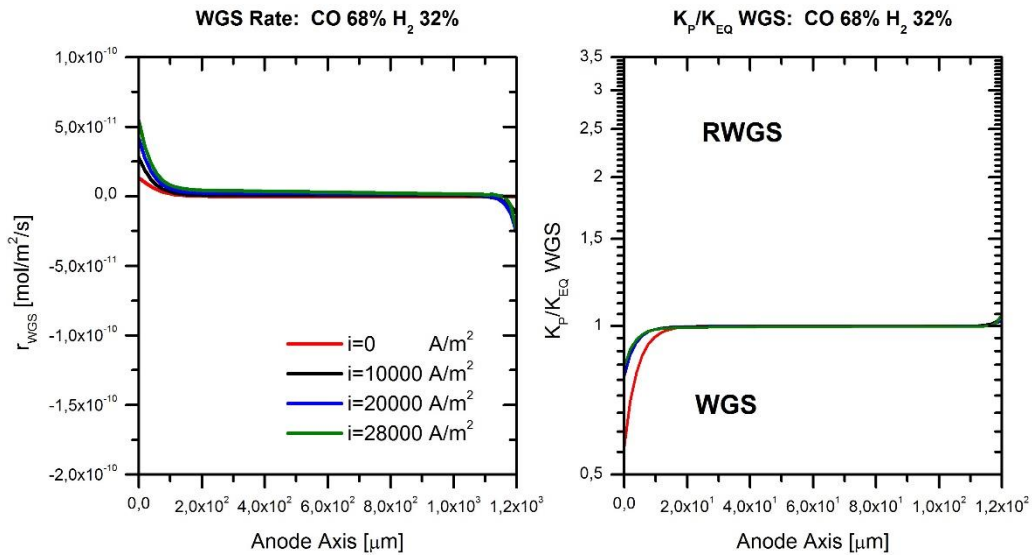
**Figura 3.10 Ripartizione della densità di corrente anodica per una miscela con 68% CO e 32% H<sub>2</sub> (T=800°C, P=1 atm)**

Per capire meglio quello che sta realmente avvenendo nella SOFC si è scelto di analizzare, per questo caso particolare, come variano le frazioni molari, delle specie chimiche alimentate, lungo l'asse dell'anodo.



**Figura 3.11 Frazioni molari anodiche al variare della densità di corrente per una miscela con 68% CO e 32% H<sub>2</sub> (T=800°C, P=1 atm)**

Nella figura 3.11 si nota che l'andamento è uguale a quello mostrato precedentemente in figura 3.4. L'andamento della frazione molare di CO e H<sub>2</sub> è simile. Il monossido di carbonio viene consumato sia dalla reazione di WGS secondo l'equilibrio termodinamico sia dalla reazione di elettro-ossidazione. L'anidride carbonica viene prodotta sia dalla reazione di Water Gas Shift e dalla reazione di elettro-ossidazione del monossido di carbonio. L'idrogeno viene consumato dalla reazione di elettro-ossidazione di quest'ultimo che contemporaneamente produce acqua. Per analizzare l'andamento della reazione di Water Gas Shift si è scelto di mostrare la velocità della reazione e il rapporto  $k_p/k_{eq}$  lungo l'asse dell'anodo.



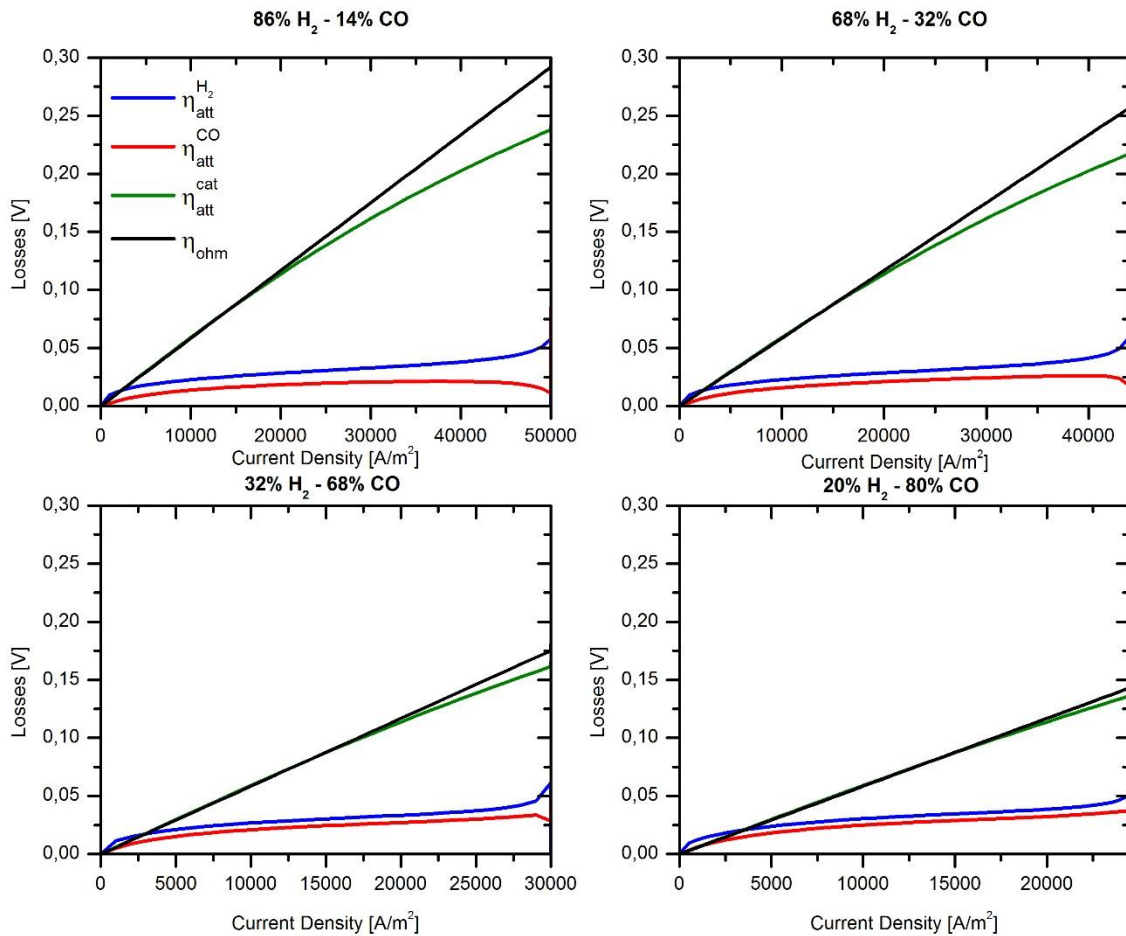
**Figura 3.12** Analisi reazione di WGS miscela 68% CO 32% H<sub>2</sub> (T=800°C, P=1atm)

### 3.5.2.2 Analisi delle perdite di polarizzazione

Si è scelto inoltre di analizzare come si suddividono le perdite di polarizzazione. Si può quindi analizzare come si suddividono le perdite che fanno via via diminuire la tensione estratta ai capi della cella. Queste perdite si suddividono in:

- Polarizzazione ohmica;
- Polarizzazione di attivazione anodica H<sub>2</sub>;
- Polarizzazione di attivazione anodica CO;
- Polarizzazione di attivazione catodica.

L'analisi è stata eseguita per capire quale tra queste è la perdita di polarizzazione preponderante.



**Figura 3.13 Ripartizione delle perdite di attivazione miscela CO e H<sub>2</sub>**

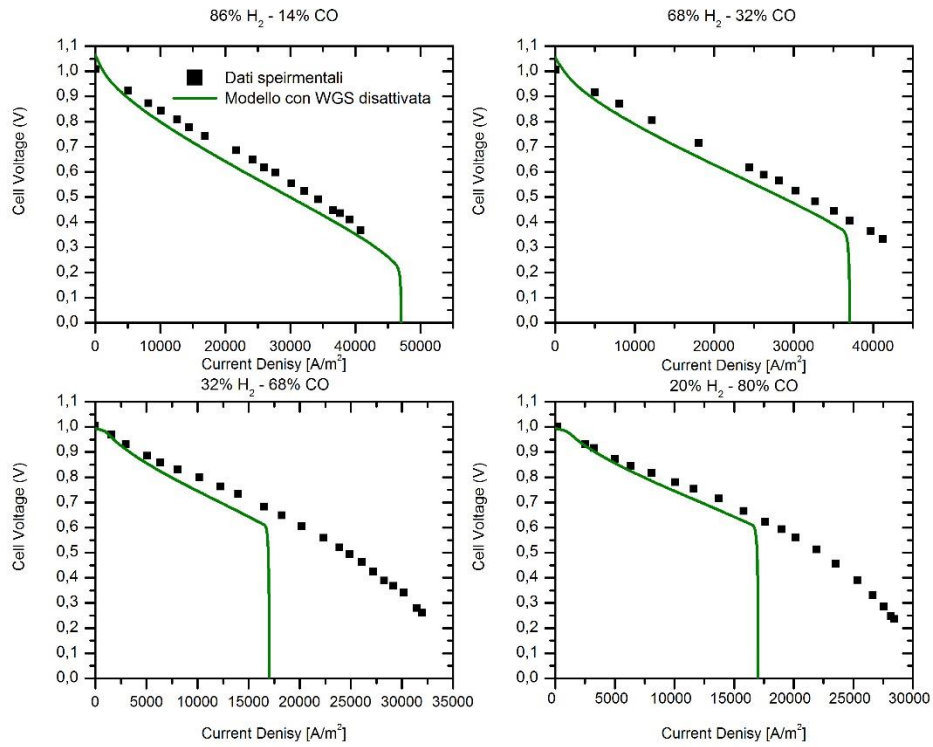
La perdita principale è quella ohmica. Come atteso la perdita di polarizzazione ohmica è lineare, è preponderante alle correnti più elevate ed è confrontabile con quella di attivazione catodica a correnti minori. Fra le perdite di attivazione quella preponderante risulta essere quella catodica. Le perdite di attivazione anodica risultano essere confrontabili al variare della composizione del syngas. Si può notare anche che le perdite derivanti dall'attivazione del monossido di carbonio, per basse concentrazioni di CO nel syngas, hanno un andamento a massimo.

### 3.5.2.3 Analisi del risultato di invarianza

In questo paragrafo si cerca di approfondire la ragione per cui non è stata osservata una significativa variazione delle curve di polarizzazione con l'inserimento della via ossidativa per il monossido di carbonio. Per farlo, nelle figure da 3.14 a 3.16, sono riportate per tutti e quattro i casi le curve di polarizzazione, le correnti di conversione di H<sub>2</sub> e CO, e l'andamento delle frazioni molari lungo l'asse dell'anodo per il caso di una miscela con il 68% di CO. Le simulazioni sono state ottenute disattivando le reazioni di Water Gas Shift, ponendo a zero il valore della superficie attiva  $a_v$ . Dalla prima figura si nota che in assenza della reazione di WGS si raggiunge l'asintoto di massima corrente per valori inferiori rispetto al caso con la reazione di WGS attiva (figura 3.7). Nella figura 3.14 vengono mostrati i valori delle correnti di CO e H<sub>2</sub>. Confrontando questi valori con quelli ottenuti in figura 3.8, si nota che nel caso di H<sub>2</sub> i valori della corrente di conversione sono molto più bassi e quelli della corrente di conversione di CO sono molto più elevati. Questo significa che la WGS, convertendo CO per dare idrogeno, fornisce una via reattiva ulteriore e molto più efficace rispetto a quella dovuta all'ossidazione della CO poiché la più elevata quantità di H<sub>2</sub> presente ha una velocità di diffusione molto maggiore rispetto al CO e quindi consente di estendere molto più efficacemente il limite della corrente massima legato per l'appunto alla



limitazione diffusiva. In assenza di WGS il sistema incontra la limitazione diffusiva a correnti molto inferiori. Come verifica di questo si può notare nelle curve dei profili di concentrazione delle specie lungo l'asse dell'anodo che alla corrente massima sia l'H<sub>2</sub> che il CO hanno una frazione molare in parete pari a zero.



**Figura 3.14 Modello con WGS disattivata (T=800°C, P=1atm)**

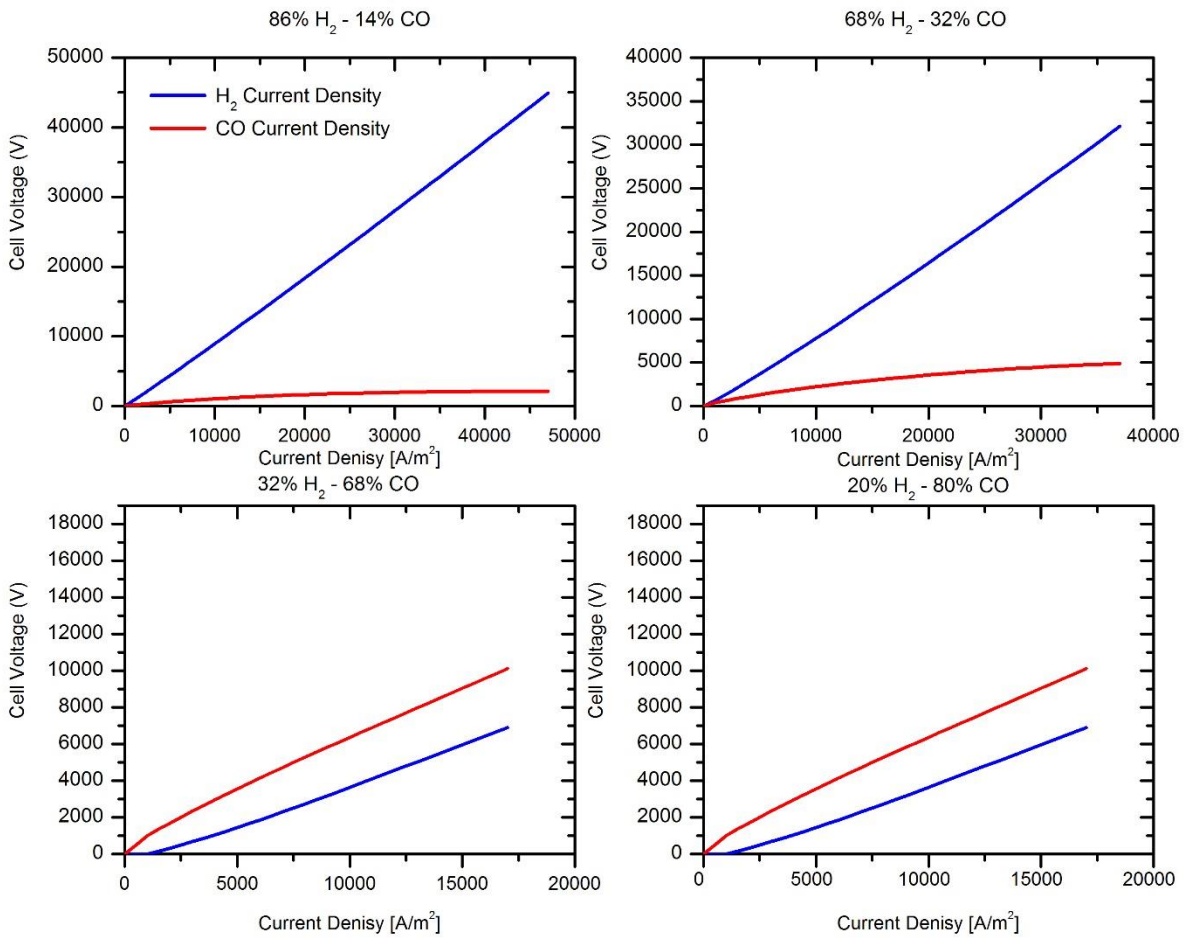


Figura 3.15 Suddivisione delle correnti anodiche miscela H<sub>2</sub>/CO (T=800°C, P=1atm)

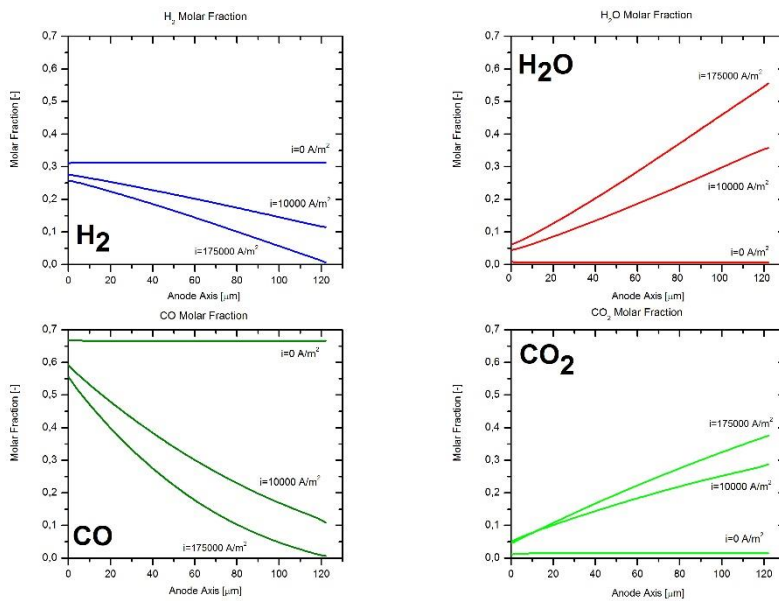
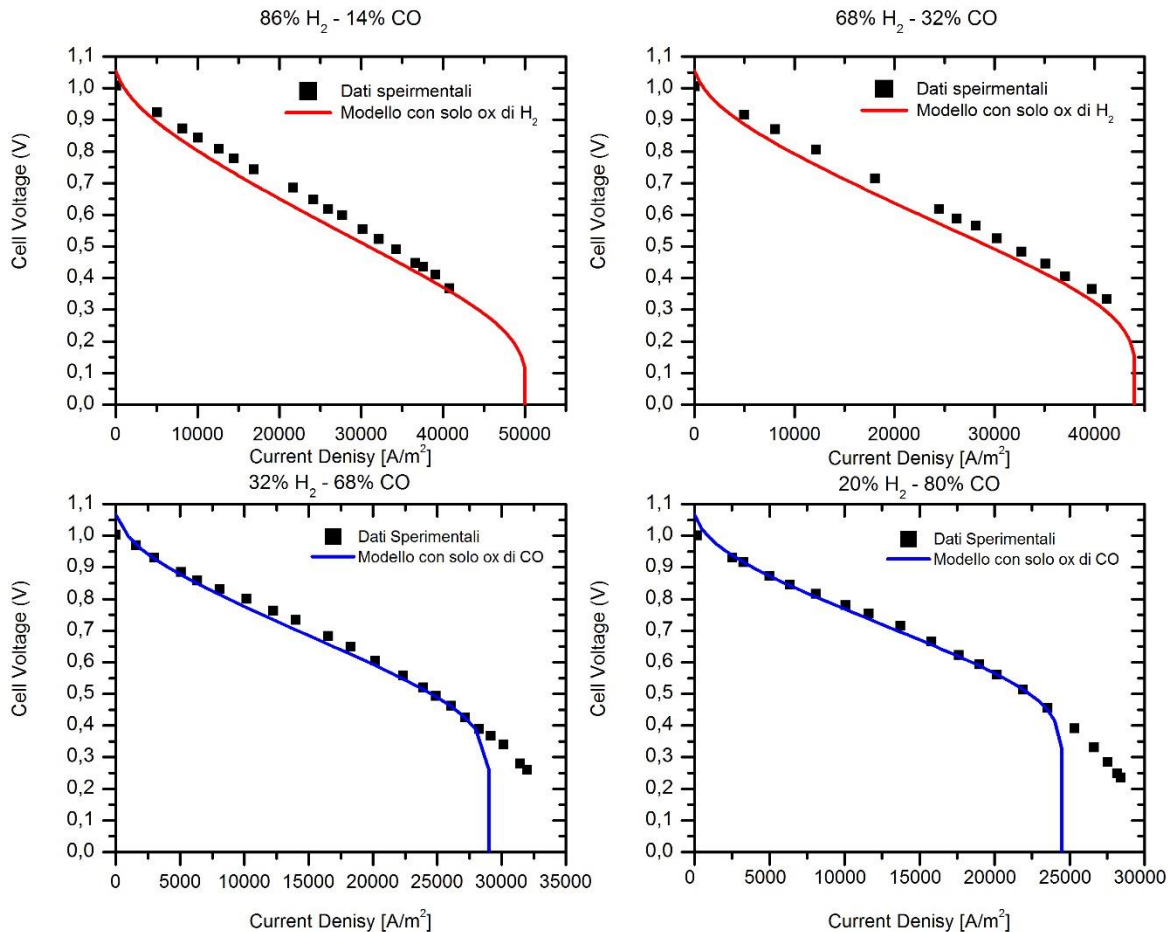


Figura 3.16 Concentrazioni di H<sub>2</sub> e CO lungo l'asse dell'anodo con WGS disattivata (68% CO e 32% H<sub>2</sub>)

### 3.5.2.4 Caso H<sub>2</sub>/CO "modalità switch"

Nel lavoro di tesi è stata valutata anche la possibilità che la SOFC funzioni come ossidatore di H<sub>2</sub> quando si alimenta una miscela ricca di idrogeno ( $x_{H_2} > 50\%$ ) e come ossidatore di CO quando si alimenta una miscela ricca di monossido di carbonio ( $x_{CO} > 50\%$ ).



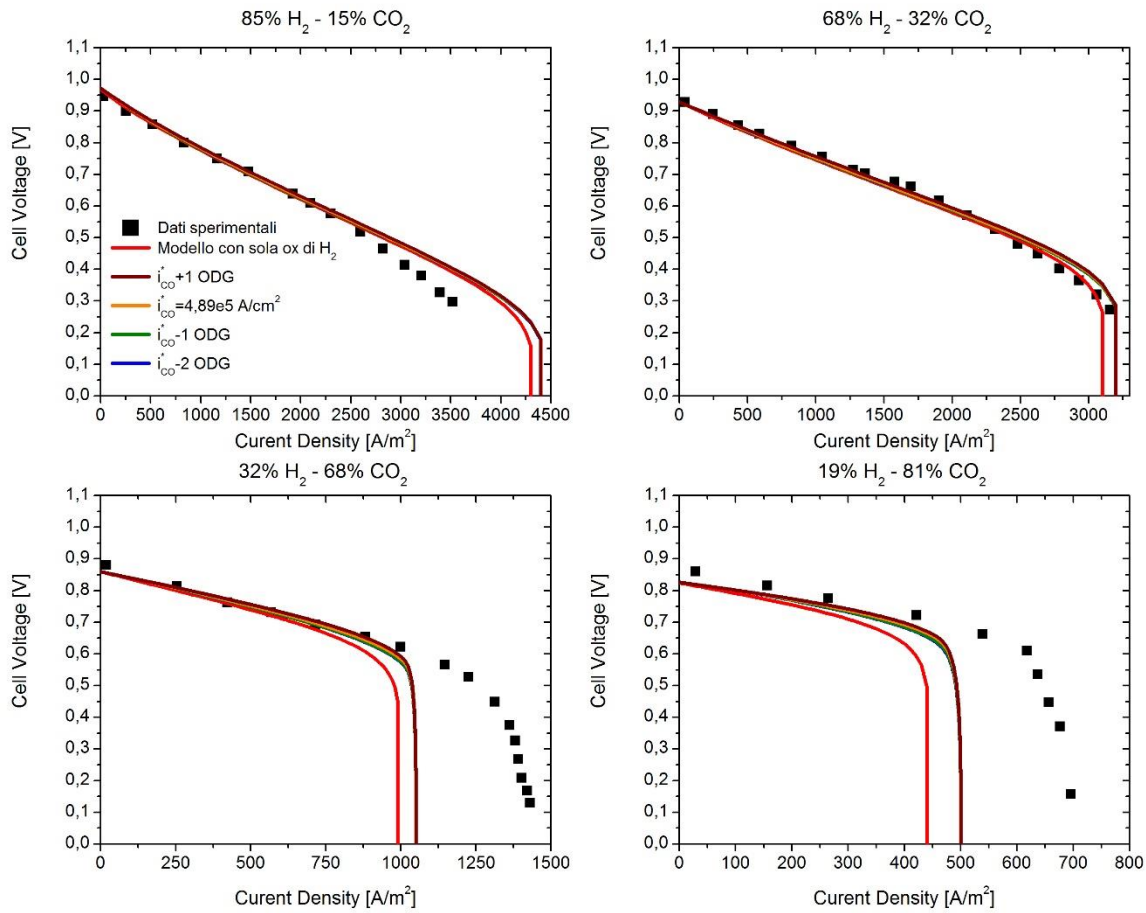
**Figura 3.17 Modello Switch al variare della composizione di syngas (T=800°C, P=1atm)**

A conferma dell'invarianza del sistema analizzato, anche in questo caso si ha una buona rappresentazione di tutte le analisi effettuate.

### 3.5.3 Caso H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

Anche in questo caso le curve sperimentali erano già state analizzate nella tesi di Pedrazzini [3.4] con la sola reazione di elettro-ossidazione di idrogeno attiva. Il modello utilizzato nel presente lavoro di tesi simula la copresenza della reazione di ossidazione di CO e H<sub>2</sub>. Grazie alla presenza di CO<sub>2</sub> la reazione di RWGS produce una quantità di CO che può essere elettro-ossidata. Per questa ragione, si è scelto di fare un'analisi di sensitività sui valori della corrente di scambio di CO, ovvero  $i_{CO}^0$ . L'analisi è stata impostata

facendo variare  $i_{CO}^*$ . I valori assunti da  $i_{CO}^*$  vanno da  $4.89 \cdot 10^2 A/cm^2$  a  $4.89 \cdot 10^6 A/cm^2$ . Le curve ottenute dalle simulazioni sono mostrate nella Figura 3.18 e messe a confronto con i dati sperimentali.



**Figura 3.18 Simulazioni degli esperimenti con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (T = 800°C, P = 1atm)**

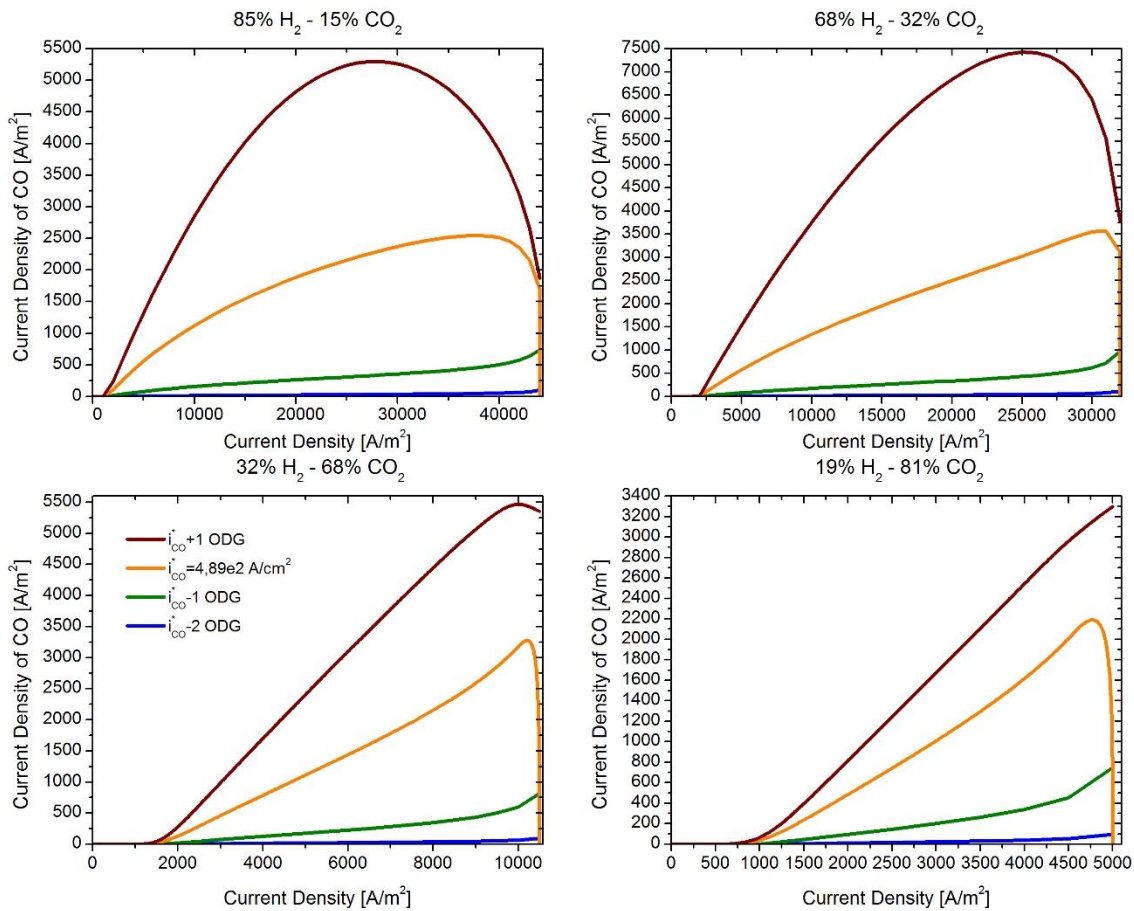
I risultati mostrano che le simulazioni sulla base di parametri presenti in letteratura (tabella 3.4) sono in discreto accordo con i dati nel primo tratto della curva, mentre mostrano sottostime significative nel tratto associato alle perdite di concentrazione, corrispondente all'asintoto di massima corrente. Le deviazioni sono molto più importanti a concentrazione di CO<sub>2</sub> elevate (68 e 81% CO<sub>2</sub>). In questo caso però, coerentemente con l'aggiunta della via ossidativa del CO, si assiste a un leggero aumento del campo operativo della SOFC per tutti i casi analizzati e viene migliorata l'approssimazione dei dati sperimentali. Questo fatto conferma che la contemporanea elettro-ossidazione di CO e H<sub>2</sub> aiuta il modello a dare una migliore approssimazione dei dati analizzati. Per ogni diversa composizione analizzata con  $i_{CO}^*$  pari a  $4.89 \cdot 10^6 A/cm^2$ , i parametri fondamentali sono riassunti nella seguente tabella:

$X_{CO_2}$ [%]	$X_{H_2}$ [%]	OCV [V]	$i_{max}$ [A/m <sup>2</sup> ]	$X_{H_2}$ [%]
15	85	0.97	44000	28.6
32	68	0.93i	32000	24.1
68	32	0.86	10000	8.4
81	19	0.83	5000	5.6

**Tabella 3.8 Parametri fondamentali del modello con CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>**

Si nota come all'aumentare della concentrazione di CO<sub>2</sub> la densità di corrente estratta dalla cella e la conversione dell'idrogeno diminuiscono. L'OCV si mantiene pressoché costante per ogni miscela analizzata. Il modello dà una buona rappresentazione dell'OCV di tutte le miscele analizzate, quindi possiamo ritenere l'equazione (2.36) una buona approssimazione del valore di OCV anche nel caso delle miscele di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

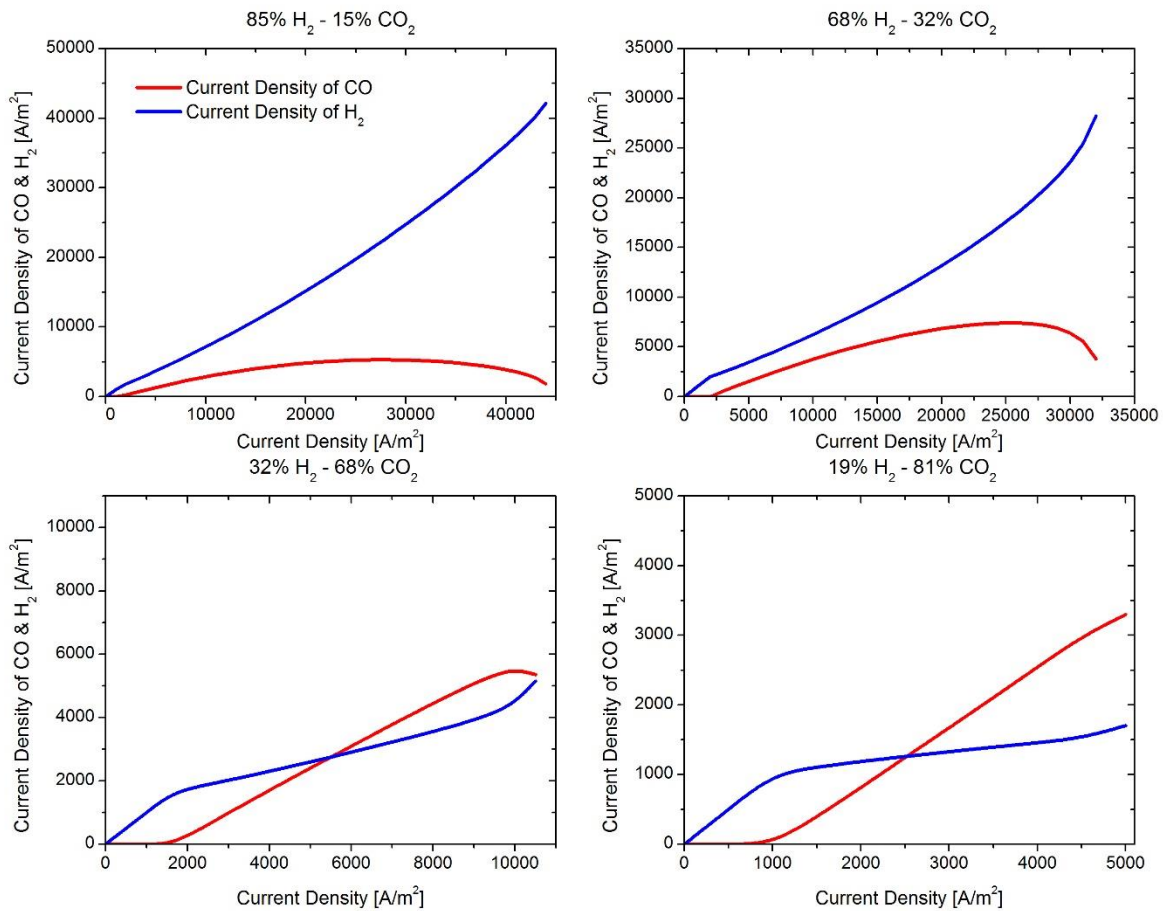
Si è scelto di indagare se anche in questo caso la corrente derivante dall'elettro-ossidazione del monossido di carbonio ha un andamento a massimo come visto nel caso di alimentazione con gas di sintesi. Per verificare questo aspetto si è scelto di impostare un'analisi di sensitività sulla variabile  $i_0^{CO}$  è stata eseguita facendo variare  $i_{CO}^*$  da  $4.89 \cdot 10^2 \text{ A/cm}^2$  fino a  $4.89 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ .



**Figura 3.19** Analisi di sensitività per  $i_{CO}^*$  per miscela H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

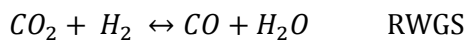
Nella figura 3.19 si può notare un andamento a massimo della densità di corrente per il monossido di carbonio, come ci si aspettava. Inoltre si nota che all'aumentare di  $i_{CO}^*$  aumenta la densità di corrente che viene prodotta per elettro ossidazione del CO. Come nel paragrafo precedente per valori di  $i_{CO}^*$  minori di  $4.89 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  la densità di corrente prodotta per elettro-ossidazione di monossido di carbonio si può ritenere insignificante rispetto alla corrente totale.

Anche per questo caso è stata analizzata come viene ripartita la densità di corrente nei due contributi uno per il monossido di carbonio e l'altro per l'idrogeno.



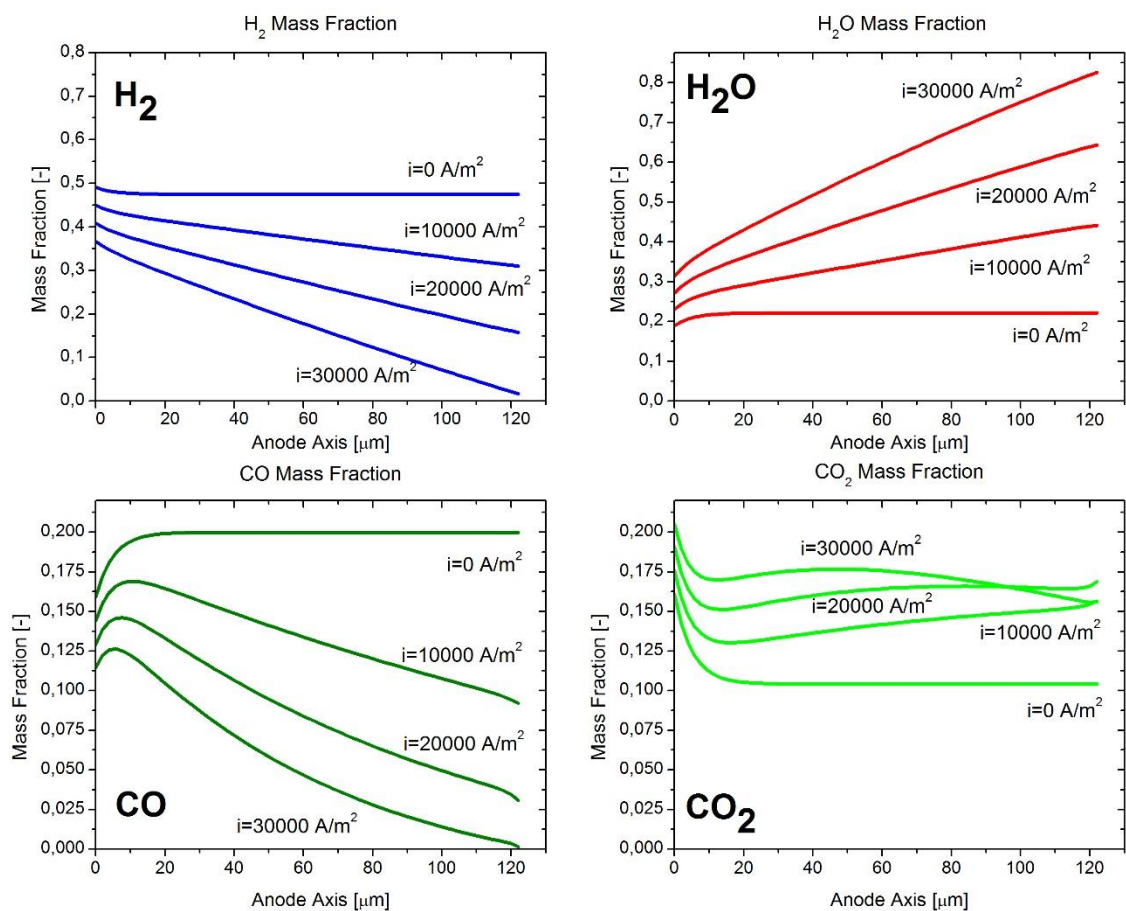
**Figura 3.20 Ripartizione densità di corrente anodica per miscela H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>**

In questo caso si può notare che per tutti i casi la corrente prodotta dalla CO inizia a essere rilevante solo per valori di corrente totale diversi da zero. Questo effetto è anche indice di una produzione di monossido di carbonio da parte della reazione di Reverse Water Gas Shift.



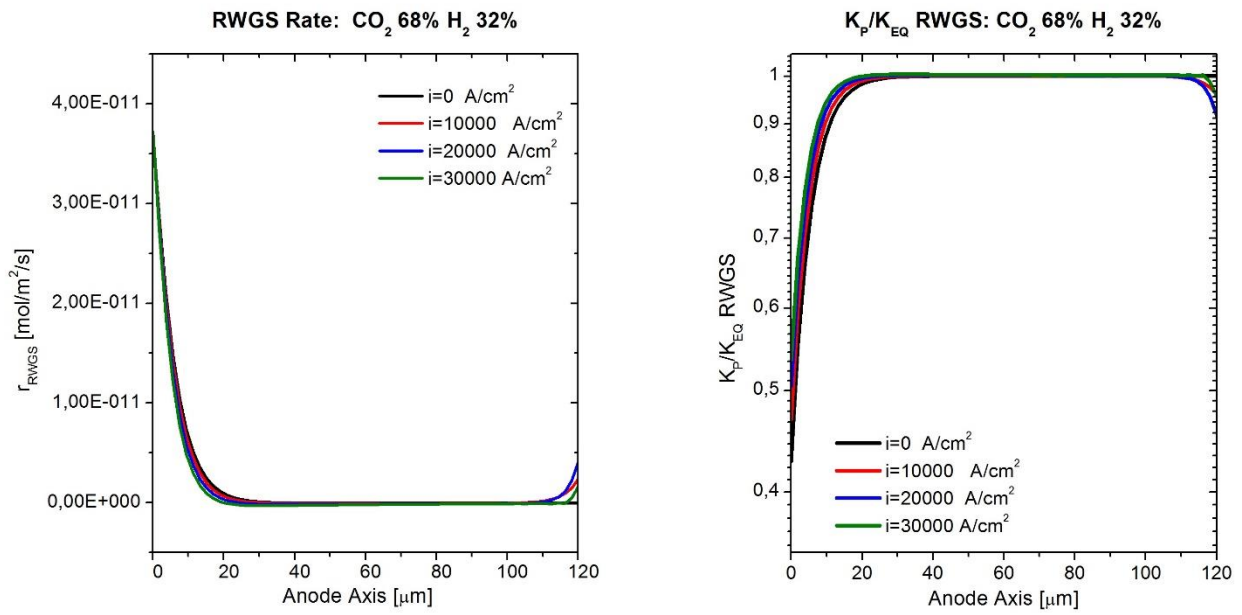
### 3.5.3.1 Analisi della miscela 68% CO<sub>2</sub> e 32% H<sub>2</sub>

Per capire meglio quello che sta realmente avvenendo nella SOFC si è scelto di analizzare, per questo caso particolare, come variano le frazioni molari, delle specie chimiche alimentate, lungo l'asse dell'anodo.



**Figura 3.21 Concentrazioni Anodiche al variare della densità di corrente (68% H<sub>2</sub> e 32% CO<sub>2</sub>)**

Si nota che la concentrazione di CO ha un andamento a massimo. Il monossido di carbonio viene prodotto dalla reazione di RWGS (parte crescente della curva) e poi consumato sia dalla reazione di elettro-ossidazione. L'anidride carbonica ha un andamento inverso a quello della CO perché prima viene consumata dalla reazione di Reverse Water Gas Shift e dalla reazione di elettro-ossidazione del monossido di carbonio. Nel primo tratto delle curve relative alla concentrazione di idrogeno e acqua prevale l'effetto della reazione RWGS poi si riscontra un andamento dettato dalla reazione di elettro-ossidazione dell'idrogeno, il consumo di H<sub>2</sub> e la produzione di H<sub>2</sub>O. Come si può notare, in figura 3.22, la reazione di RWGS è all'equilibrio in tutte le condizioni analizzate e questo spiega il funzionamento della cella in presenza di miscela: la RWGS consente di convertire l'idrogeno producendo CO, che viene successivamente ossidato nella misura in cui è consentito dal bilancio fra la conversione di equilibrio della CO<sub>2</sub> e la limitazione diffusiva della CO stessa.

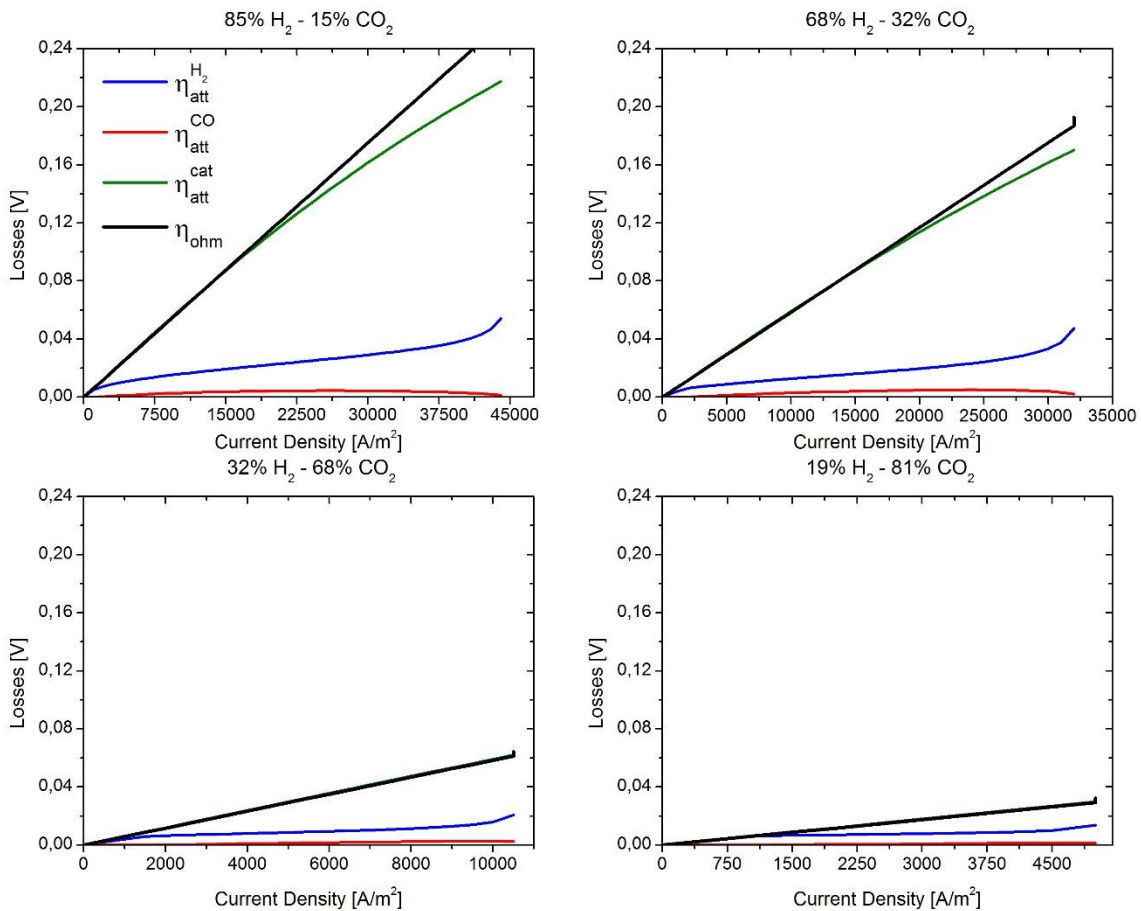


**Figura 3.22 Analisi RWGS per una miscela di 68% CO<sub>2</sub> e 32% H<sub>2</sub> (T=800°C, P=1atm)**

### 3.5.3.2 Analisi delle perdite di polarizzazione

Nella figura sottostante sono mostrati gli andamenti delle perdite di attivazione.





**Figura 3.23 Ripartizione delle perdite di attivazione miscela CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>**

Si nota, anche in questo caso, che la perdita preponderante è quella al catodo. Le perdite di attivazione anodiche non sono confrontabili al variare della composizione di alimentazione.

### 3.6 Conclusioni

L'analisi numerica degli esperimenti di polarizzazione con miscele H<sub>2</sub>/CO e con miscele H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pubblicati da Virkar et al. [3.3] ha permesso di trarre le seguenti conclusioni:

Nel caso del sistema H<sub>2</sub>/CO non si riscontra una significativa variazione delle simulazioni degli esperimenti, simulati introducendo la via ossidativa del CO. Questo è legato al ruolo dominante della reazione di WGS. La cui presenza è essenziale per convertire il CO, molecola a velocità di diffusione minore, in idrogeno, molecola a velocità di diffusione elevata. Aggiungere una via ossidativa al CO consente di aumentare localmente e in maniera contenuta il potenziale di cella ma non consente a causa della limitazione diffusiva di estendere il campo operativo.

Nel caso del sistema H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> aggiungere la via ossidativa del CO consente un'estensione del campo operativo limitatamente da quanto consentito dal bilancio del consumo diffusivo e la produzione tramite la reazione RWGS.

# Capitolo 4

## 4. Descrizione dei dati sperimentali

Nel capitolo precedente sono stati analizzati dei dati di letteratura per una SOFC tradizionale con anodo contenente Nickel ed elettrolita basato su YSZ. In questo capitolo verranno presentati dei dati sperimentali ottenuti su celle IT-SOFC concepite specificamente per essere alimentate con gas di sintesi. Non si è impostato uno studio sulla performance della cella ma un'analisi di caratterizzazione cinetica dei materiali utilizzati per costruire la cella.

Nel lavoro di tesi è stata necessaria, oltre all'analisi del comportamento della cella alimentata con gas di sintesi, anche l'analisi di miscele a singolo fuel per descrivere la cinetica delle due reazioni di elettro-ossidazione. Nella seguente figura si può riassumere il metodo con cui sono stati analizzati i dati sperimentali.

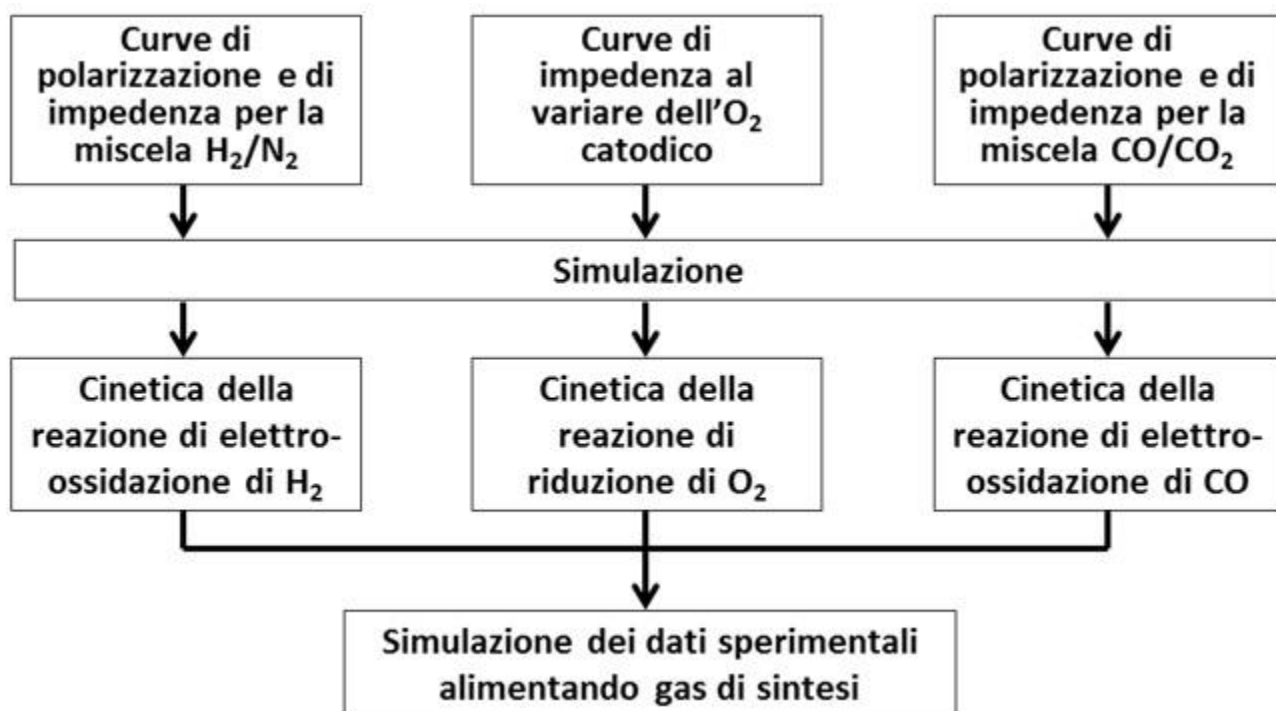


Figura 4.1 Metodologia di lavoro utilizzata

Tale approccio consiste nello scorporare il processo analizzato nei singoli sottosistemi che lo compongono per poterli analizzare individualmente; in questo modo è possibile derivare in maniera indipendente le equazioni cinetiche di ciascuna reazione, per poi simulare, su base totalmente predittiva, i dati di syngas.

In questo capitolo vengono presentati i dati sperimentali ottenuti nelle prove, eseguite alimentando all'anodo miscele  $H_2/N_2$ ,  $CO/CO_2$  e  $CO/H_2$ , vengono presentate le curve di polarizzazione (*POL*), e le prove di impedenza (*EIS*) ottenute al variare della temperatura e della composizione della miscela alimentata. Viene inoltre analizzata la variazione del valore di OCV.

In tutti i casi, le prove sperimentali sono state effettuate alimentando un flusso anodico pari a 30 Ncc/min ed uno catodico pari a 100 Ncc/min, sotto costate umidificazione, e variando di volta in volta la composizione percentuale soltanto nelle prove in cui è stata studiata l'influenza della concentrazione dell'ossigeno catodico sulle prestazioni del sistema, sono stati alimentati flussi di 30 e 70 Ncc/min all'anodo e al catodo, rispettivamente.

#### 4.1. Descrizione della cella

La cella analizzata è una cella "home-made", fabbricata a partire da un disco di SDC sinterizzato (Cu/Pd/CZ80 20 wt% CeO<sub>2</sub> 80 wt% ZrO<sub>2</sub>), con un diametro di 20 mm. L'elettrolita in SDC ha uno spessore di 380 μm. La cella è stata prodotta tramite la tecnica dell'infiltrazione, l'anodo con lo spessore di 150 μm è formato da una matrice di SDC impregnata con un ossido di Ce-Zr (CZ80), Cu (10% in peso) e Pd (1% in peso). L'anodo della cella è spesso 40 μm ed è composto da LSCF. La cella è stata prodotta dall'Università degli Studi di Udine.

La figura 4.2, già presentata nel capitolo 2, è qui riportata per una maggior chiarezza, e permette di studiare nel dettaglio lo schema di funzionamento della SOFC analizzata.

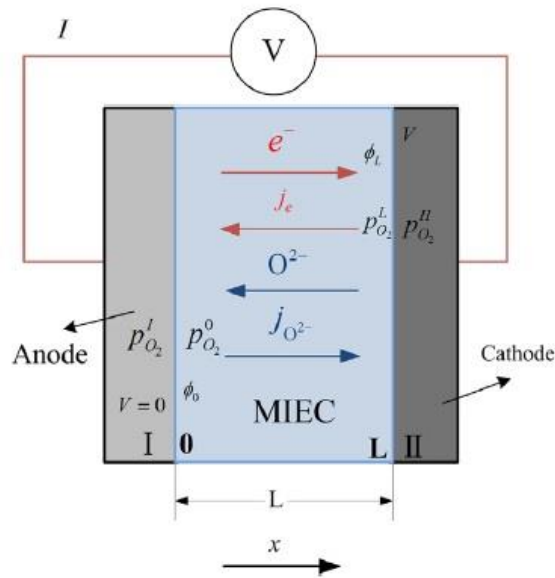
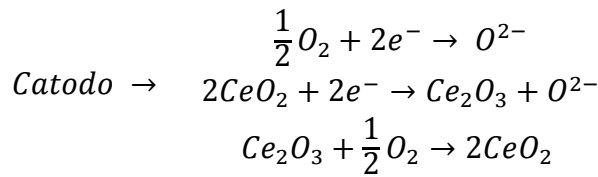
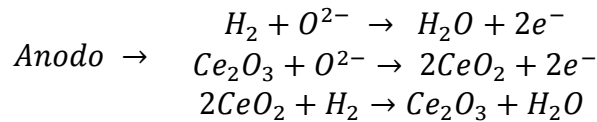


Figura 4.2 Schema di funzionamento della cella [4.1]

L'elettrolita a base di ceria, presente nella fuel cell, conduce non soltanto ioni, ma anche elettroni (*elettrolita MIEC, mixed ionci-electronic conductor*); per questo motivo, all'interno della cella si genera una corrente di verso opposto (corrente di cortocircuito) rispetto a quella prodotta dall'elettro-ossidazione anodica delle specie combustibili. La formazione di questi elettroni può essere spiegata considerando la coppia di reazioni di ossido-riduzione della ceria, che hanno luogo a partire dall'interfaccia anodo-elettrolita e catodo-elettrolita e che coinvolgono parzialmente una parte dall'elettrolita stesso e dell'anodo. Un esempio dello schema di reazione possibile, per un'alimentazione anodica di solo idrogeno, è il seguente:



Lo schema di reazioni descritte mostra che anche in assenza di un potenziale elettrico applicato alla cella, la presenza di un ambiente ossidante e di uno riducente ai capi della cella produce una corrente interna all'elettrolita. Da ciò, deriva la necessità di considerare la corrente di cortocircuito all'interno del sistema risolutivo per poter tenere conto della perdita di densità di corrente che essa produce.

In *Tabella 4.1* sono riportati i parametri geometrici di interesse relativi all'anodo, al catodo e all'elettrolita che influenzano le prestazioni della cella prodotta all'Università degli Studi di Udine:

<b>ANODO</b>		
Spessore	150,0	μm
Porosità	0,40	-
Raggio pori medio	0,50	μm
Diametro equivalente	1,02	cm
<b>CATODO</b>		
Spessore	40,0	μm
Porosità	0,40	-
Raggio pori medio	0,50	μm
Diametro equivalente	1,02	cm
<b>ELETTROLITA</b>		
Spessore	380,0	μm

**Tabella 4.1 Parametri geometrici della cella**

#### **4.2. Caso H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

In questo paragrafo verranno presentati i dati sperimentali per miscele di H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, sotto costante umidificazione (3% H<sub>2</sub>O), al variare della pressione parziale di H<sub>2</sub> e della temperatura operativa; in particolare verranno descritte le curve di polarizzazione e di impedenza e verrà mostrato un confronto tra gli OCV misurati ed i potenziali nernstiani.

##### **4.2.1 Confronto OCV vs potenziale di Nernst**

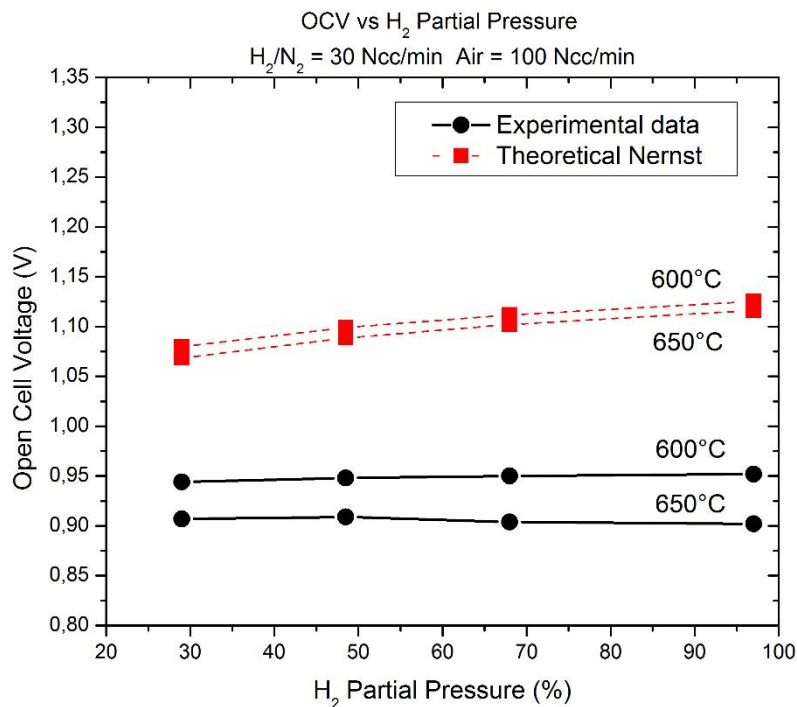
In questo paragrafo verranno confrontati i diversi valori di OCV, valutati al variare della pressione parziale di idrogeno alimentato all'anodo, con i potenziali di Nernst teorici ottenuti applicando l'equazione:

$$E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (4.1)$$

Dove:

- $E_0$  è il potenziale standard della reazione calcolato alla temperatura  $T$  e a 1 atm;
- $R$  è la costante universale dei gas pari a 8.314 J/(mol\*K);
- $P_i^W$  è la pressione parziale del componente  $i$ -esimo;
- $\nu_i$  è il coefficiente stechiometrico della specie  $i$ -esima nella reazione considerata;
- $F$  è la costante di Faraday pari a 96485 C/mol;
- $n_{el}$  è il numero di elettroni scambiati;

I valori di OCV analizzati nella figura sottostante si riferiscono ai dati sperimentali precedentemente mostrati nella figura 4.3.



**Figura 4.3 Confronto dell'OCV con il potenziale di Nernst miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

Dalla figura precedente è possibile notare che gli OCV sperimentali sono minori rispetto a quelli teorici. Questo scostamento non è dovuto a perdite dell'elettrolita (verificato attraverso gascromatografia) ma è in linea con quanto atteso. In letteratura, infatti, si ritrovano prove di tale scostamento dal valore teorico per elettroliti a base di ceria, come quello riportato in Figura 4.4 [4.2], che conferma l'andamento non nernstiano dell'OCV di SOFC di questo tipo e quindi l'utilizzo di un modello che tenga conto di questo scostamento.

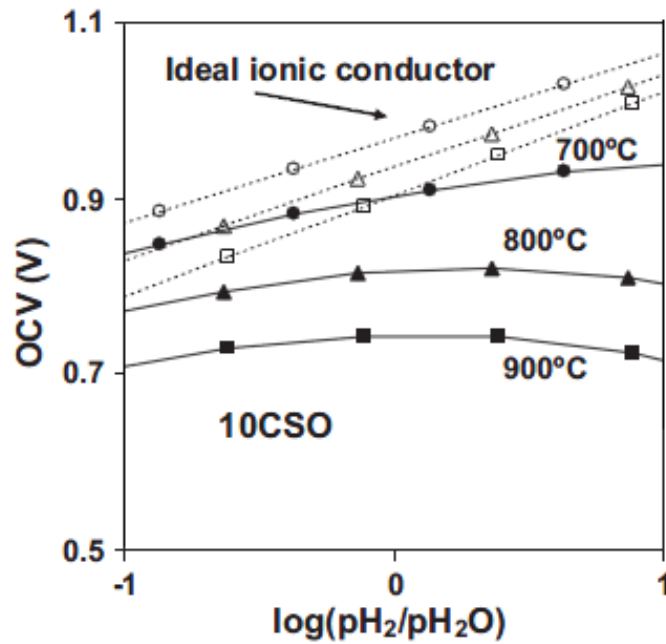


Figura 4.4 OCV al variare di  $H_2$  alimentato (CSO = Cerium Samarium Oxide) [4.2]

Si nota inoltre che i valori di OCV misurati variano poco al variare della composizione alimentata come nel caso sperimentale.

#### 4.2.2 Curve di polarizzazione

La figura seguente permette di confrontare le polarizzazioni ottenute a 600 e 650°C al variare delle pressioni parziali di  $H_2$  (97%, 68%, 48.5%, 29%) con  $N_2$  a complemento e sotto costante umidificazione.

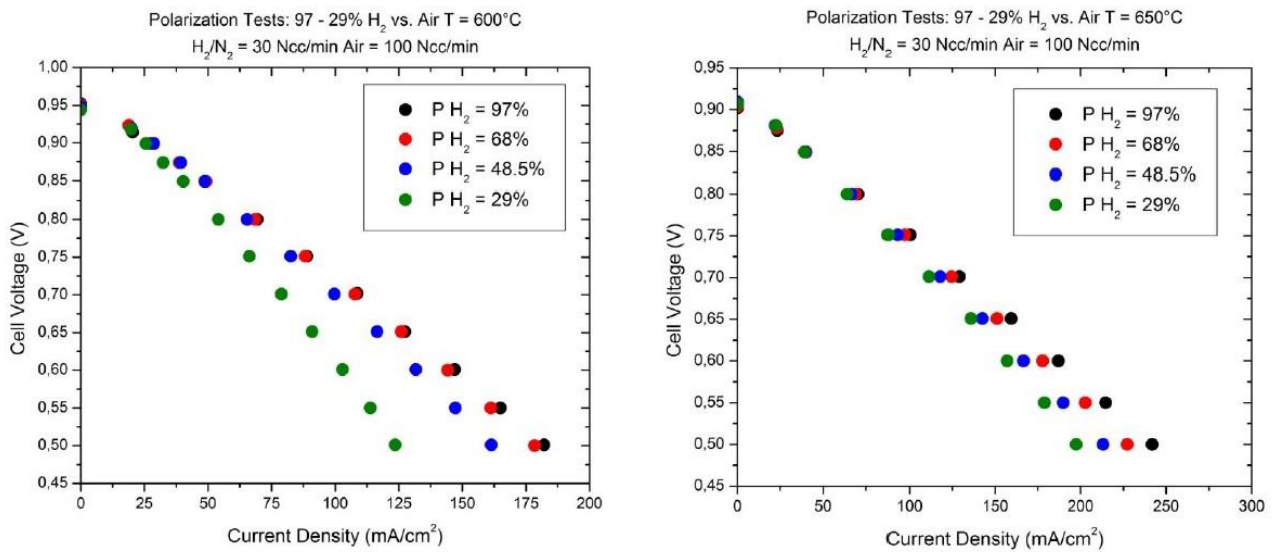


Figura 4.5 Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela  $H_2/N_2$

Analizzando la Figura 4.5 si può notare che il potenziale di cella diminuisce al diminuire della pressione parziale di idrogeno, a parità di densità di corrente estratta, in entrambe le prove; questo andamento è indice di un ordine cinetico positivo associato alla pressione parziale di idrogeno.

Nella tabella sottostante si riportano le conversioni di idrogeno e le potenze massime ottenute al variare della composizione di alimentazione e calcolate ad un potenziale pari a 0.50V.

T [°C]	P H <sub>2</sub>	i <sub>MAX</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	χ <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>MAX</sup>	P <sub>MAX</sub> [mW/cm <sup>2</sup> ]
600	0,97	182,2	3,58%	91,07
600	0,68	178,4	5,00%	89,19
600	0,485	161,4	6,34%	80,69
600	0,29	123,6	8,12%	61,79
650	0,97	241,8	4,75%	120,89
650	0,68	227,3	6,37%	113,66
650	0,485	213,2	8,37%	106,58
650	0,29	197,4	12,97%	98,70

**Tabella 4.2 Conversione e potenza massima estratta miscela H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

Le conversioni mostrate sono le massime ottenute dalla cella e sono state calcolate utilizzando la seguente equazione:

$$\chi_{H_2}^{MAX} = \frac{i_{MAX}}{n_{el}F} \cdot \frac{A}{\Gamma_{Anodo} P_{H_2}} \quad (4.2)$$

dove:

- $i_{MAX}$  è la corrente massima espressa in A/m<sup>2</sup> misurata al potenziale inferiore (V=0.5V);
- $A$  è l'area effettiva della cella;
- $\Gamma_{Anodo}$  è il flusso anodico totale espresso in mol/s;
- $P_{H_2}$  è la pressione parziale di idrogeno.

Dall'analisi delle conversioni ottenute si deduce che il sistema è in condizioni quasi differenziali ovvero condizioni in cui la cinetica è dominante rispetto alle limitazioni diffusive. Sempre facendo riferimento alla figura 4.5 si può analizzare l'effetto della temperatura sulle prestazioni della cella; in particolare si nota una diminuzione dell'OCV passando dalla prova a 600 a quella a 650°C (effetto previsto dalla termodinamica) con un corrispondente aumento dell'attività della fuel cell: la conversione di H<sub>2</sub>, la potenza elettrica e la densità di corrente estratta aumentano all'aumentare della temperatura.

Nella figura sottostante si nota che le potenze calcolate nelle tabelle precedenti sono effettivamente le massime ottenibili dalla SOFC analizzata.

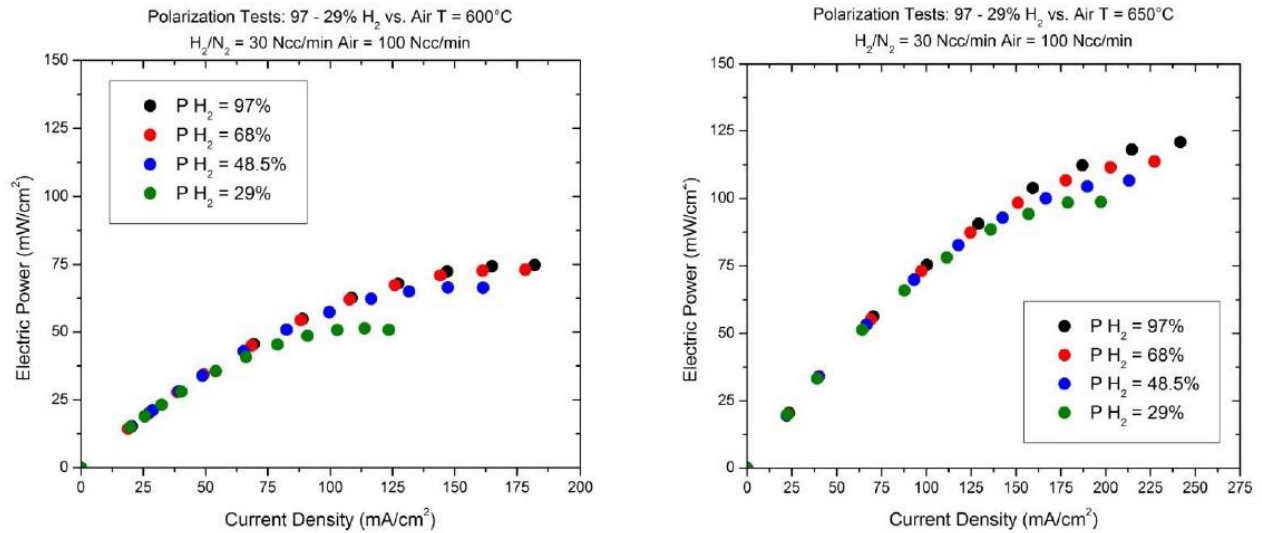


Figura 4.6 Potenza elettrica con H<sub>2</sub> a 600-650°C

#### 4.2.3 Curve di impedenza

Per completare lo studio del primo sistema reagente, vengono presentate le curve di impedenza al variare della pressione parziale di H<sub>2</sub> anodico; come già anticipato, tali analisi consentono una caratterizzazione dei processi chimici e fisici che avvengono nella cella analizzata.

Una prima analisi semplificata delle EIS consente di individuare due resistenze associate alla cella:

- Resistenza ohmica;
- Resistenza di polarizzazione.

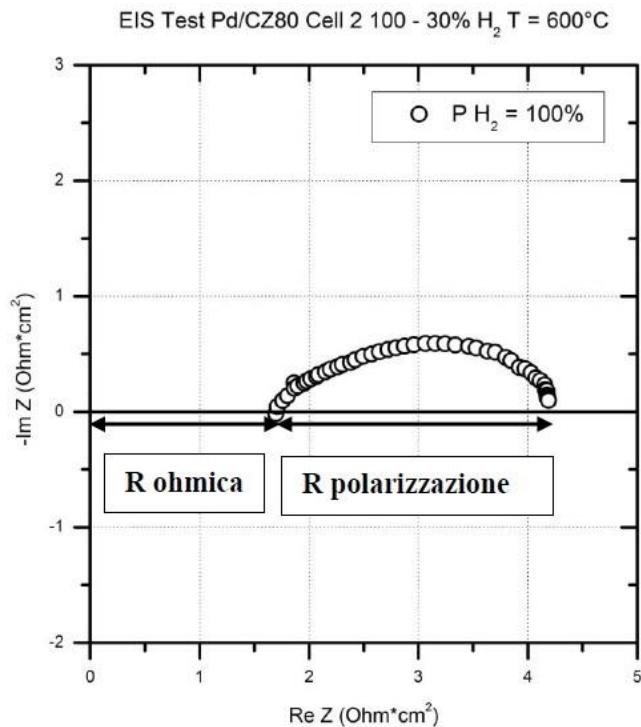


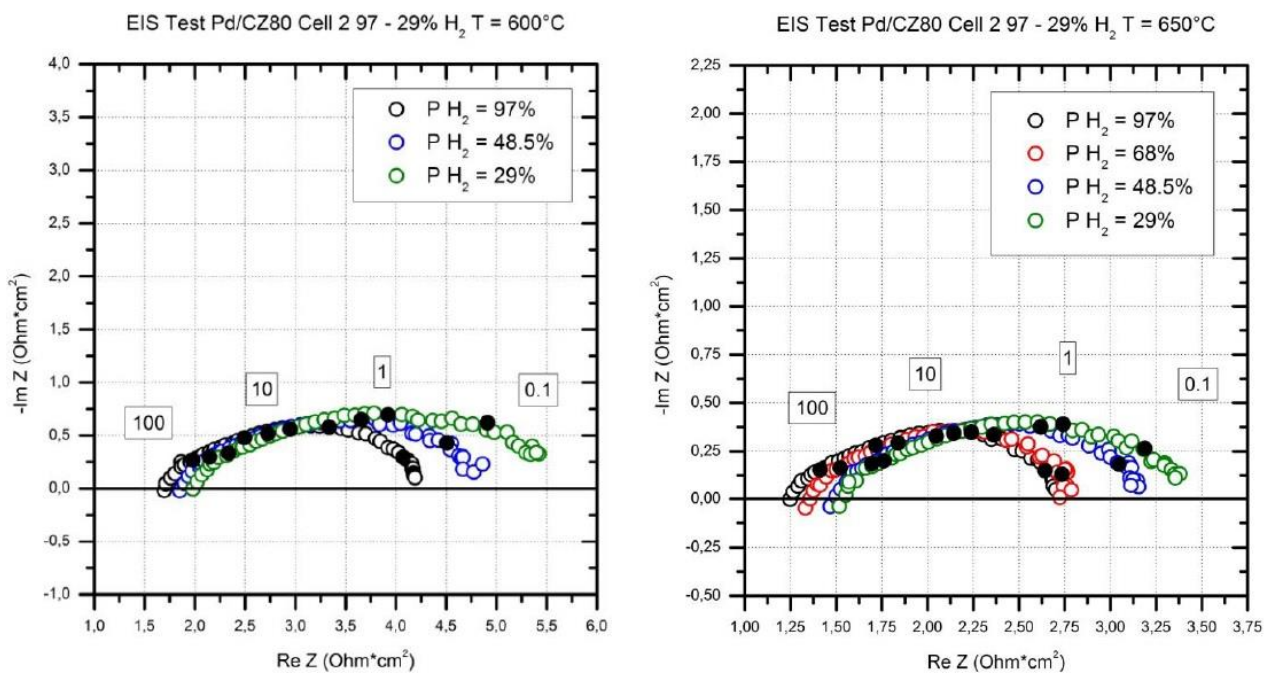
Figura 4.7 Diagramma di Nyquist



La resistenza ohmica rappresenta la prima intersezione tra la curva e l'asse delle ascisse (parte reale dell'impedenza) e fornisce la somma degli effetti resistivi, come ad esempio il trasporto ionico attraverso l'elettrolita, la resistenza di contatto tra elettrodi e collettori di corrente, la resistenza dei cavi e quella di contatto all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

La resistenza di polarizzazione, invece, tiene conto delle perdite di attivazione e di concentrazione all'anodo e al catodo della fuel cell, dovute a resistenze di diffusione intraporosa, e delle perdite di diffusione esterna.

Vengono qui presentati i risultati degli esperimenti di impedenza al variare di  $P_{H_2}$  a 600°C e 650°C.



**Figura 4.8 EIS  $H_2/N_2$  600-650°C**

Analizzando la figura 4.8, si nota che le EIS ottenute non descrivono un arco perfetto; tale arco depresso è indice della presenza di diversi processi e, in particolare, è possibile evidenziare che gli effetti cinetici di riduzione legati al catodo si collocano intorno a 100 Hz, mentre quelli legati all'anodo sono associati a frequenze inferiori. Questa associazione è suggerita dal fatto che, variando la pressione parziale di  $H_2$ , si ha una variazione prevalentemente collocata tra 10 e 0.1 Hz, che interessa sia una zona cinetica (frequenze intermedie) sia una zona diffusiva (frequenze basse). In entrambe le prove, si nota un aumento del valore della resistenza ohmica al diminuire della pressione parziale dell'idrogeno; tale effetto suggerisce alternativamente o un peggioramento della conducibilità dell'SDC contenuto nell'anodo e nell'elettrolita al diminuire della pressione parziale di idrogeno, oppure una delaminazione parziale fra anodo ed elettrolita, causata dalla variazione di volume dell'anodo stesso.

Utilizzando i valori delle resistenze ohmiche ottenuti sperimentalmente, sono stati stimati la conducibilità ionica dell'elettrolita ed il fattore pre-esponenziale presente nella formula di Arrhenius che la descrive; la conducibilità ionica è definita dall'equazione:

$$\sigma_{ion} = \frac{l_{elettrolita}}{R_{ohm} \cdot A} \left[ \frac{S}{cm} \right] \quad (4.3)$$

dove:

- $l_{elettrolita}$  indica lo spessore dell'elettrolita (380  $\mu\text{m}$ );
- $R_{ohm}$  è la resistenza ionica sperimentale, espressa in  $\Omega$ ;
- $A$  è la superficie della cella (0.82  $\text{cm}^2$ ).

La conducibilità dipende dalla temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius:

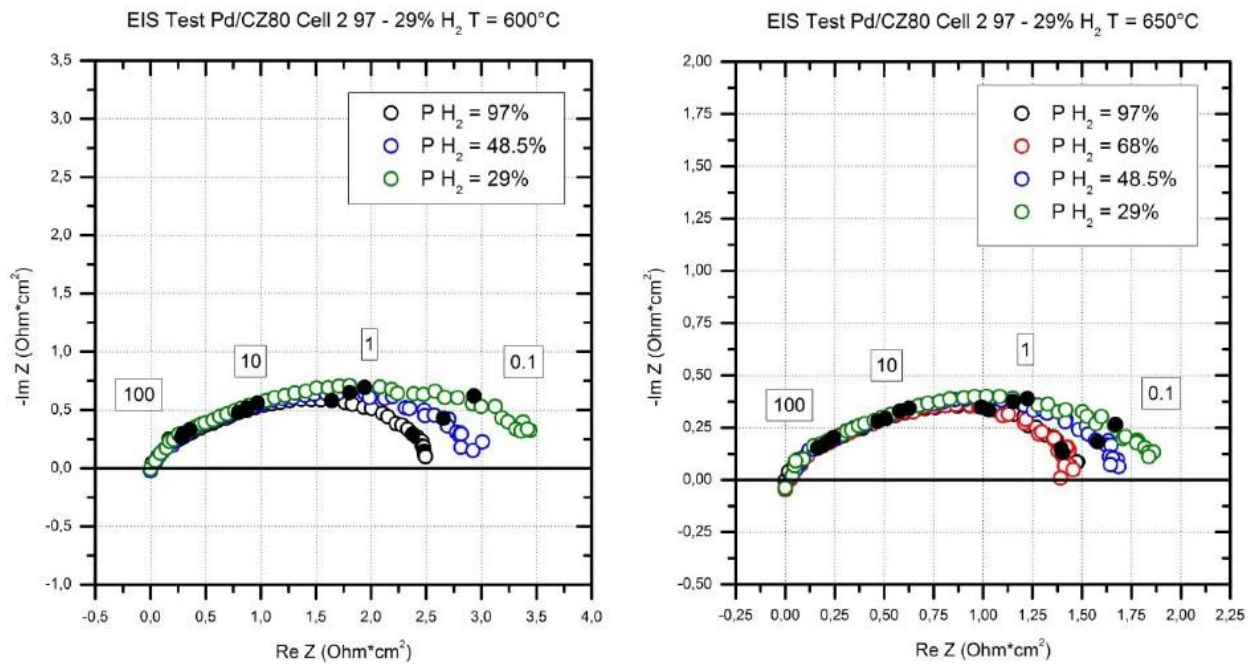
$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_{ion}^0}{T} \exp\left(-\frac{E_{att}^{ion}}{RT}\right) \quad (4.4)$$

I dati sperimentali ottenuti sono stati, quindi, utilizzati per stimare due parametri cinetici fondamentali per la successiva fase di modellazione (Capitolo 5): la conducibilità e l'energia di attivazione ioniche dell'elettrolita. La Tabella 4.3 seguente riporta i valori ottenuti al variare della pressione parziale di idrogeno alimentato all'anodo.

$P_{H_2}$ [%]	$\sigma_{i}^0$ [S*K/cm]	$E_{att}$ [kJ/mol]
29	6,40E+03	43,16
48,5	3,60E+03	38,49
68	6,80E+03	42,63
97	1,56E+04	48,48

**Tabella 4.3 Conducibilità ed energie di attivazione ioniche sperimentali**

La figura seguente permette, invece, di sottolineare come varia la resistenza di polarizzazione al variare della temperatura operativa e della pressione parziale di idrogeno alimentato.



**Figura 4.9 EIS H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 600-650°C scalate a 0**

Grazie alla figura 4.9 è possibile analizzare più dettagliatamente l'aumento della resistenza di polarizzazione al diminuire della pressione parziale di idrogeno alimentato all'anodo, che servirà in seguito per valutare la cinetica della reazione di elettro-ossidazione dell'idrogeno. Nella figura, le curve di impedenza sono state scalate sottraendo la resistenza ohmica.

### 4.3. Caso CO/CO<sub>2</sub>

L'approccio sperimentale seguito sul sistema reagente con idrogeno è stato riproposto anche per l'analisi degli effetti del monossido di carbonio sulle prestazioni della cella. Non si sono trovati esempi di studi analoghi in letteratura svolti su celle a base di ossido di ceria e con anodi di composizione analoga a quella della SOFC qui analizzata; di conseguenza, i dati mostrati in questo paragrafo possono rappresentare un primo passo verso uno studio più approfondito di tali dinamiche.

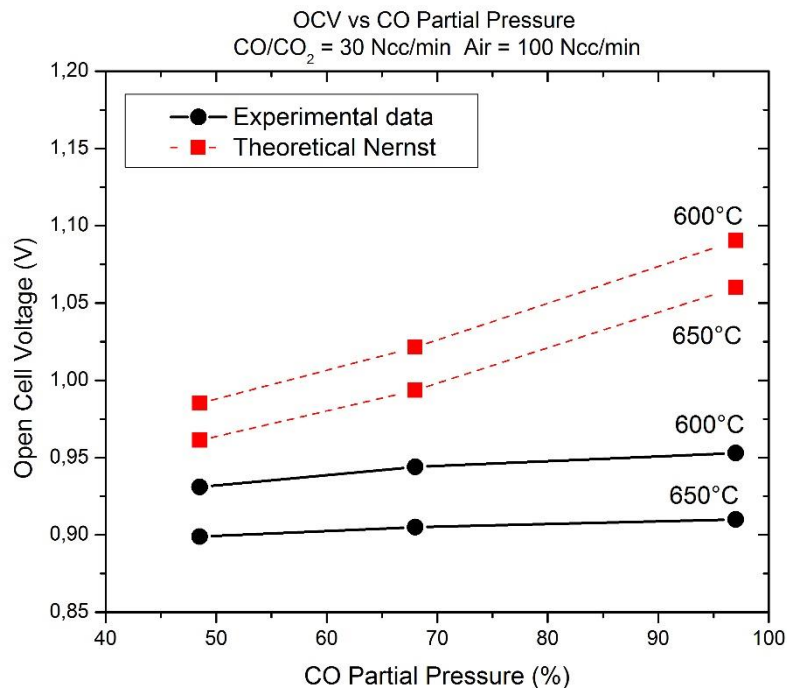
Verranno mostrati i dati sperimentali relativi alle curve di polarizzazione e di impedenza realizzate al variare della temperatura operativa e della pressione parziale di CO, con CO<sub>2</sub> come complemento e sotto costante umidificazione.

Inoltre, verrà presentato un confronto tra i valori degli OCV sperimentali, ottenuti al variare della pressione parziale di CO, e quelli teorici di Nernst.

#### 4.3.1 Confronto OCV vs potenziale di Nernst

In *Figura 4.10* viene mostrato il confronto tra OCV sperimentali e potenziali nernstiani ottenuti applicando l'equazione:

$$E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}P_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (4.5)$$

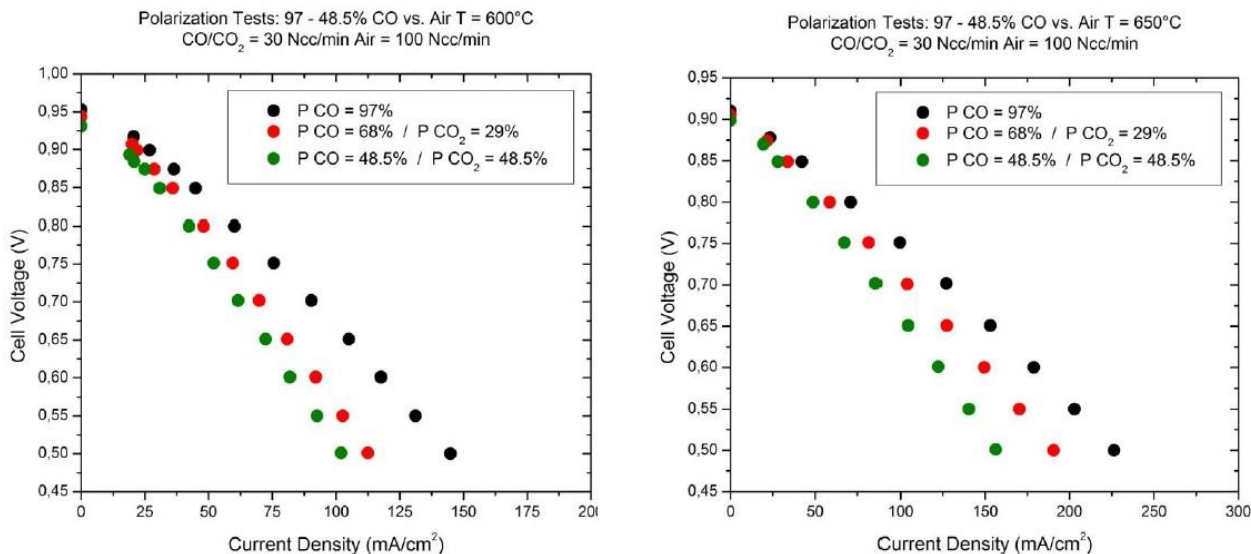


**Figura 4.10 Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela CO/CO<sub>2</sub>**

Come nel caso dell'idrogeno, anche alimentando CO si nota una sensibile differenza tra OCV sperimentali e potenziali teorici: tale variazione cresce con la temperatura e porta di nuovo alla conclusione che l'elettrolita a base di ceria possiede caratteristiche tipicamente non nernstiane. Inoltre, i potenziali di Nernst mostrano una diminuzione più marcata rispetto agli OCV al diminuire di  $P_{CO}$ .

#### 4.3.2 Curve di polarizzazione

Nella figura seguente vengono messe a confronto le curve di polarizzazione ottenute a 600 e 650°C al variare delle pressioni parziali di CO (97%, 68%, 48.5%) con CO<sub>2</sub> a complemento e sotto costante umidificazione.



**Figura 4.11** Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela CO/CO<sub>2</sub>

Analogamente a quanto evidenziato con l'idrogeno, anche con il CO si nota una riduzione del potenziale di cella al diminuire della pressione parziale di monossido di carbonio, a parità di densità di corrente estratta; tale riduzione è presente sia a 600°C sia a 650°C. Di nuovo, si nota l'andamento termodinamico degli OCV in funzione della temperatura (il potenziale di cella aperta diminuisce al crescere di T), unito all'effetto atteso della temperatura sulle prestazioni della cella.

Rispetto al primo sistema reagente, in questo caso non è possibile fare deduzioni a priori sugli effetti cinetici di CO e CO<sub>2</sub>. Nelle prove sperimentali qui presentate vengono fatte variare sia la concentrazione di CO e CO<sub>2</sub> che sono entrambe specie chimicamente attive e, per questo motivo, le curve di polarizzazione di Figura 4.11 mostrano un doppio effetto cinetico che non può essere analizzato a priori, ma solo in seguito durante la fase di modellazione.

Le conversioni e le potenze massime estratte dalla fuel cell aumentano passando da 600 a 650°C, come mostrato nella seguente tabella.

T [°C]	P CO	i <sub>MAX</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\chi_{CO}^{MAX}$	P <sub>MAX</sub> [mW/cm <sup>2</sup> ]
600	0,97	144,8	2,84%	72,42
600	0,68	112,5	3,15%	56,26
600	0,485	102,0	4,01%	51,02
650	0,97	226,4	4,45%	113,18
650	0,68	190,6	5,34%	95,28
650	0,485	156,3	6,14%	78,14

**Tabella 4.4** Conversione e potenza massima estratta miscela CO/CO<sub>2</sub>

### 4.3.3 Curve di impedenza

In Figura 4.12 vengono mostrate le curve di impedenza per la miscela CO/CO<sub>2</sub> al variare delle pressioni parziali dei reagenti alimentati.

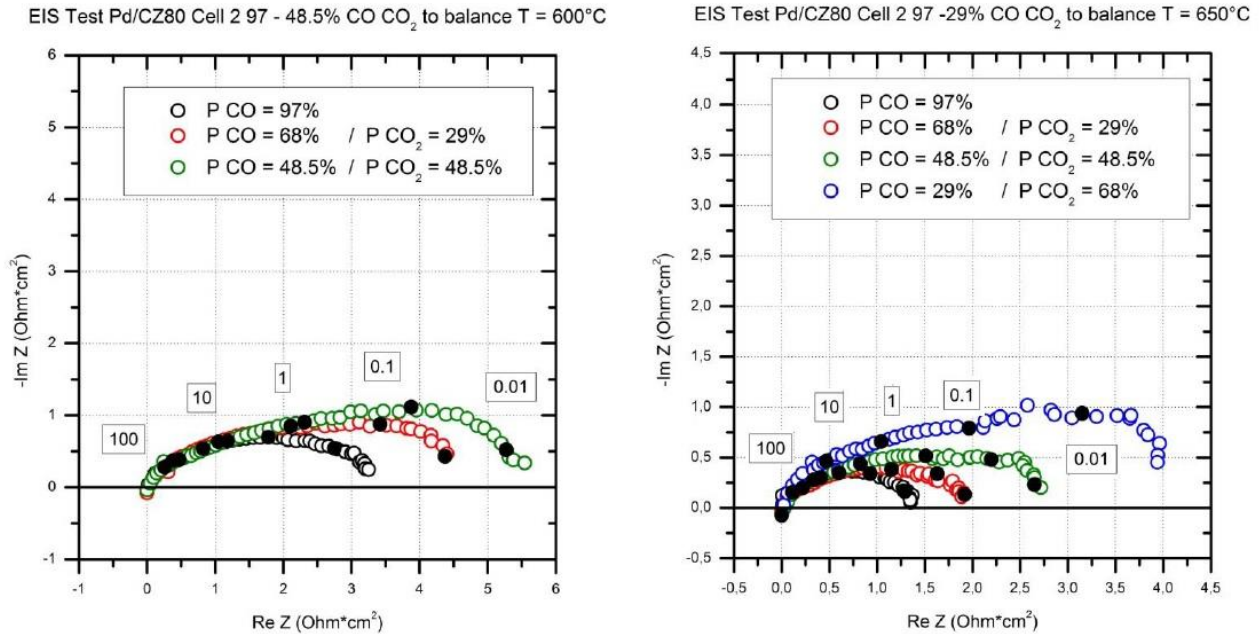


Figura 4.12 EIS CO/CO<sub>2</sub> 600-650°C

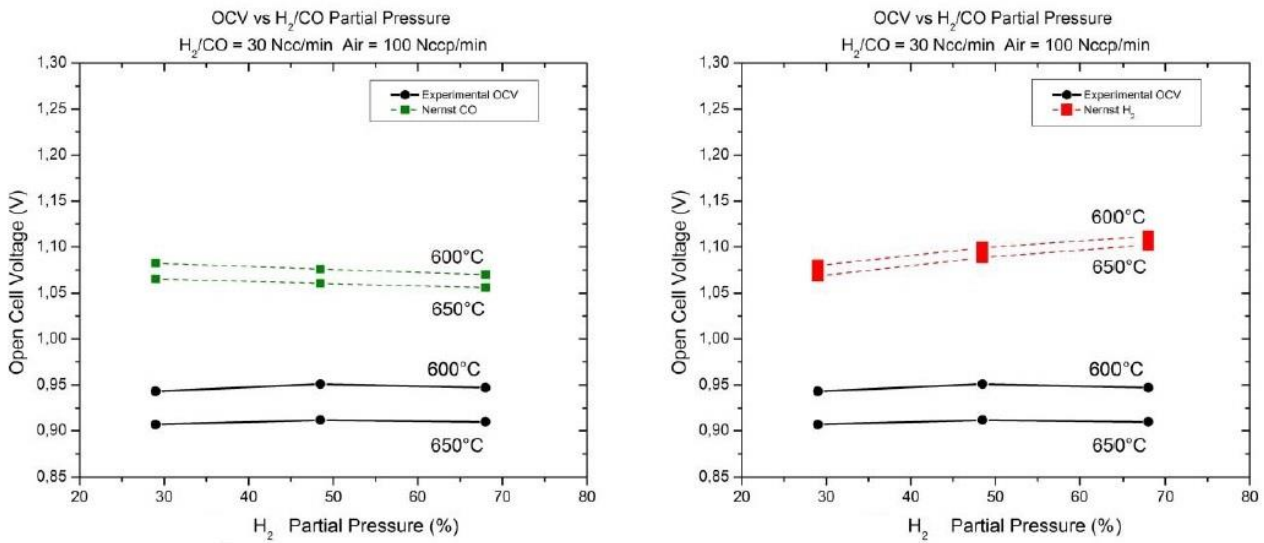
Analizzando la figura, si nota il progressivo aumento della resistenza di polarizzazione al diminuire della pressione parziale del CO; tale dinamica è indice di un rallentamento della cinetica anodica che porta ad una riduzione delle prestazioni della fuel cell. Grazie all'analisi delle curve di impedenza saremo in grado di descrivere l'equazione cinetica per la reazione di elettro-ossidazione del monossido di carbonio.

### 4.4. Caso H<sub>2</sub>/CO

In questo paragrafo verranno mostrati i dati sperimentali relativi a prove di polarizzazione ed impedenza ottenute alimentando syngas (miscela di H<sub>2</sub> e CO) al variare delle pressioni parziali dei reagenti e della temperatura operativa.

#### 4.4.1. Confronto OCV vs potenziale di Nernst

In Figura 4.13 viene mostrato il confronto tra OCV sperimentali e potenziali nernstiani ottenuti applicando le equazione (4.1 e 4.5) ai sistemi reagenti con idrogeno e monossido di carbonio alimentati singolarmente.

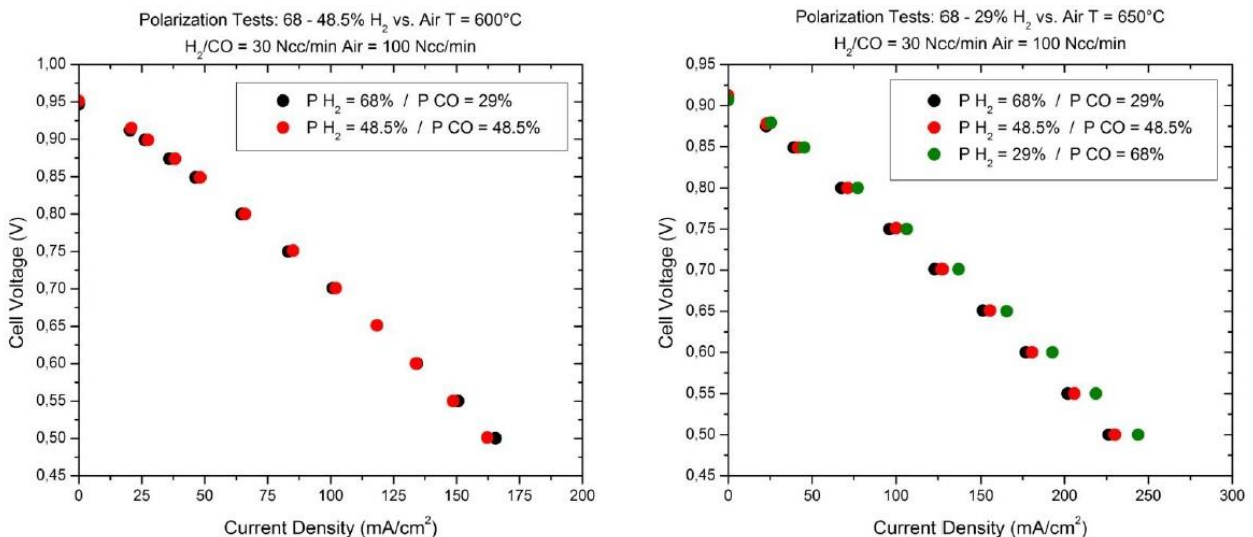


**Figura 4.13 Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela H<sub>2</sub>/CO**

Lavorando con syngas in alimentazione, si osserva un andamento pressoché costante dei valori di potenziale a cella aperta al variare delle pressioni parziali dei reagenti in ingresso; tale effetto di compensazione verrà osservato più precisamente mediante l'analisi delle curve di polarizzazioni e delle EIS. Si può inoltre notare che nessuna delle due curve del potenziale di Nernst rispettivamente per CO e H<sub>2</sub> ha lo stesso andamento di quella della miscela di syngas.

#### 4.4.2 Curve di polarizzazione

Nella Figura 4.14 è possibile confrontare le curve di polarizzazione ottenute a 600 e 650°C al variare delle pressioni parziali di H<sub>2</sub> e CO (68%, 48.5%, 29%), sotto costante umidificazione.



**Figura 4.14 Curve di polarizzazione a 600 e 650°C syngas**

Analizzando i due grafici qui riportati si nota un'invarianza delle curve di polarizzazione al variare delle pressioni parziali dei reagenti alimentati, questo andamento non è stato evidenziato nelle curve di polarizzazione precedentemente analizzate.

Si ritrova anche in questa terza miscela reagente l'andamento termodinamico dell'OCV in funzione della temperatura: il potenziale di cella aperta diminuisce passando dalla prova a 600 a quella a 650°C.

Si ottengono inoltre valori pressoché costanti per quanto riguarda conversioni e potenze massime estratte dalla cella come è possibile notare nella seguente tabella.

T [°C]	P H <sub>2</sub>	P CO	i <sub>MAX</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	χ <sub>MAX</sub>	P [mW/cm <sup>2</sup> ]
600	0,68	0,29	165,5	3,25%	82,73
600	0,485	0,485	162,2	3,19%	81,10
650	0,68	0,29	226,4	4,45%	113,19
650	0,485	0,485	230,0	4,52%	114,99
650	0,29	0,68	243,9	4,79%	121,93

**Tabella 4.5 Conversione e potenza massima estratta Syngas**

L'esame di questa tabella quantifica l'effetto di compensazione valutato in maniera qualitativa guardando la Figura 4.14.

Anche in questo caso si calcolano conversioni tipiche di sistemi differenziali, che esaltano gli effetti cinetici. Le conversioni appena presentate sono state calcolate con l'equazione (4.6), che tiene conto di entrambi i reagenti coinvolti (sono stati considerati sempre 2 elettroni scambiati durante la reazione):

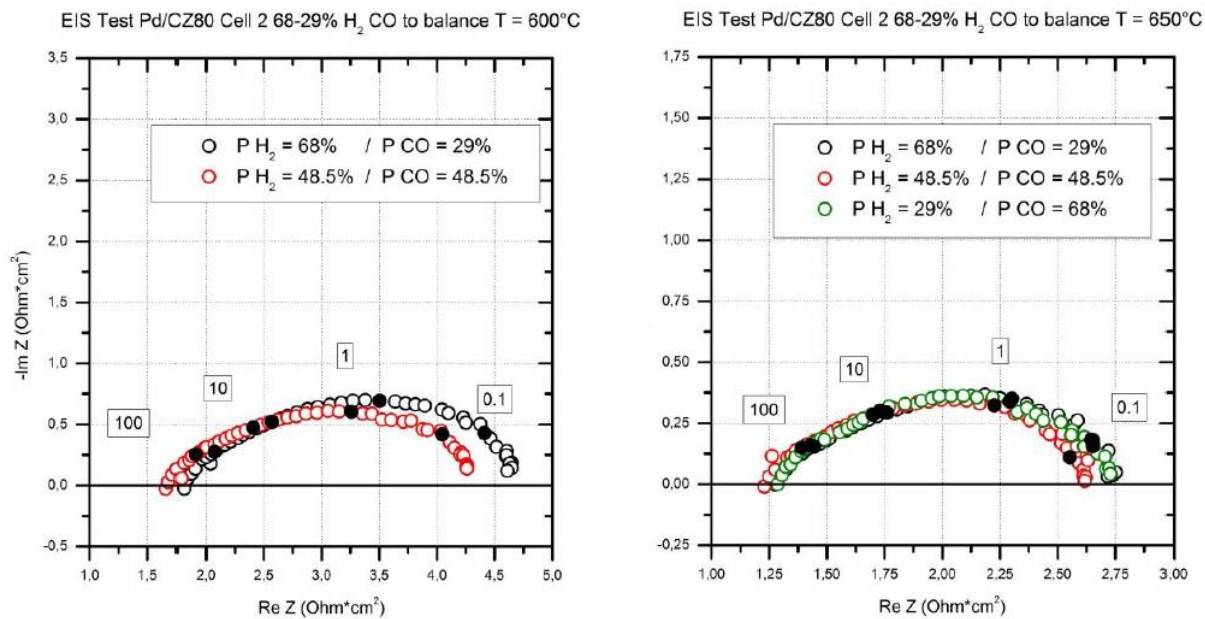
$$\chi_{MAX} = \frac{i_{MAX}}{n_{el}F} \cdot \frac{A}{\Gamma_{ANODO}(P_{H_2} + P_{CO})} \quad (4.6)$$

L'analisi delle curve appena mostrate porta a conclusioni molto interessanti, infatti, è noto che un sistema SOFC si comporta alternativamente o soltanto come un ossidatore di idrogeno o soltanto come un ossidatore di monossido di carbonio. In entrambi i casi, come presentato nei paragrafi precedenti, al diminuire della pressione parziale di H<sub>2</sub> e/o CO, diminuiscono le prestazioni della cella (cioè, diminuiscono la corrente e la potenza massima estratte). Coalimentando questi due reagenti, però, il sistema non si comporta né da elettro-ossidatore di idrogeno (infatti diminuendo P<sub>H2</sub> non si hanno perdite di corrente estratta dalla fuel cell) né da elettro-ossidatore di monossido di carbonio (perché all'aumentare di P<sub>CO</sub> non si registrano aumenti relativi alle prestazioni della cella) ma il sistema sembra comportarsi da co-ossidatore di idrogeno e monossido di carbonio.

#### 4.4.3 Curve di impedenza

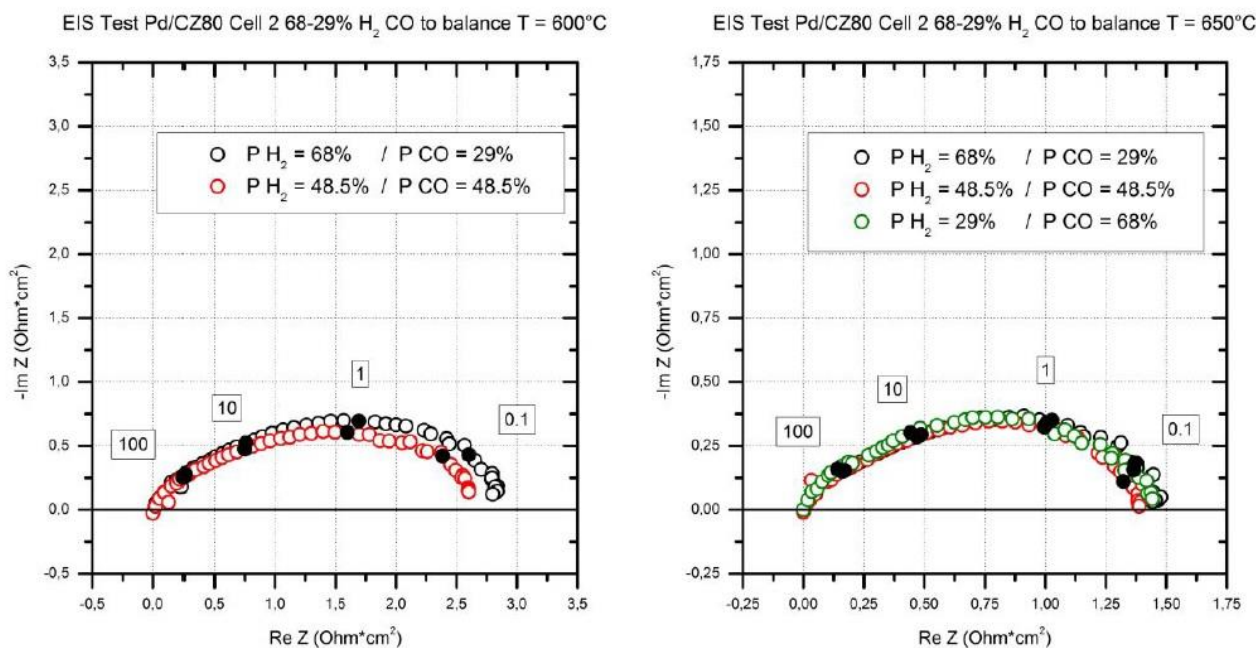
In Figura 4.15 vengono mostrate le curve di impedenza per il syngas al variare delle pressioni parziali dei reagenti alimentati (P<sub>H2</sub> e P<sub>CO</sub>).





**Figura 4.15 EIS H<sub>2</sub>/CO 600-650°C**

Le curve di impedenza mostrano un valore costante (a meno di leggere variazioni dovute all'imprecisione dello strumento di misura) delle resistenze ohmiche, misurate al variare delle pressioni parziali dei reagenti alimentati. Di conseguenza, anche la conducibilità ionica dell'elettrolita resterà costante al variare della concentrazione in alimentazione.



**Figura 4.16 EIS H<sub>2</sub>/CO 600-650°C scalate a 0**

Esaminando la Figura 4.16 è possibile indagare la variazione della resistenza di polarizzazione del sistema reagente studiato.

Anche le resistenze di polarizzazione possono essere considerate costanti al variare della pressione parziale di H<sub>2</sub> e CO in ingresso; le EIS, così come le curve di polarizzazione, suggeriscono che il sistema non si comporta né da elettro-ossidatore di H<sub>2</sub> né da elettro-ossidatore di CO.

In conclusione, i dati sperimentali presentati mostrano un effetto di compensazione al variare della concentrazione di syngas alimentato alla cella e tale effetto è di elevata importanza dal punto di vista modellistico.

#### 4.5 Caso dell'ossigeno catodico

Per completare l'analisi della cinetica globale della SOFC sono qui mostrati i dati ottenuti facendo variare la pressione parziale dell'ossigeno catodico. Il flusso anodico è composto da H<sub>2</sub> puro ed è pari a 30 Ncc/min, di quello catodico, pari a 70 Ncc/min, è stata variata la % di O<sub>2</sub> in ingresso (in costante umidificazione, H<sub>2</sub>O = 3%).

##### 4.5.1. Confronto OCV vs potenziale di Nernst

In Figura 4.17 viene mostrato il confronto tra OCV sperimentali e potenziali nernstiani ottenuti applicando l'equazione (4.1).

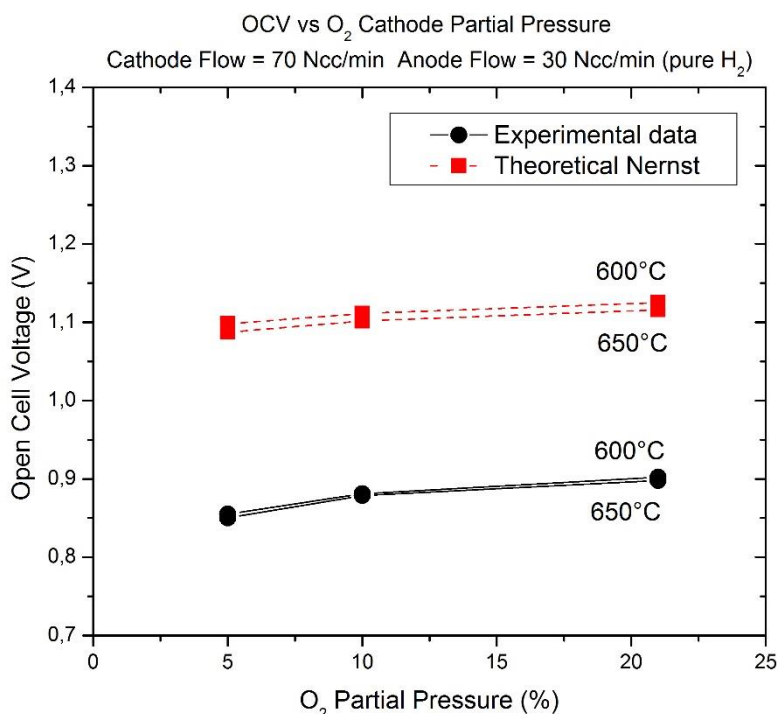


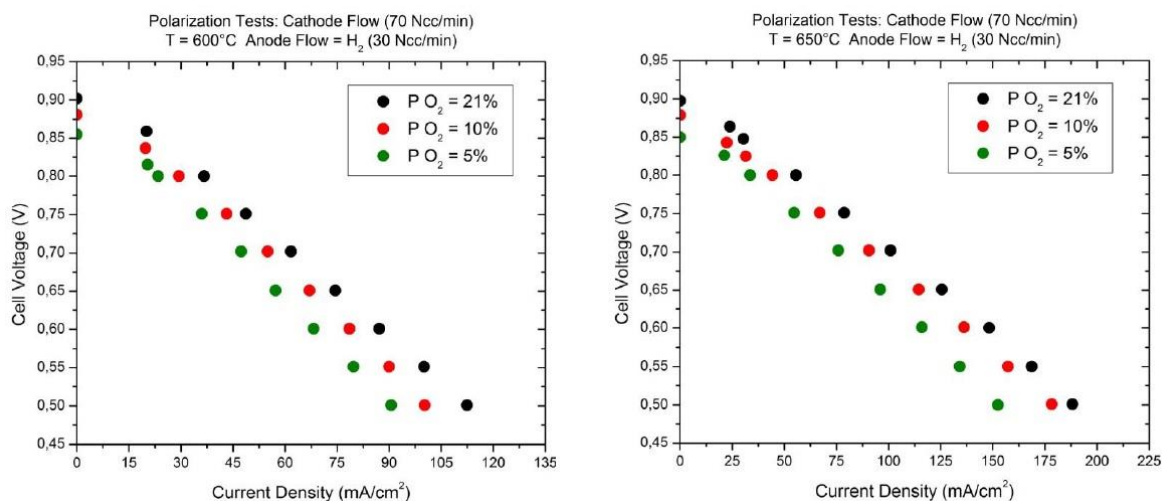
Figura 4.17 Confronto OCV con potenziale di Nernst O<sub>2</sub> catodico

La figura mostra la consueta differenza tra valori sperimentali e valori teorici già riscontrata analizzando le precedenti miscele reagenti; inoltre, sia gli OCV sia i valori nernstiani mostrano la stessa dinamica al

variare della concentrazione di O<sub>2</sub> al catodo: i potenziali diminuiscono leggermente al diminuire dell'ossigeno alimentato nella corrente catodica.

#### 4.5.2 Curve di polarizzazione

Nella Figura 4.18 è possibile confrontare le curve di polarizzazione ottenute a 600 e 650°C al variare della pressione parziale dell'ossigeno catodico (21%, 10%, 5%), alimentando all'anodo una miscela di idrogeno puro con umidificazione pari al 3%.



**Figura 4.18 Curve di polarizzazione a 600 e 650°C O<sub>2</sub> catodico**

Analizzando i due grafici qui riportati si nota l'effetto atteso della temperatura sull'attività della cella, come già descritto per le precedenti miscele analizzate. Tale effetto viene quantificato nella seguente tabella.

T [°C]	P H <sub>2</sub>	P O <sub>2</sub>	i <sub>MAX</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	χ <sub>H<sub>2</sub></sub> <sup>MAX</sup>	P [mW/cm <sup>2</sup> ]
600	0,97	0,21	112,5	2,21%	56,23
600	0,97	0,10	100,2	1,97%	50,11
600	0,97	0,05	90,6	1,78%	45,30
650	0,97	0,21	188,2	3,70%	91,11
650	0,97	0,10	178,2	3,50%	89,12
650	0,97	0,05	152,5	2,99%	76,24

**Tabella 4.6 Conversione e potenza massima estratta O<sub>2</sub> catodico**

Le tabelle permettono di quantificare l'effetto previsto dell'aumento di temperatura sulle prestazioni della cella soprattutto per quanto riguarda le conversioni e le potenze elettriche massime estratte. In conclusione, le prestazioni della cella diminuiscono al diminuire della pressione parziale di ossigeno nel flusso catodico in entrambe le prove analizzate: il potenziale ottenuto dalla SOFC diminuisce passando dalla prova al 21% di O<sub>2</sub> a quella al 5% a parità di densità di corrente estratta.

### 4.5.3 Curve di impedenza

In Figura 4.19 vengono mostrate le curve di impedenza per l'idrogeno al variare della pressione parziale dell'ossigeno anodico.

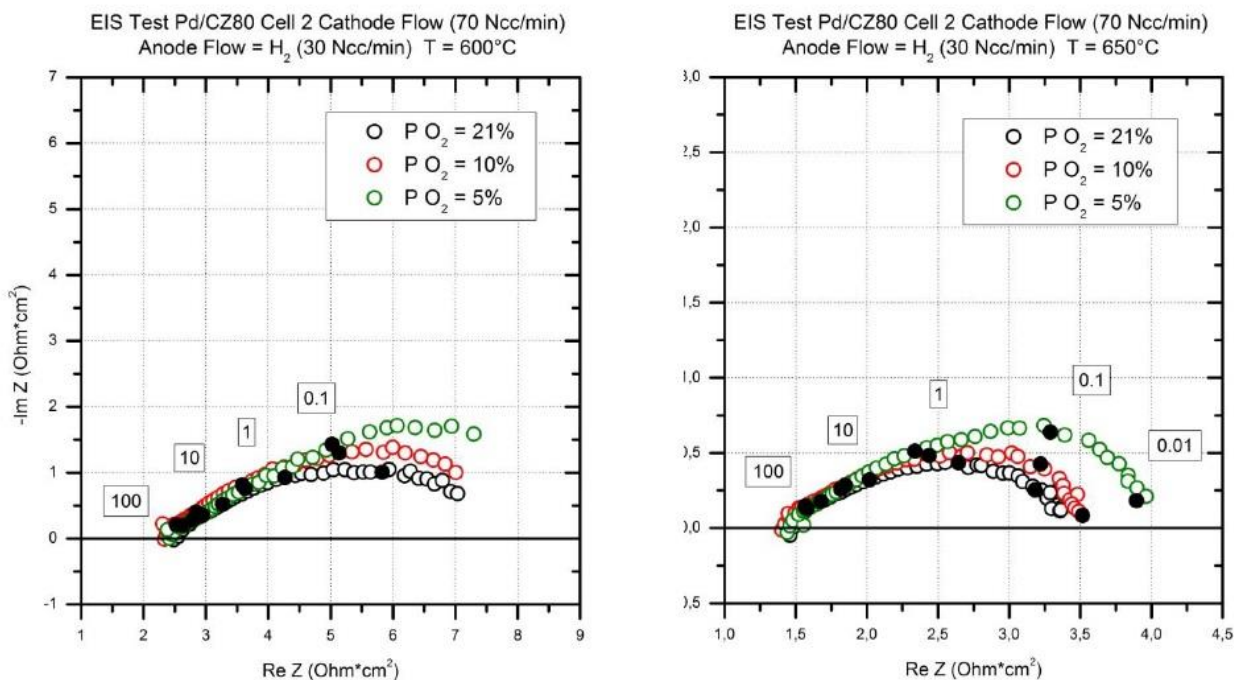
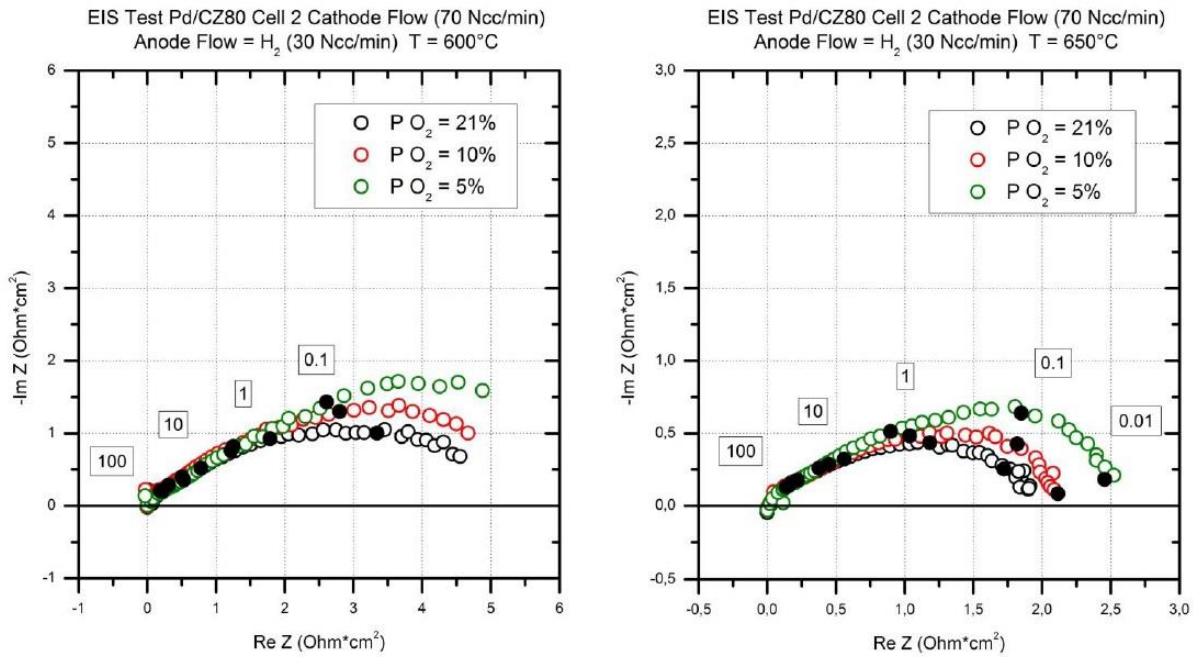


Figura 4.19 EIS O<sub>2</sub> catodico 600-650°C

Esaminando le EIS di Figura 4.19 si osserva che la resistenza ohmica resta costante al variare della pressione parziale di ossigeno catodico. Facendo riferimento alle impedenze riportate in Figura 4.20 è possibile analizzare la variazione della resistenza di polarizzazione al variare delle condizioni operative.



**Figura 4.20 EIS O<sub>2</sub> catodico 600-650°C da 0**

Si può osservare che la resistenza di polarizzazione aumenta al diminuire della pressione parziale di O<sub>2</sub> catodico e questo indica una diminuzione delle prestazioni della cella a seguito di rallentamenti cinetici dei processi caratteristici dell'impedenza stessa. Grazie all'analisi delle curve di impedenza si è in grado di descrivere l'equazione cinetica per la reazione di elettro-riduzione catodica.

# Capitolo 5

## 5. Confronto tra dati sperimentali e modello

In questo capitolo i dati sperimentali verranno confrontati con i dati simulati utilizzando i modelli matematici descritti nel Capitolo 2 del presente lavoro di tesi. In particolare, verranno paragonate le curve di polarizzazione e di impedenza sperimentali con quelle ottenute dalla simulazione al variare sia della miscela reagente alimentata sia della temperatura operativa.

Lo scopo della tesi è quello di convalidare il modello matematico che analizza la cella con l'ossidazione parallela dell'idrogeno e del monossido di carbonio. I dati descritti nel capitolo precedente hanno messo in luce un risultato molto interessante: coalimentando idrogeno e monossido di carbonio il sistema non si comporta né soltanto da elettro-ossidatore di idrogeno (infatti diminuendo  $P_{H_2}$  non si hanno perdite di corrente estratta dalla fuel cell) né soltanto da elettro-ossidatore di monossido di carbonio (perché all'aumentare di  $P_{CO}$  non si registrano aumenti relativi alle prestazioni della cella), ma appare in grado di ossidare contemporaneamente entrambe le specie reagenti.

L'approccio utilizzato consiste nell'analizzare inizialmente i sistemi con un solo combustibile; in questo modo è possibile derivare in maniera indipendente le equazioni cinetiche di ciascuna reazione, per poi simulare, su base totalmente predittiva, i dati di syngas. Vengono prima analizzati i dati con idrogeno ed azoto per derivare l'equazione cinetica globale della semireazione di ossidazione di  $H_2$ , quindi vengono esaminati i dati al variare dell'ossigeno catodico, al fine di determinare i parametri cinetici relativi alla reazione di riduzione di  $O_2$ . Il terzo step prevede l'analisi dei dati con  $CO$  e  $CO_2$ , finalizzata alla derivazione dell'equazione cinetica globale della semireazione di ossidazione del monossido di carbonio. Per ricavare le equazioni cinetiche sono state utilizzate le curve di impedenza dei sottosistemi prima presentati.

Una volta ottenute le cinetiche relative ai sottosistemi considerati, sarà possibile simulare i dati relativi alle prove sperimentali realizzate alimentando gas di sintesi.

### 5.1 Equazioni Cinetiche

In questo caso le equazioni utilizzate sono di tipo power law e rispettivamente:

$$i_0^{H_2} = k_{H_2}^0 \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{H_2}}{RT}\right) \cdot P_{H_2}^{\alpha_{H_2}} \quad (5.1)$$

$$i_0^{CO} = k_{CO}^0 \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{CO}}{RT}\right) \cdot P_{CO}^{\alpha_{CO}} P_{CO_2}^{\alpha_{CO_2}} \quad (5.2)$$

$$i_0^{O_2} = k_{O_2}^0 \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{O_2}}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{\alpha_{O_2}} \quad (5.3)$$

Le Tabelle 5.1 e 5.2 riassumono i valori dei parametri cinetici ottimali e dell'elettrolita utilizzati durante tutte le simulazioni svolte e che verranno presentati e discussi nel dettaglio nei paragrafi seguenti.

<b>ELETTRO-OSSIDAZIONE H<sub>2</sub></b>		
<b>E<sub>att</sub><sup>H2</sup></b>	72,40	[kJ/mol]
<b>α<sub>H2</sub></b>	0,47	[-]
<b>k<sub>H2</sub><sup>0</sup></b>	0,45	[A/cm <sup>2</sup> /K]
<b>ELETTRO-OSSIDAZIONE CO</b>		
<b>E<sub>att</sub><sup>CO</sup></b>	108,00	[kJ/mol]
<b>α<sub>CO</sub></b>	1,02	[-]
<b>α<sub>CO2</sub></b>	-0,03	[-]
<b>k<sub>CO</sub><sup>0</sup></b>	34,22	[A/cm <sup>2</sup> /K]
<b>ELETTRO-RIDUZIONE O<sub>2</sub></b>		
<b>E<sub>att</sub><sup>O2</sup></b>	139,90	[kJ/mol]
<b>α<sub>O2</sub></b>	0,33	[-]
<b>k<sub>O2</sub><sup>0</sup></b>	8,70E+03	[A/cm <sup>2</sup> /K]

**Tabella 5.1 Parametri cinetici ottimali**

La conducibilità e l'energia di attivazione ioniche dell'elettrolita sono state stimate a partire dai dati sperimentali analizzati nel capitolo precedente.

<b>E<sub>att</sub><sup>I</sup></b>	48,30	[kJ/mol]
<b>σ<sup>o</sup><sub>I</sub></b>	1,35E+04	[S*K/cm]
<b>E<sub>att</sub><sup>e-</sup></b>	218	[kJ/mol]
<b>σ<sub>e-</sub></b>	3,50E+08	[S*atm <sup>0,25</sup> /cm]

**Tabella 5.2 Parametri ottimali elettrolita**

La Tabella 5.2 sottolinea nuovamente che la conducibilità e l'energia di attivazione ioniche dell'elettrolita sono state stimate a partire dai dati sperimentali, a differenza dei rispettivi parametri elettronici che sono frutto di un attento lavoro di fitting, finalizzato all'ottimizzazione delle curve di polarizzazione simulate.

Nei casi qui analizzati l'espressione cinetica eterogenea tipo Power Law della reazione seguente:

$$r_{WGS} = k_{WGS} P_{H_2O} P_{CO} (1 - \eta_{WGS}) \quad (5.4)$$

## 5.2 Confronto per il sistema reagente H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

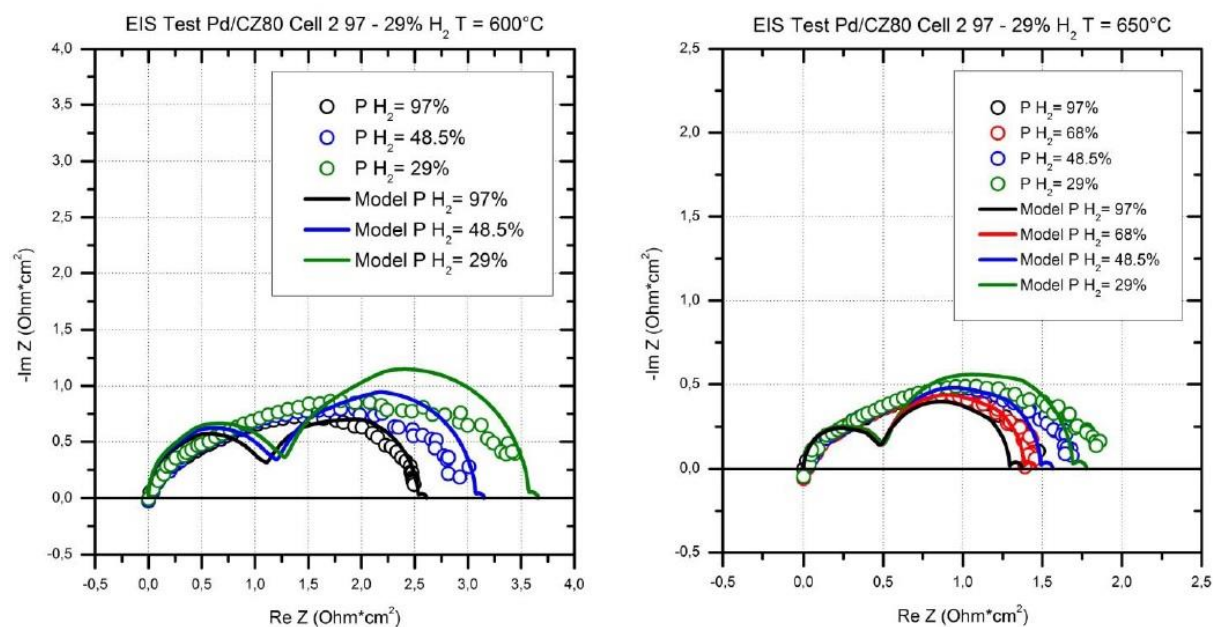
Il primo sottosistema analizzato prevede la simulazione dei dati ottenuti alimentando idrogeno (con azoto a complemento) al variare della temperatura operativa e delle pressioni parziali del flusso anodico.

L'approccio utilizzato per la descrizione di questo primo sistema è stato seguito anche per le successive analisi ed è così articolato: per prima cosa viene presentato il confronto tra curve di impedenza simulate ed EIS sperimentali, necessario per derivare le cinetiche di reazione, e successivamente il confronto riguardante le curve di polarizzazione, da cui si derivano tramite un processo di ottimizzazione i parametri elettronici dell'elettrolita.

### 5.2.1. Confronto con le curve di impedenza

Dal confronto con le curve di impedenza sperimentali è stato possibile stimare i parametri cinetici ottimali relativi alle reazioni di elettro-ossidazione dell'idrogeno anodico e di riduzione dell'ossigeno catodico, utilizzati per simulare le EIS riportate nella figura sottostante.

In questo modo è stato possibile stimare sia gli ordini di reazione delle specie reagenti sia le costanti cinetiche di reazione proposte in Tabella 5.1.



**Figura 5.1 EIS vs modello mix  $H_2/N_2$  T = 600-650°C**

La Figura 5.1 riporta il confronto tra curve di impedenza sperimentali ed EIS simulate utilizzando i parametri cinetici ottimali proposti precedentemente nella Tabella 5.1.

Analizzando l'ordine di reazione dell' $H_2$  (tabella 5.1) si può concludere che la reazione di elettro-ossidazione all'anodo è apparentemente controllata da un meccanismo di adsorbimento dissociativo del reagente alimentato. L'ordine di reazione al catodo, essendo prossimo ad un valore di 0.25, suggerisce la formazione di uno ione ossigeno a partire da un atomo di O adsorbito sulla superficie catodica. Dalle prove effettuate non è stato possibile dedurre l'ordine di reazione dell'acqua perché le sperimentazioni sono state svolte a  $P_{H_2O}$  costante (pari al 3%) e perché si lavora in un campo di conversioni tale per cui non si riscontrano effetti dovuti alla variazione della pressione parziale di acqua nel sistema.

L'energia di attivazione della reazione di elettro-ossidazione dell'idrogeno è stata stimata a partire dai valori delle resistenze di polarizzazione sperimentali, applicando l'equazione seguente:



$$\ln\left(\frac{1}{R_{pol}}\right) = \ln(k_{H_2}^{Ox} P_{H_2}^\alpha) - \frac{E_{att}^{OxH_2}}{RT} \quad (5.5)$$

Osservando, di nuovo, la Figura 5.1 precedente si può concludere che:

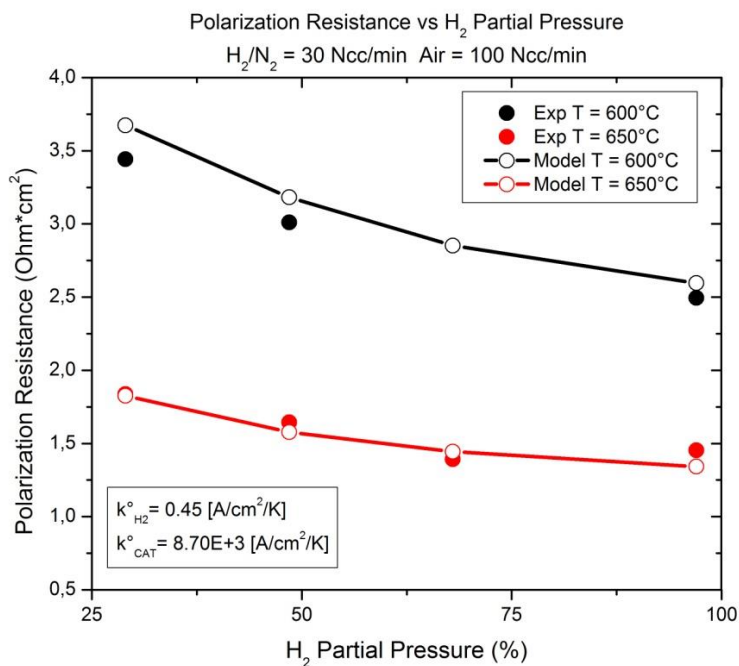
1. Il modello permette di predire correttamente le resistenze di polarizzazione ottenute sperimentalmente;
2. La simulazione ha il limite di non riuscire a descrivere perfettamente la forma delle EIS sperimentali, in quanto il modello matematico utilizzato non prevede il bilancio di carica;
3. L'approccio utilizzato permette di separare i diversi contributi che caratterizzano la forma della curva di impedenza; in particolare, vengono messi in evidenza gli effetti legati alla cinetica anodica, catodica e legati alla diffusione del gas.

I valori di capacità utilizzati per simulare le curve di Figura 5.1 sono riportati nella tabella sottostante; tali valori sono stati mantenuti costanti anche per lo studio dei successivi sistemi reagenti.

<b>C<sub>anodo</sub></b>	500	[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]
<b>C<sub>catodo</sub></b>	50	[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]

**Tabella 5.3 Capacità anodica e catodica di modellazione**

Le simulazioni così ottenute hanno quindi il limite di non descrivere correttamente il profilo delle EIS, ma permettono di predire accuratamente il valore delle resistenze di polarizzazione al variare dell'alimentazione anodica, da cui è stato possibile stimare i parametri cinetici ottimali. La bontà della metodologia di analisi utilizzata e dell'accuratezza con la quale sono stati stimati i parametri cinetici ottimali, è sottolineata dalla figura seguente, dove vengono confrontate le resistenze di polarizzazione sperimentali con quelle ottenute dalle simulazioni.



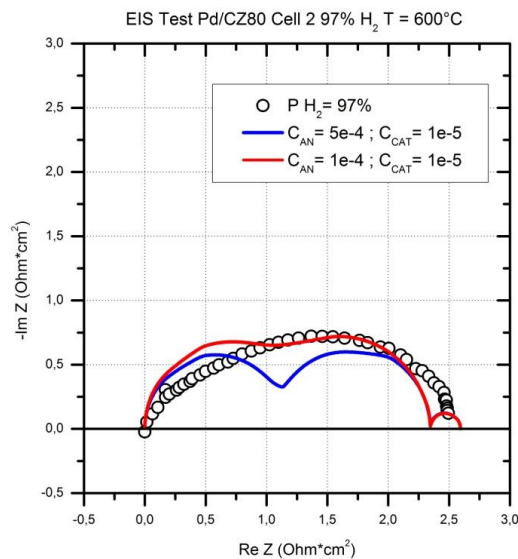
**Figura 5.2 Resistenze di polarizzazione mix H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

La buona approssimazione mostrata in figura tra dati sperimentali e valori simulati conferma l'accuratezza dell'analisi svolta per lo studio della miscela anodica  $H_2/N_2$ ; per questo motivo, tale procedimento è stato eseguito anche per il confronto dei dati ottenuti alimentando le seguenti miscele reagenti:

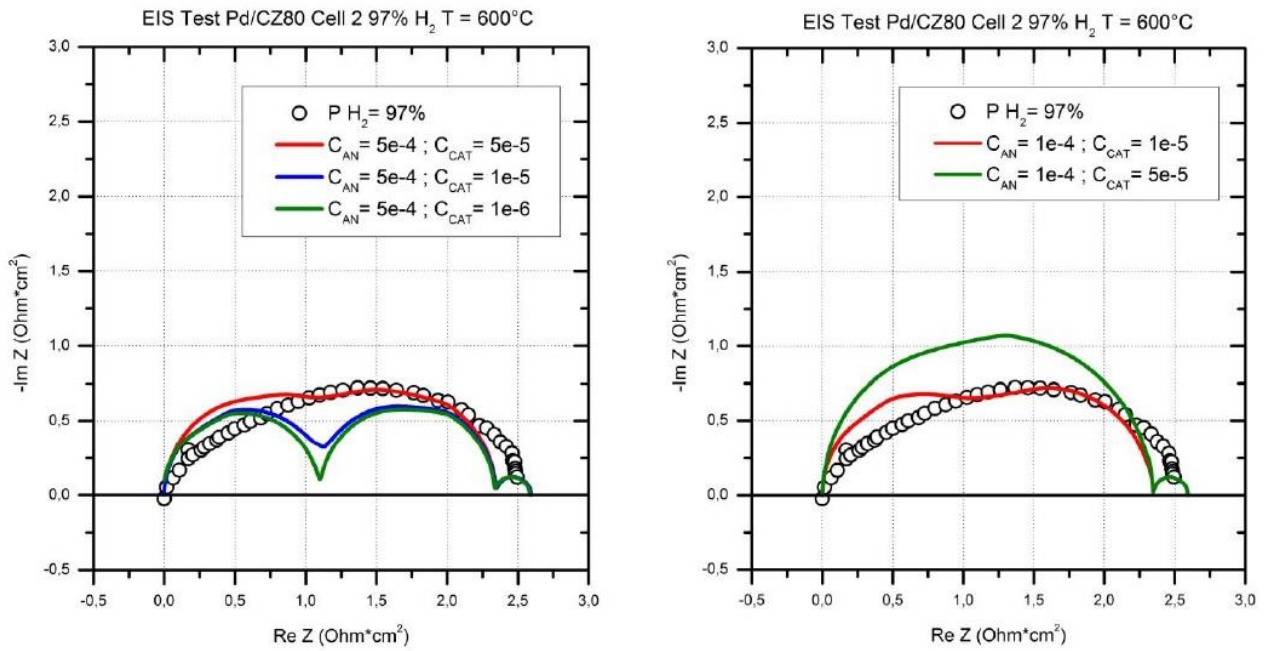
- $CO/CO_2$ ;
- $H_2/CO$ .

Per lo studio dell'attività del monossido di carbonio in presenza di  $CO_2$  sono stati utilizzati gli stessi parametri relativi all'elettrolita ed alla cinetica catodica stimati con l'idrogeno.

Per completare lo studio cinetico relativo al sottosistema con idrogeno, si riporta un'analisi di sensitività sui parametri di capacità anodica e catodica di modellazione ed uno studio più approfondito sulla parte della curva di impedenza relativa alla diffusione del gas



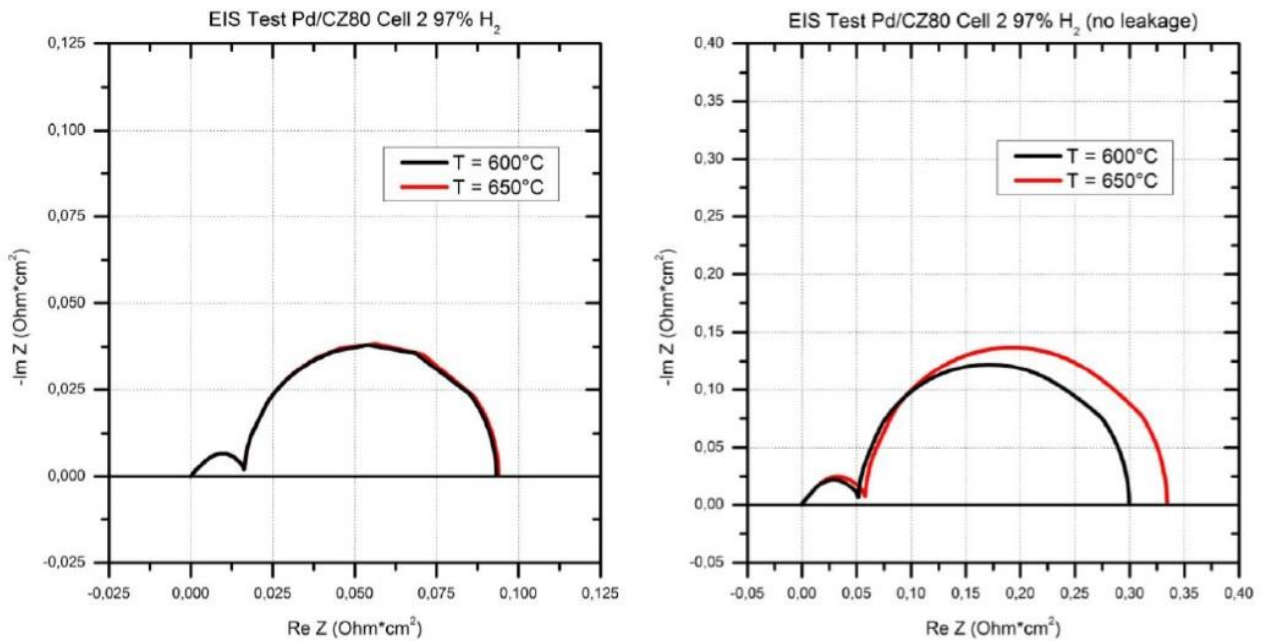
**Figura 5.3 Analisi di sensitività rispetto al parametro di capacità anodica**



**Figura 5.4 Analisi di sensitività rispetto al parametro di capacità catodica**

Tale analisi di sensitività suggerisce che, per approssimare al meglio il profilo delle EIS sperimentali, bisognerebbe diminuire la capacità anodica, lasciando costante quella al catodo, oppure aumentare quella catodica, a parità di capacità all'anodo (grafico a sinistra di Figura 5.4). Il grafico a destra di Figura 5.4 mostra, però, che aumentando troppo l'elemento capacitivo catodico si sovrastima l'andamento della curva sperimentale, anche se, di fatto, si riesce ad ottenere un arco continuo e non suddiviso nei contributi anodico e catodico.

Nel presente lavoro di tesi si è scelta la coppia di capacità riportata in Tabella 5.3 perché permette una discreta approssimazione delle impedenze di sperimentazione e la possibilità di analizzare nel dettaglio i diversi contributi resistivi che le caratterizzano. In particolare, in Figura 5.5 si riporta nel dettaglio il profilo dell'impedenza diffusiva del gas per la prova al 97% di H<sub>2</sub> a 600 e 650°C; tale figura permette anche di analizzare l'effetto dovuto alla corrente di cortocircuito.



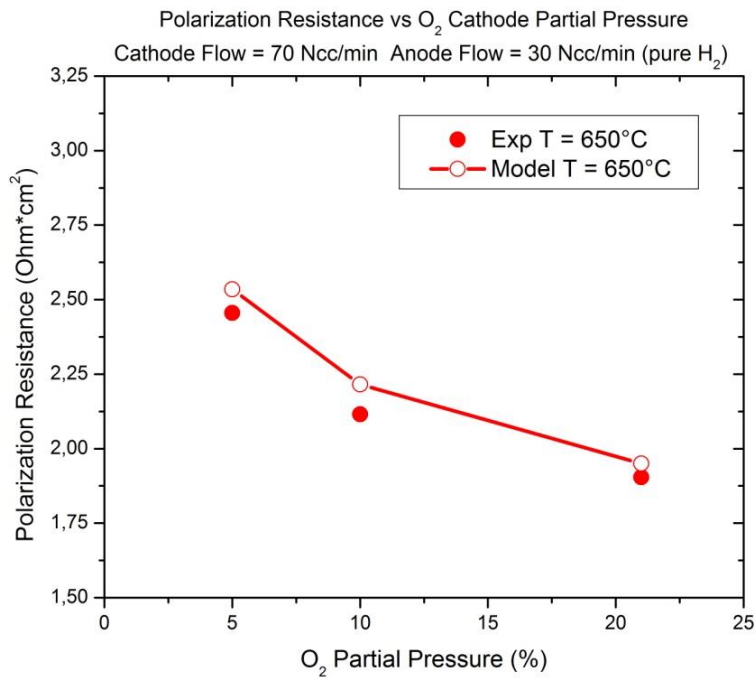
**Figura 5.5 Profilo impedenza del gas mix  $H_2/N_2$  T = 600-650°C**

Osservando la Figura 5.5 si nota che le curve di impedenza relative al gas variano poco al variare della temperatura di reazione (la diffusione dipende poco da T); tali curve sono a loro volta suddivisibili in due contributi: il primo, più piccolo, è indice della diffusione del gas all'interno dei pori della matrice anodica della cella, mentre il secondo fornisce la resistenza di diffusione esterna. L'ampiezza complessiva del contributo di impedenza relativo alla diffusione del gas è piuttosto modesta poiché, trovandoci in condizioni operative prossime all'OCV, ciò che domina è la cinetica delle reazioni anodiche e catodiche, le cui variazioni portano a modifiche delle prestazioni della fuel cell. Confrontando i due grafici riportati in figura è possibile sottolineare l'effetto della corrente di cortocircuito sul sistema; in particolare, il grafico a sinistra di Figura 5.5 è stato realizzato considerando la corrente di cortocircuito dovuta all'elettrolita *MIEC* a base di ceria, mentre le impedenze nel grafico a destra sono state realizzate non considerando tale corrente di cortocircuito ed utilizzando, di conseguenza, parametri cinetici differenti rispetto a quelli precedente stimati. Appare evidente che la corrente di cortocircuito influisce sensibilmente sul profilo delle curve di impedenza mostrate: ad entrambe le temperature analizzate, la corrente di cortocircuito restringe l'ampiezza del contributo resistivo del gas per la parte relativa alla resistenza di diffusione sia interna sia esterna.

Tale confronto porta a concludere che la corrente di cortocircuito, presente in questo tipo di elettrolita, modifica il profilo delle curve di impedenza e, di conseguenza, la definizione dei parametri cinetici ottimali, stimati dall'analisi delle resistenze di polarizzazione sperimentali.

### 5.2.2 Simulazioni al variare dell'ossigeno catodico

La Figura 5.6 seguente mostra il confronto tra EIS sperimentali e curve di impedenza simulate con i parametri cinetici ottimali, al variare della pressione parziale dell'ossigeno al catodo.



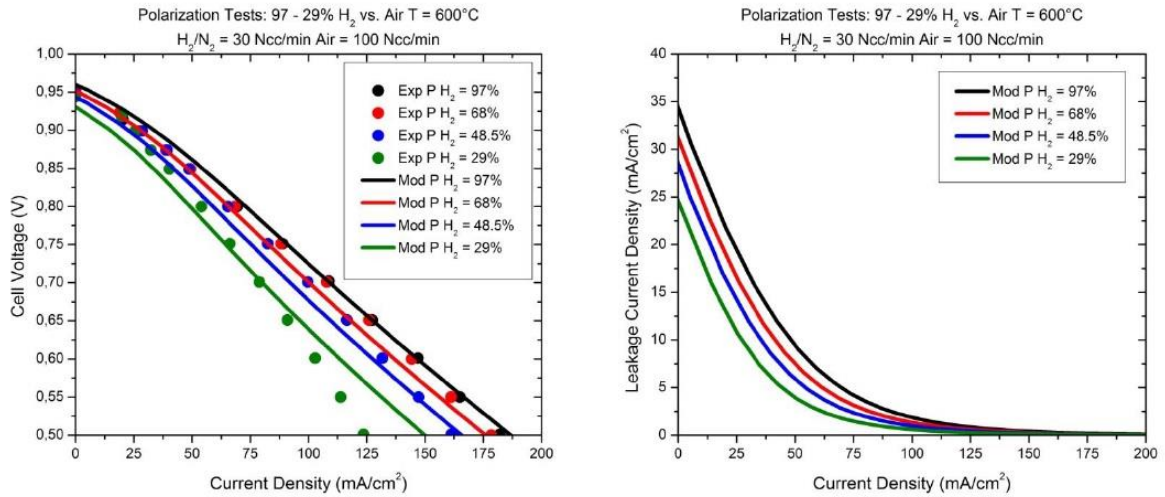
**Figura 5.6 Resistenze di polarizzazione O<sub>2</sub> catodico**

Le curve sperimentali descritte nel Paragrafo 4.5 sono state utilizzate per definire la cinetica catodica; in particolare è stato ottimizzato l'ordine di reazione della riduzione dell'ossigeno catodico. Il valore dell'energia di attivazione della riduzione dell'ossigeno è quello definito in letteratura per catodi LSCF [5.1].

L'ottimizzazione delle curve H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> è avvenuta contemporaneamente per ottenere il miglior fitting in entrambi i casi.

### **5.2.3 Confronto con le curve di polarizzazione**

La Figura 5.7 seguente mette a confronto le curve di polarizzazione sperimentali con quelle simulate utilizzando i parametri cinetici ottimali (Tabella 5.1) ed il set di parametri relativi all'elettrolita a 600°C riportati in Tabella 5.2.

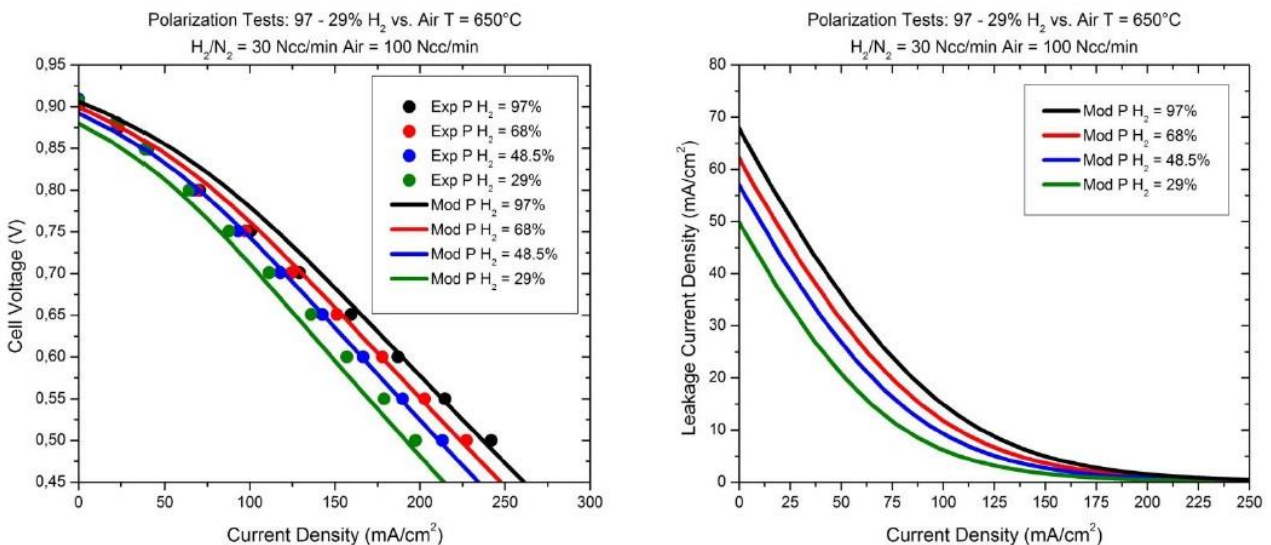


**Figura 5.7 Polarizzazioni vs modello mix H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> T = 600°C**

Analizzando il grafico a sinistra di Figura 5.7 è possibile notare una buona approssimazione tra dati sperimentali e curve modellate per le prove che vanno dal 97 al 48.5% di H<sub>2</sub> alimentato. La minore precisione che si osserva nella curva al 29% potrebbe essere dovuta ad una parziale riossidazione dell'anodo causata dalla bassa portata di idrogeno in ingresso, fenomeno noto e non modellato nel presente lavoro di tesi. Il grafico a destra di Figura 5.7 riporta, invece, l'andamento della corrente di cortocircuito al variare della densità di corrente totale estratta dalla cella; tale corrente diminuisce progressivamente al diminuire dell'idrogeno alimentato e presenta il suo valore massimo in corrispondenza dell'OCV, arrivando a rappresentare circa il 20% della corrente totale della fuel cell applicando l'equazione seguente:

$$i_e^{0\%} = \frac{i_{e_{max}}^-}{i_{TOT_{max}}} \quad (5.6)$$

La Figura 5.8 seguente riporta il confronto tra le curve di polarizzazione sperimentali e simulate realizzate a 650°C.



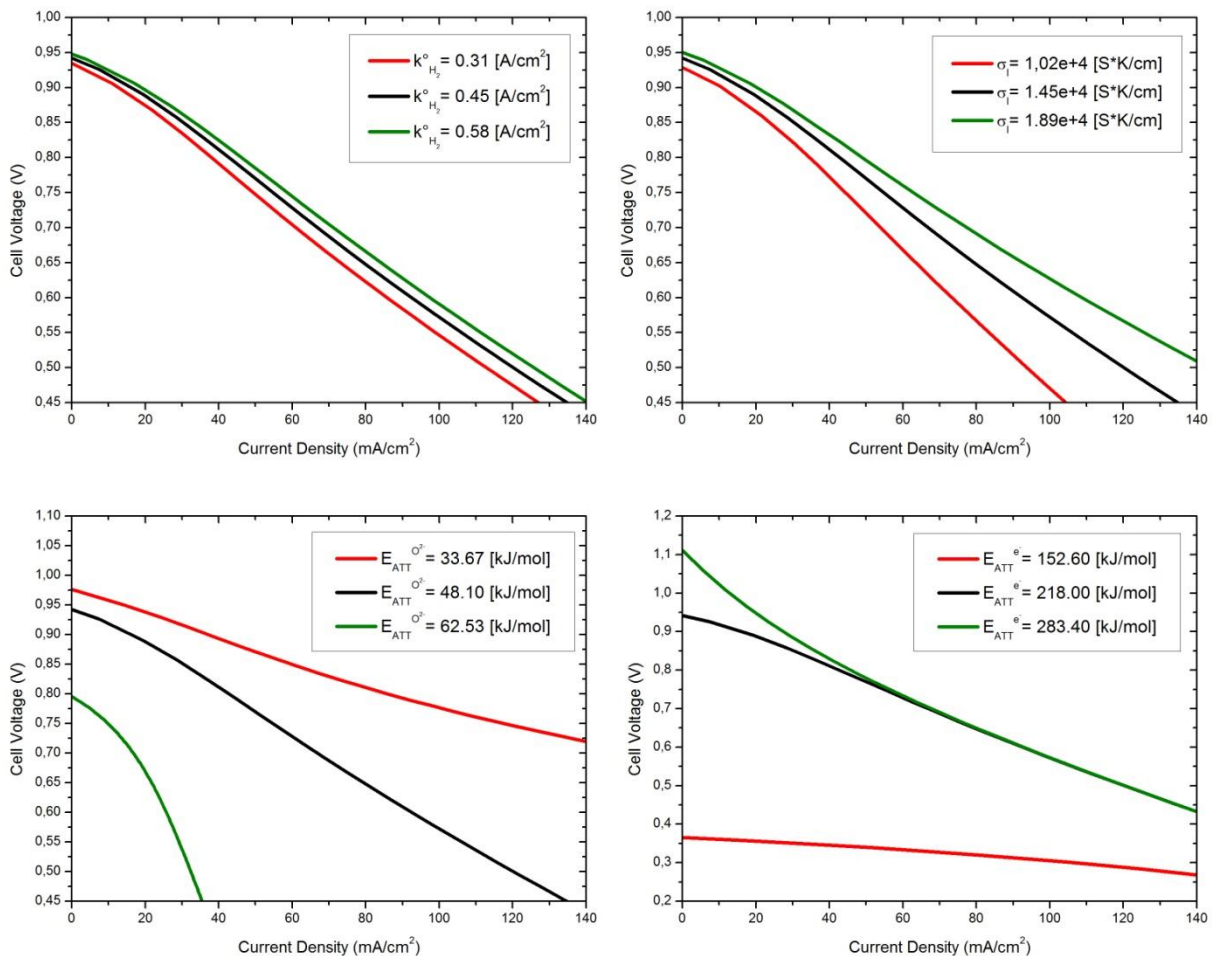
**Figura 5.8 Polarizzazioni vs modello mix H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> T = 650°C**

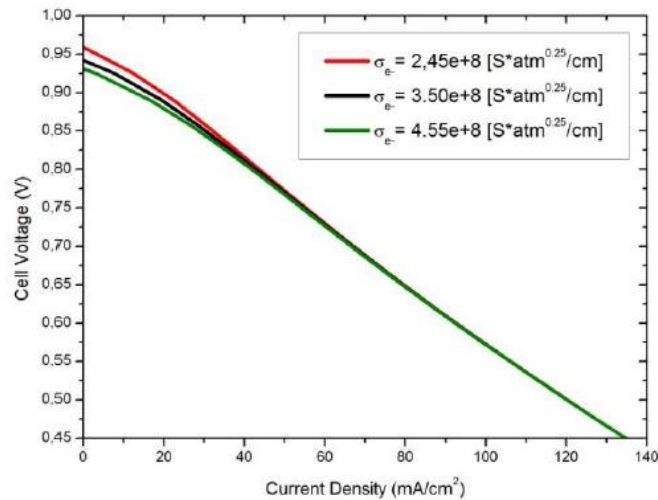
Analizzando il grafico a sinistra di Figura 5.8 si trovano conferme di quanto già detto confrontando le prove a 600°C; in particolare, si sottolinea che le curve simulate approssimano bene l'andamento dei dati sperimentali almeno fino alla prova con il 48.5% di H<sub>2</sub>. La precisione con cui viene descritta la polarizzazione al 29% è minore. Anche dal grafico relativo alla corrente di cortocircuito (a destra in Figura 5.8) si possono trarre conclusioni analoghe alle precedenti: la corrente di cortocircuito diminuisce al diminuire della pressione parziale di idrogeno anodico ed assume un valore massimo (in corrispondenza dell'OCV e calcolato utilizzando la (5.6)) che rappresenta circa il 30% della corrente totale estratta dalla SOFC. Il modello, inoltre, descrive l'andamento termodinamico degli OCV al variare della temperatura: i potenziali a cella aperta simulati diminuiscono passando da 600 a 650°C.

In generale, si può concludere che le curve simulate mostrano un buon accordo con i dati sperimentali, a conferma del fatto che i parametri cinetici ottenuti e quelli dell'elettrolita utilizzati rappresentano un set ottimale per tale studio. Tale studio indica che è necessario inserire o uno strato isolante o di aumentare lo spessore dell'elettrolita.

La Figura 5.9 seguente mostra un'analisi di sensitività relativa ai parametri elettrolitici ed alla costante cinetica della reazione anodica; in particolare, è stato analizzato l'effetto, sulla curva di polarizzazione, dovuto alla variazione dei parametri ionici ed elettronici dell'elettrolita e della costante cinetica dell'elettro-ossidazione dell'idrogeno.

Tale analisi è stata svolta partendo dai parametri ottimali riportati nelle Tabelle 5.1 e 5.2 (curve nere nei grafici seguenti) e considerando una P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 48.5% e T = 600°C.





**Figura 5.9 Analisi di sensitività H<sub>2</sub>**

I grafici riportati in Figura 5.9 sono stati realizzati facendo variare, di volta in volta, un solo parametro e mantenendo costanti tutti gli altri; l'obiettivo è quello di definire la sensitività del sistema per variazioni pari a  $\pm 30\%$  dei coefficienti considerati.

Analizzando tali grafici si nota come il sistema sia particolarmente sensibile ai valori dell'energia di attivazione del trasporto ionico ( $E_{att}^{O^{2-}}$ ) e dell'energia di attivazione del trasporto elettronico ( $E_{att}^{e^-}$ ) nell'elettrolita; modificando tali parametri, cambiano notevolmente sia la pendenza della curva sia il valore di OCV. Tali energie mostrano un effetto opposto sulla curva di polarizzazione: il potenziale a cella aperta e la densità di corrente totale estratta aumentano al diminuire dell'energia di attivazione ionica o all'aumentare di quella elettronica dell'elettrolita.

La variazione della costante cinetica di reazione modifica prevalentemente la pendenza della curva: abbassandola si osserva una riduzione della densità di corrente estratta e, di conseguenza, un rallentamento delle prestazioni della fuel cell (come già anticipato, si opera in regime cinetico).

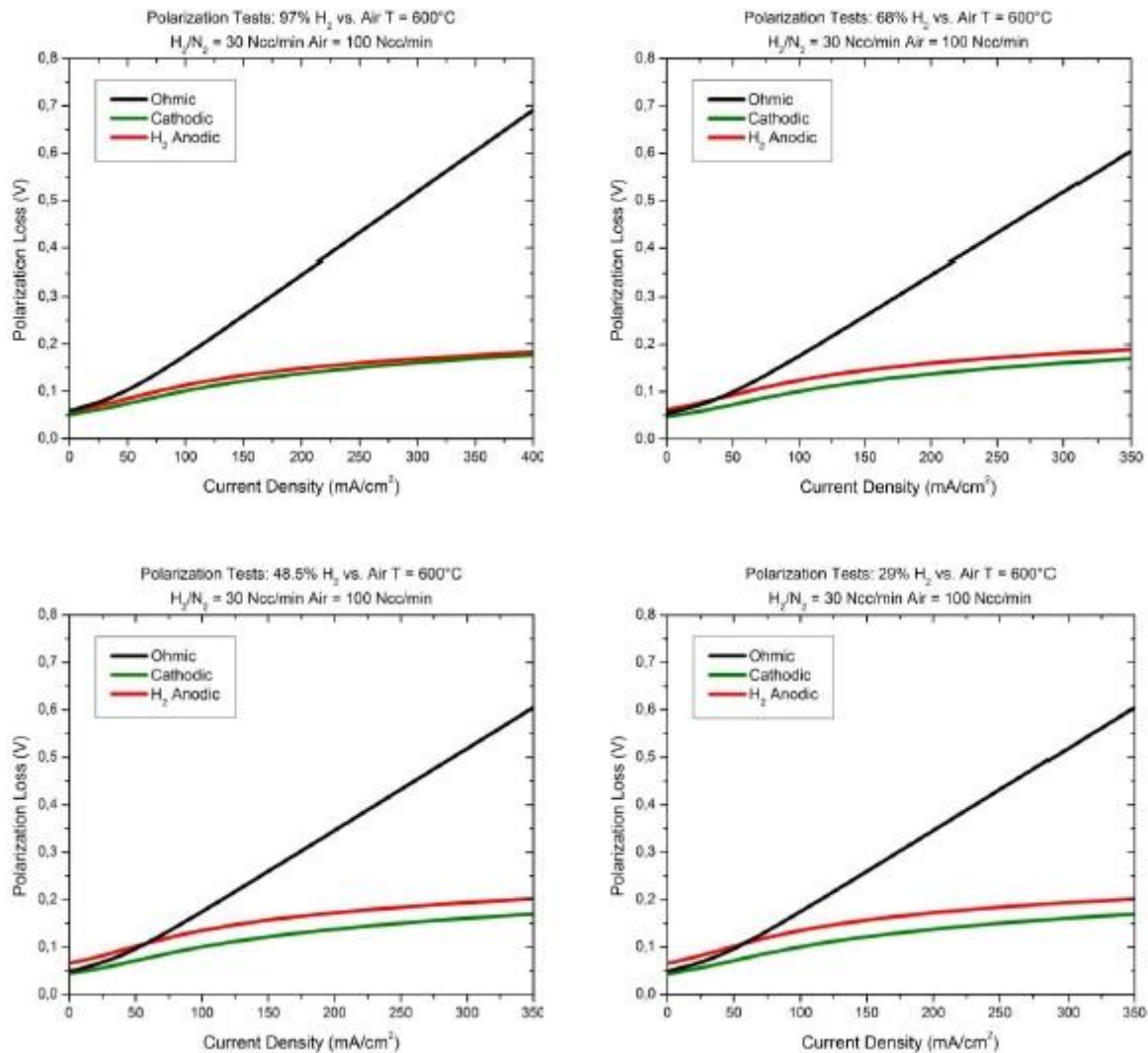
Per quanto riguarda la conducibilità ionica dell'elettrolita, si nota un aumento sia del valore di OCV sia delle prestazioni del sistema all'aumentare di tale parametro; la conducibilità mostra, infatti, un andamento inversamente proporzionale al variare della resistenza ohmica dell'elettrolita: lavorare con un elettrolita più conduttivo significa operare in un campo di resistenze minori e, di conseguenza, ottenere prestazioni di cella migliori.

Da ultimo, si prende in considerazione la sensitività del sistema al variare della conducibilità elettronica dell'elettrolita SDC. Analizzando il grafico corrispondente, si notano modifiche soltanto nell'intorno del valore di OCV; in particolare, il potenziale a cella aperta aumenta al diminuire della conducibilità elettronica (di conseguenza, diminuirà l'effetto parassita dovuto alla corrente di cortocircuito presente nella cella).

Concludendo, l'analisi di sensitività presentata suggerisce che in queste celle, supportate all'elettrolita ed interessate dal fenomeno della conduzione elettrica della ceria, le perdite più significative ed i parametri maggiormente sensitivi sono quelli legati all'elettrolita stesso.

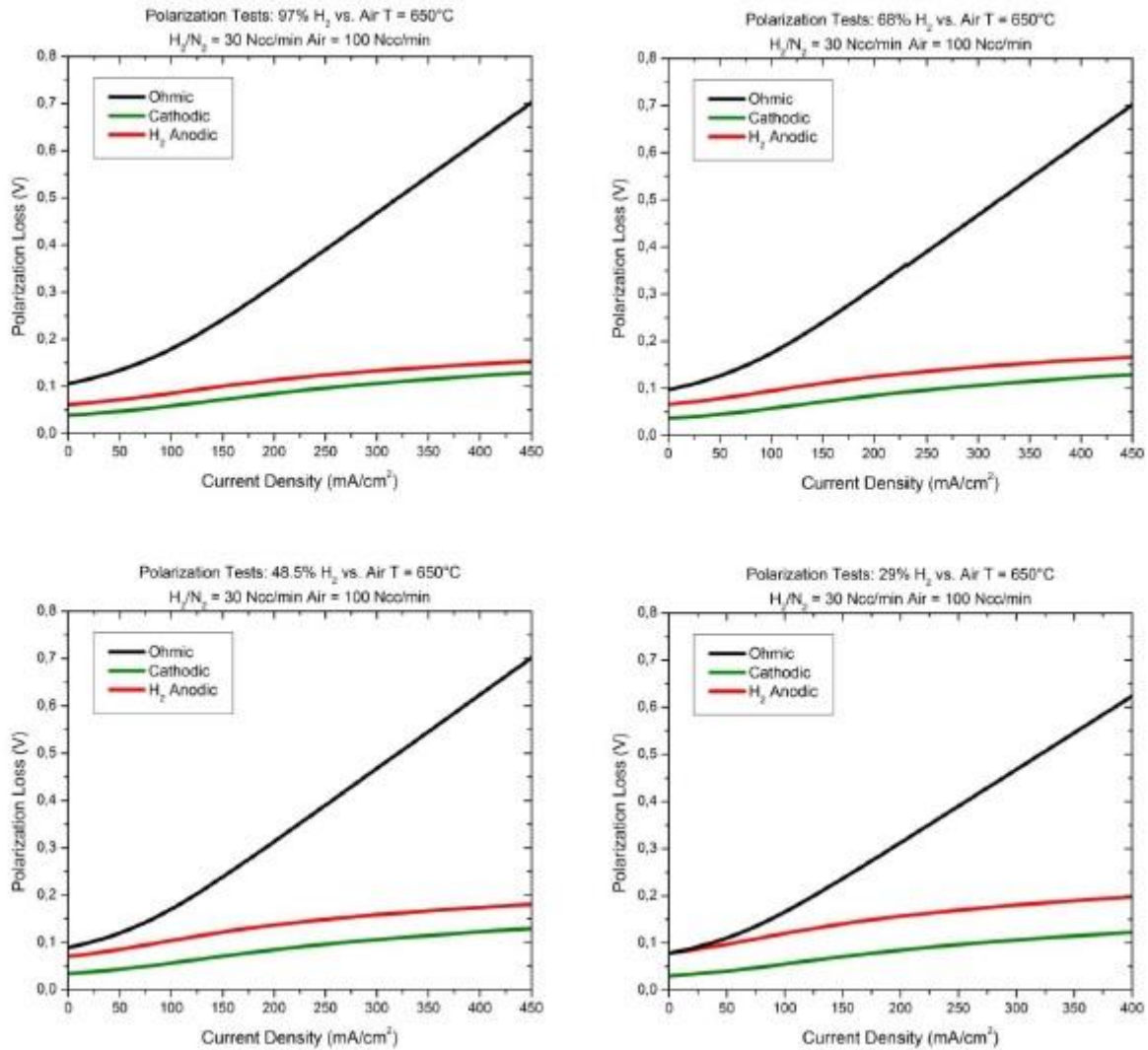


Per completare l'analisi sulle curve di polarizzazione, vengono presentate le perdite di polarizzazione, misurate dal modello, in funzione della densità di corrente estratta al variare della composizione alimentata e della temperatura operativa (Figura 5.10 e 5.11).



**Figura 5.10 Perdite di polarizzazione mix H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> T = 600°C**

A 600°C le perdite di attivazione anodica superano quelle ohmiche nelle prove con 48.5 e 29% di pressione parziale di idrogeno, quando la densità di corrente estratta è inferiore a 50 mA/cm<sup>2</sup>: tali andamenti suggeriscono che, in questi casi, la corrente di cortocircuito è molto più bassa.



**Figura 5.11 Perdite di polarizzazione mix H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> T = 650°C**

A 650°C le prestazioni della cella appaiono governate principalmente dalle perdite ohmiche, coerentemente al fatto che la SOFC è supportata all'elettrolita; le perdite di attivazione anodica e catodica mostrano andamenti simili con una predominanza di quelle misurate all'anodo soprattutto al diminuire di P<sub>H<sub>2</sub></sub> in ingresso.

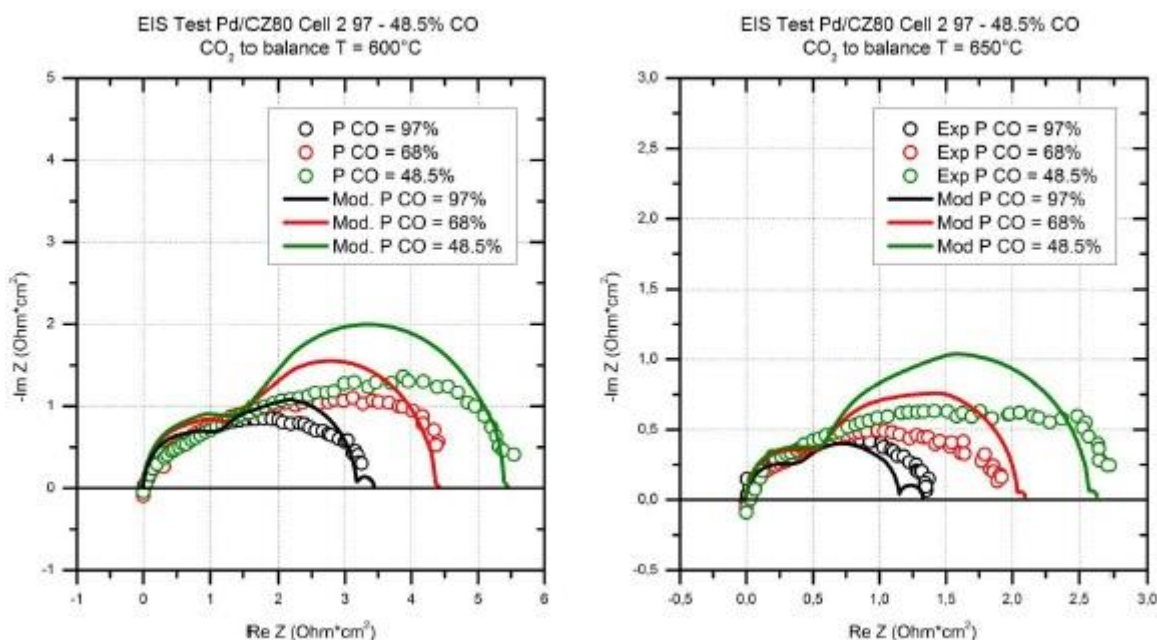
### 5.3 Confronto per il sistema reagente CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Per stimare i parametri cinetici relativi alla reazione di elettro-ossidazione anodica di CO in presenza di CO<sub>2</sub>, è stata effettuata un'analisi del tutto analoga a quella appena descritta; inoltre, come già anticipato, sia per la cinetica catodica sia per i parametri dell'elettrolita a 600 e 650°C si considerano quelli stimati con l'idrogeno.

#### 5.3.1 Confronto con le curve di impedenza

Dal confronto tra curve di impedenza sperimentali ed EIS simulate è stato possibile stimare la cinetica del sottosistema caratterizzato dalla reazione di elettro-ossidazione del monossido di carbonio; in particolare, si sono stimati gli ordini di reazione delle specie reagenti e la costante cinetica necessari per dedurre l'espressione globale della semireazione di ossidazione di CO.

In Figura 5.12 si riporta il confronto tra curve sperimentali e curve simulate utilizzando i parametri cinetici ottimali stimati, proposti precedentemente nella tabella 5.1.



**Figura 5.12 EIS vs modello mix CO/CO<sub>2</sub> T = 600-650°C**

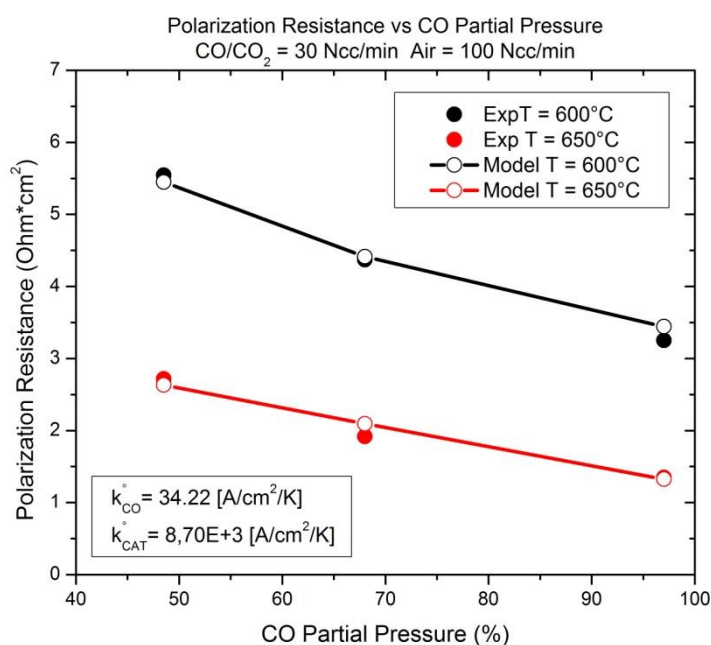
Analizzando l'ordine di reazione del CO (Tabella 5.1) si può concludere che la reazione di elettro-ossidazione all'anodo è apparentemente controllata da un meccanismo di adsorbimento non dissociativo del reagente alimentato (a differenza di quanto stimato in precedenza per l'idrogeno); la CO<sub>2</sub>, invece, mostra un ordine nullo. Da questa analisi si può concludere che la cinetica di reazione non dipende dall'anidride carbonica alimentata all'anodo, ma solo dal monossido di carbonio presente.

L'energia di attivazione della reazione di elettro-ossidazione del monossido di carbonio è stata stimata a partire dai valori delle resistenze di polarizzazione sperimentali, applicando:

$$\ln\left(\frac{1}{R_{pol}}\right) = \ln\left(k_{CO}^{Ox} P_{CO}^{\alpha} P_{CO_2}^{\beta}\right) - \frac{E_{att}^{OxCO}}{RT} \quad (5.7)$$

Dall'analisi dei grafici di Figura 5.12 si possono trarre conclusioni simili a quelle ottenute per il sistema  $H_2/N_2$  e, in particolare, si nota che il modello ibrido utilizzato riproduce fedelmente i valori delle resistenze di polarizzazione sperimentali (da cui è stato possibile stimare i parametri cinetici relativi al sottosistema con CO), ma non riesce a descrivere accuratamente la forma delle EIS per limiti di calcolo dovuti alla mancanza delle equazioni di bilancio di carica. Le simulazioni, inoltre, permettono di separare i diversi contributi (anodico, catodico e del gas) che caratterizzano la forma della curva di impedenza (come già anticipato, anche per queste curve è stato utilizzato il set di parametri capacitivi di Tabella 5.3).

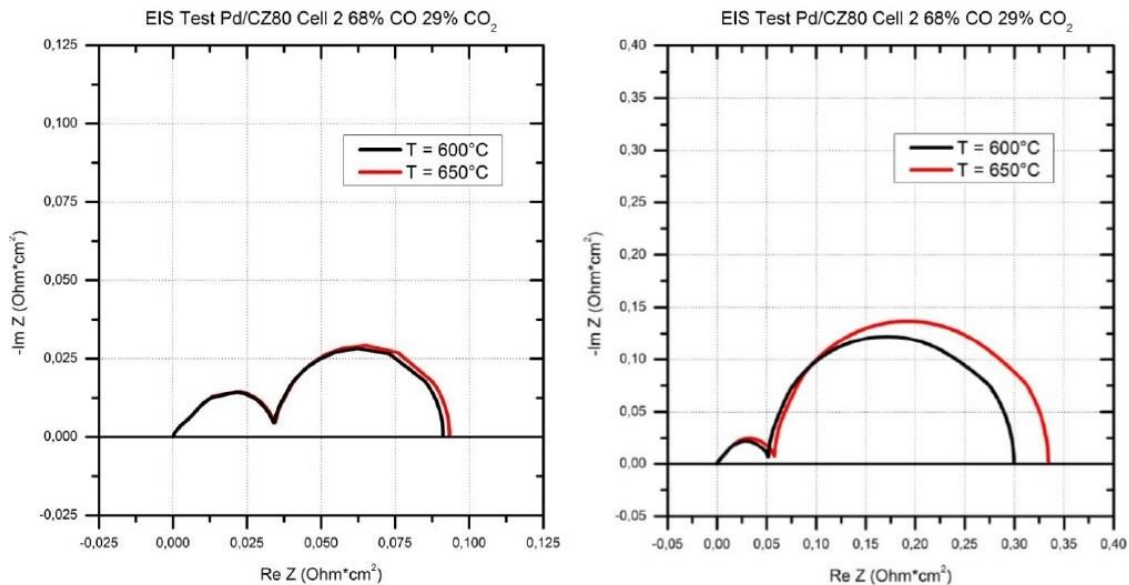
La bontà della metodologia di analisi utilizzata e dell'accuratezza con la quale sono stati stimati i parametri cinetici ottimali, è sottolineata dalla Figura 5.13 riportata di seguito, dove vengono confrontate le resistenze di polarizzazione sperimentali con quelle ottenute dalle simulazioni.



**Figura 5.13 Resistenze di polarizzazione mix CO/CO<sub>2</sub>**

La buona approssimazione mostrata in figura tra dati sperimentali e valori simulati conferma l'accuratezza dell'analisi svolta per lo studio della miscela anodica CO/CO<sub>2</sub>.

Come per l'idrogeno, anche per il sistema con monossido di carbonio si riporta l'analisi del contributo di impedenza relativo alla diffusione del gas per la prova con  $P_{CO} = 68\%$  al variare della temperatura operativa (Figura 5.14); l'analisi di tale figura consente di studiare l'effetto della corrente di cortocircuito sul sistema.



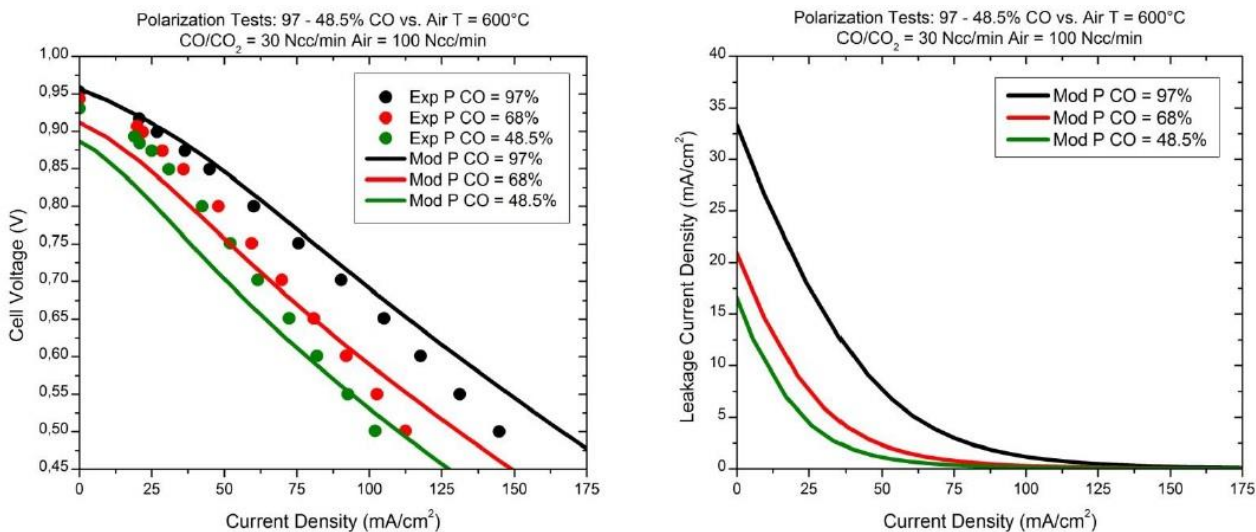
**Figura 5.14** Profilo impedenza del gas mix CO/CO<sub>2</sub> T = 600-650°C

Osservando la Figura 5.14 si nota che le curve di impedenza relative al gas restano pressoché costanti al variare della temperatura di reazione (la diffusione dipende poco da T); come già anticipato per l'idrogeno, tali curve sono a loro volta suddivisibili in due contributi: il primo, più piccolo, è indice della diffusione del gas all'interno dei pori della matrice anodica della cella, mentre il secondo fornisce la resistenza di diffusione esterna.

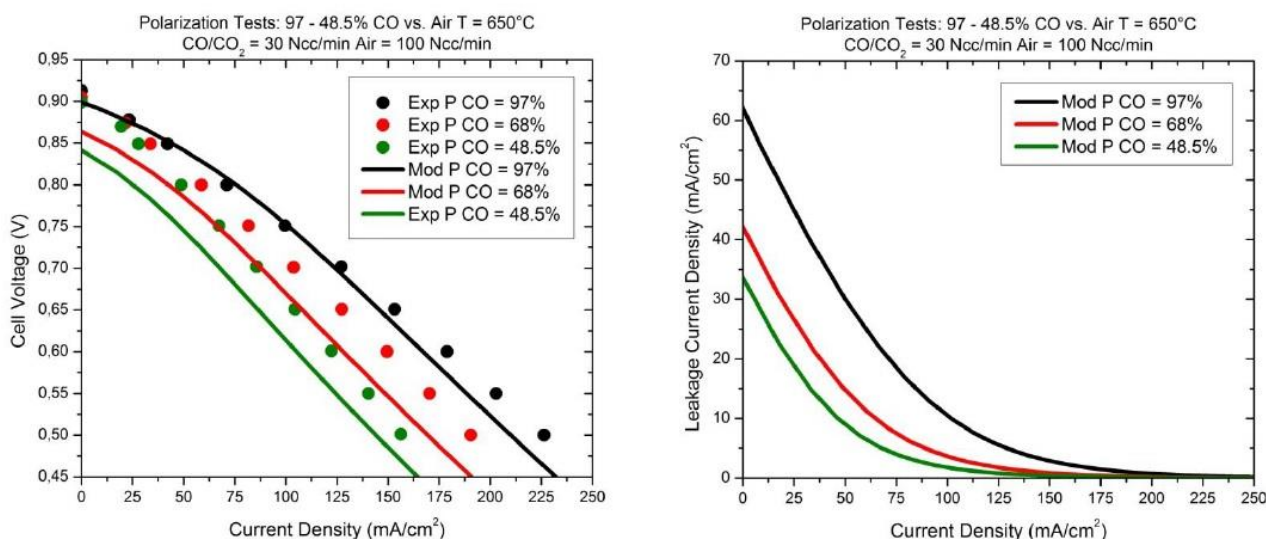
Confrontando i due grafici è possibile analizzare l'effetto della corrente di cortocircuito dovuta all'elettrolita MIEC a base di ceria; in particolare, nella prova svolta a parità di condizioni operative, ma senza considerare la corrente di cortocircuito (grafico a destra di Figura 5.14; in questo caso è stato utilizzato un set di parametri cinetici diverso rispetto a quello precedentemente presentato) si nota un contributo resistivo, relativo alla diffusione al gas, di ampiezza maggiore. L'effetto parassita dovuto alla corrente di leakage porta, quindi, a modifiche del profilo di impedenza analizzato; per questo motivo è necessario considerarlo nello studio effettuato per poter stimare i parametri cinetici ottimali relativi, in questo caso, alla semireazione di ossidazione di CO all'anodo.

### 5.3.2 Confronto con le curve di polarizzazione

Le Figure 5.15 e 5.16 riportano il confronto ottenuto a 600 e 650°C tra curve di polarizzazione sperimentali e curve simulate utilizzando i parametri cinetici ottimali e il set di parametri relativi all'elettrolita riportati in Tabella 5.2.



**Figura 5.15 Polarizzazioni vs modello mix CO/CO<sub>2</sub> T = 600°C**



**Figura 5.16 Polarizzazioni vs modello mix CO/CO<sub>2</sub> T = 650°C**

Analizzando i grafici riportati nelle figure precedenti appare evidente che solo le simulazioni a 650°C (Figura 5.16) riproducono discretamente il dato sperimentale; in particolare, la curva al 97% di CO rappresenta una buona predizione del dato, mentre quelle al 68 e al 48.5% ricalcano la pendenza ottenuta dalle prove di laboratorio, ma mostrano valori troppo bassi in corrispondenza dell'OCV.

A 600°C (Figura 5.15) non si ottiene una buona descrizione del dato sperimentale: la prova al 97% di monossido di carbonio riproduce con accuratezza il valore di OCV ed il primo tratto di curva, ma poi si allontana dai dati sperimentali; le simulazioni successive non ricalcano né il potenziale a cella aperta né la pendenza della curva.

Una possibile spiegazione dello scostamento riscontrato tra le curve sperimentali è che il monossido di carbonio è un riducente più efficiente di  $H_2$ : quindi dal punto di vista chimico la variazione dell'ambiente riducente con CO e  $CO_2$  è differente rispetto a quella di  $H_2/N_2$  e questo può richiedere una diversa descrizione della corrente di cortocircuito cioè può aver influito chimicamente sui materiali.

Analogamente a quanto fatto per il sottosistema relativo all'elettro-ossidazione dell'idrogeno, viene ora presentata un'analisi di sensitività sulle curve di polarizzazione simulate, al fine di valutare l'effetto dovuto alla variazione dei parametri relativi all'elettrolita e della costante cinetica di reazione del CO (Figura 5.17). Tale analisi è stata svolta partendo dai parametri ottimali riportati nelle Tabelle 5.1 e 5.2 precedenti (curve nere nei grafici seguenti) e considerando una  $P_{CO} = 68\%$  ( $P_{CO_2} = 29\%$ ) e  $T = 600^\circ C$ .

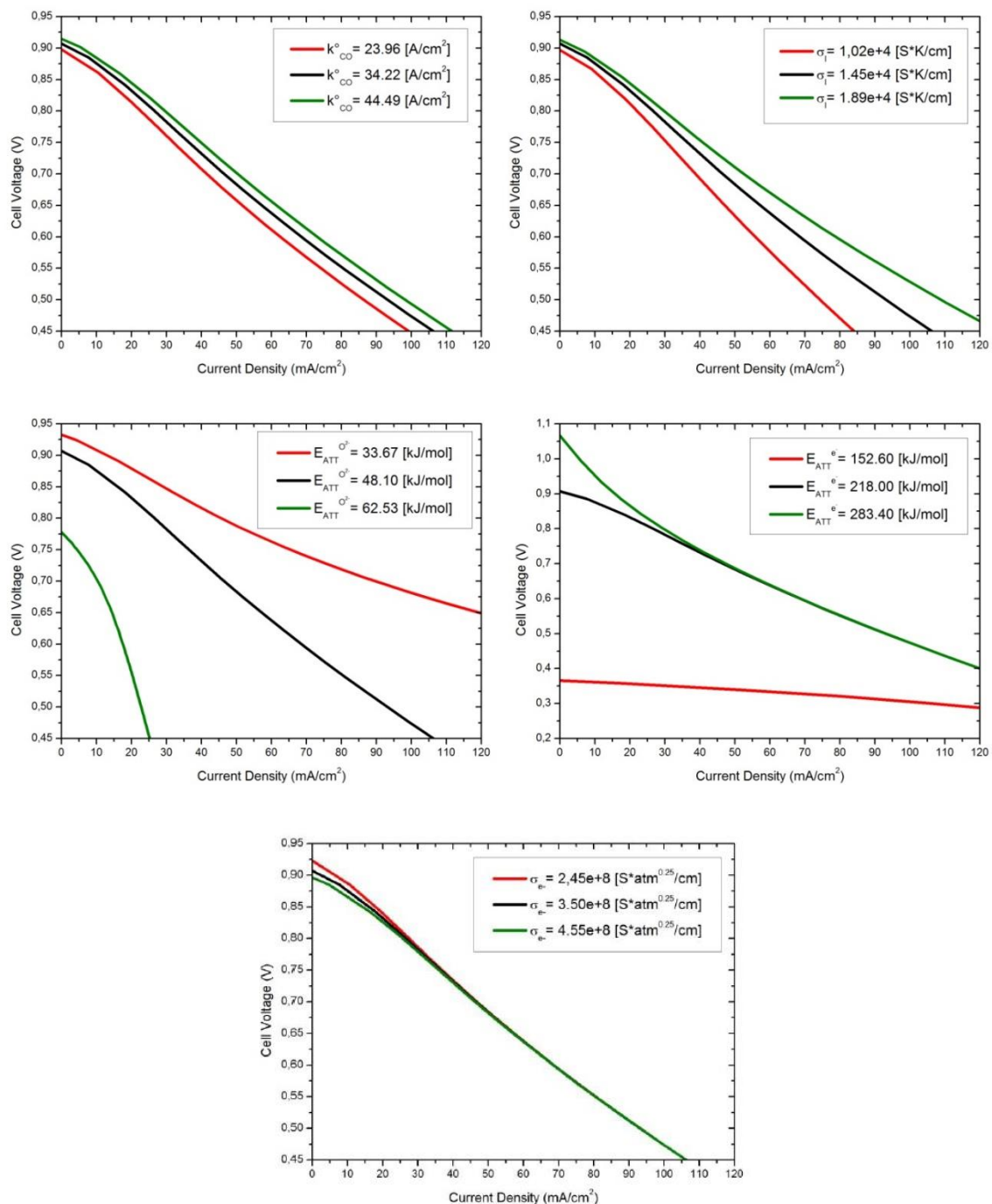


Figura 5.17 Analisi di sensitività CO

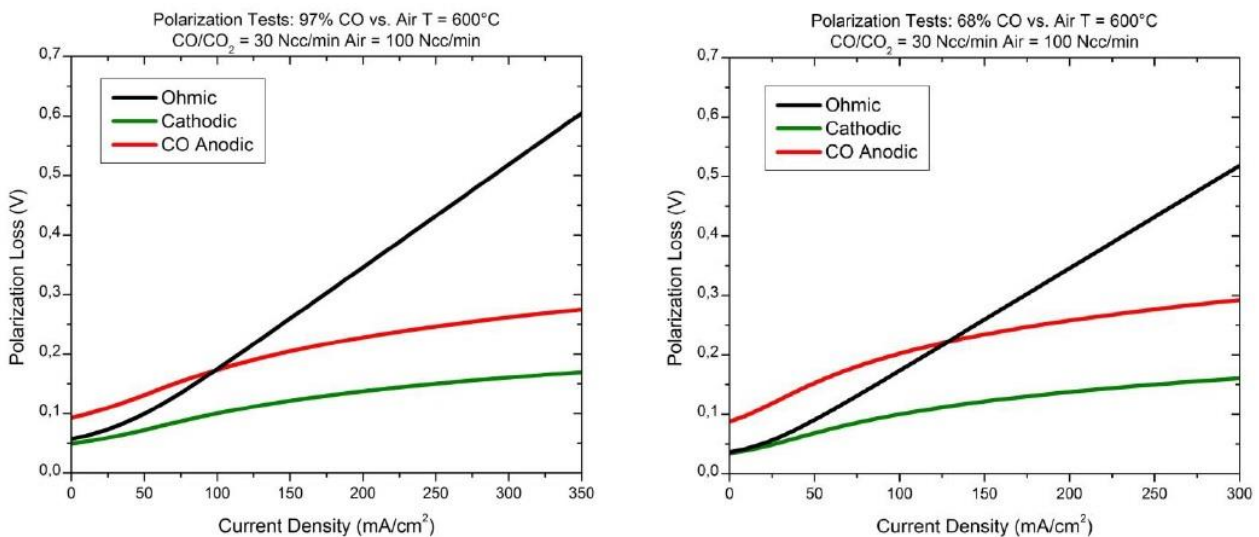
I grafici riportati in Figura 5.17 sono stati realizzati facendo variare, di volta in volta, un solo parametro e mantenendo costanti tutti gli altri; l'obiettivo è quello di definire la sensitività del sistema per variazioni pari a  $\pm 30\%$  dei coefficienti considerati.

Analizzando i grafici ottenuti si possono trarre conclusioni analoghe a quelle dedotte dall'analisi di sensitività condotta per l'idrogeno; in particolare:

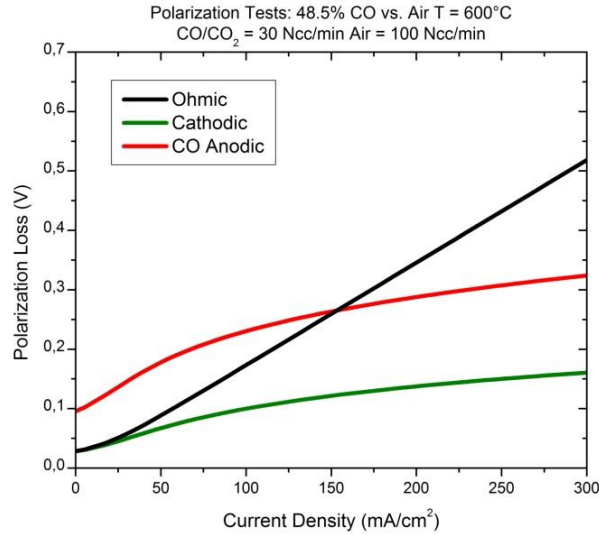
1. Il sistema risulta essere particolarmente sensibile alla variazione delle energie di attivazione del trasporto ionico ed elettronico dell'elettrolita;
2. Il valore di OCV aumenta (e di conseguenza diminuiranno gli effetti parassiti dovuti alla corrente di cortocircuito) all'aumentare dell'energia di attivazione del trasporto elettronico o al diminuire di quella relativa al trasporto ionico dell'elettrolita;
3. La riduzione della costante cinetica di reazione porta ad un rallentamento delle prestazioni della cella (coerentemente al fatto che il funzionamento della SOFC è dominato dalla cinetica e non dalla diffusione);
4. All'aumentare della conducibilità ionica dell'elettrolita si registrano miglioramenti nelle prestazioni della fuel cell; di fatto, aumenta sia il valore di OCV sia la densità di corrente totale estratta in quanto si riducono le resistenze ohmiche relative all'elettrolita;
5. La conducibilità elettronica dell'elettrolita condiziona la polarizzazione solamente in un campo di basse correnti estratte; l'OCV aumenta al diminuire di tale parametro.

In conclusione, in linea con quanto riportato per  $H_2$ , anche l'analisi di sensitività del CO suggerisce che queste celle, supportate all'elettrolita ed interessate dal fenomeno della conduzione elettrica della ceria, risultano particolarmente sensibili al variare dei parametri relativi all'elettrolita stesso.

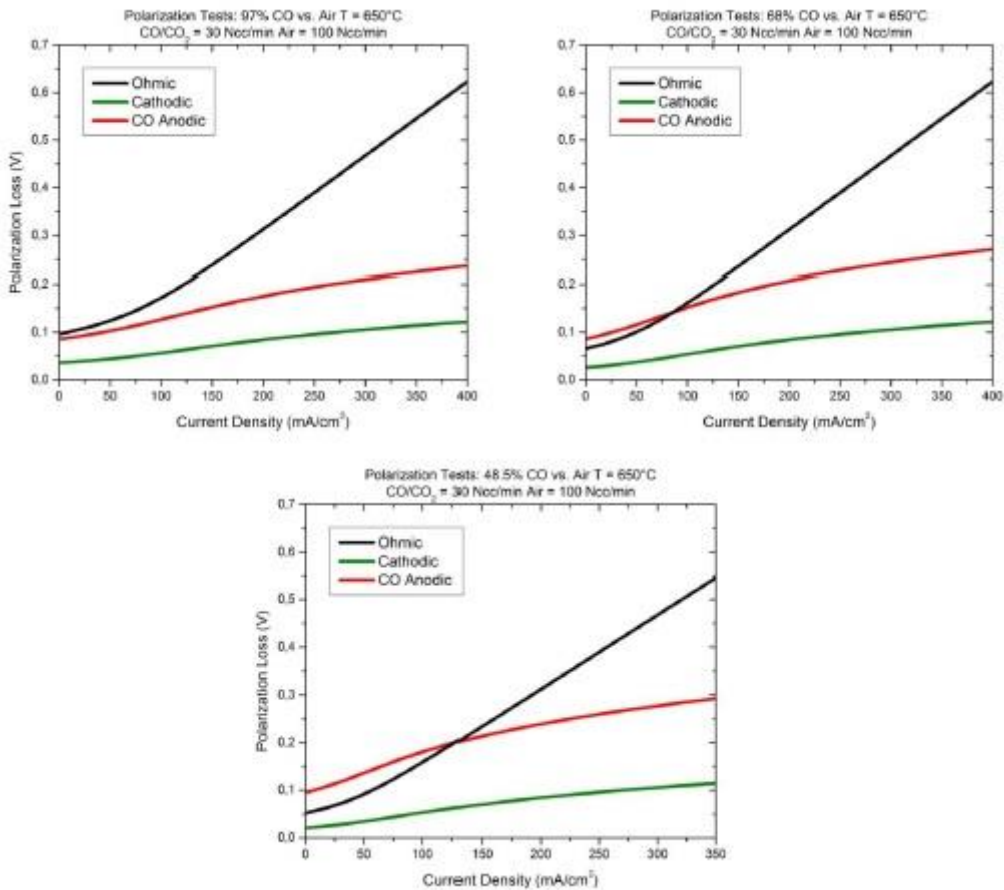
Infine, vengono presentate le perdite di polarizzazione, misurate dal modello, in funzione della densità di corrente estratta per le prove a 600 e 650°C (Figura 5.18 e 5.19 rispettivamente).







**Figura 5.18 Perdite di polarizzazione mix CO/CO<sub>2</sub> T = 600°C**



**Figura 5.19 Perdite di polarizzazione mix CO/CO<sub>2</sub> T = 650°C**

Le prestazioni della cella appaiono governate principalmente dalle perdite ohmiche (coerentemente al fatto che la cella è supportata all'elettrolita), in particolare nelle prove con  $P_{CO}$  elevata e a 650°C (Figura 5.19); abbassando la temperatura e diminuendo la pressione parziale di monossido di carbonio alimentato, aumentano le perdite di attivazione anodiche.

In generale, è possibile affermare che le perdite anodiche e catodiche seguono andamenti molto simili al variare della temperatura con una predominanza della parte anodica.

In conclusione, sono state analizzate le curve di impedenza e di polarizzazione dei sottosistemi che compongono il processo più complesso, relativo al funzionamento della SOFC in presenza di gas di sintesi. Avendo stimato i parametri cinetici, relativi alle reazioni di elettro-ossidazione anodiche e di riduzione catodica, ed i coefficienti elettrolitici ottimali è stato possibile simulare, su base totalmente predittiva, i dati di syngas, presentati nel paragrafo seguente.

## 5.4 Confronto per il sistema reagente Syngas

Le curve di polarizzazione realizzate alimentando gas di sintesi sono state simulate con i set di parametri cinetici e dell'elettrolita a 600 e 650°C riportati, rispettivamente, in *Tabella 5.1* e *5.2*.

Nel paragrafo seguente verranno confrontate le polarizzazioni simulate con i dati sperimentali al variare delle temperatura operativa e delle pressioni parziali dei reagenti alimentati.

### 5.4.1 Confronto con le curve di polarizzazione

I grafici riportati in Figura 5.20 e 5.21 mostrano il confronto tra curve di polarizzazione sperimentali e curve simulate, al variare della temperatura operativa e della pressione parziale dei reagenti alimentati.

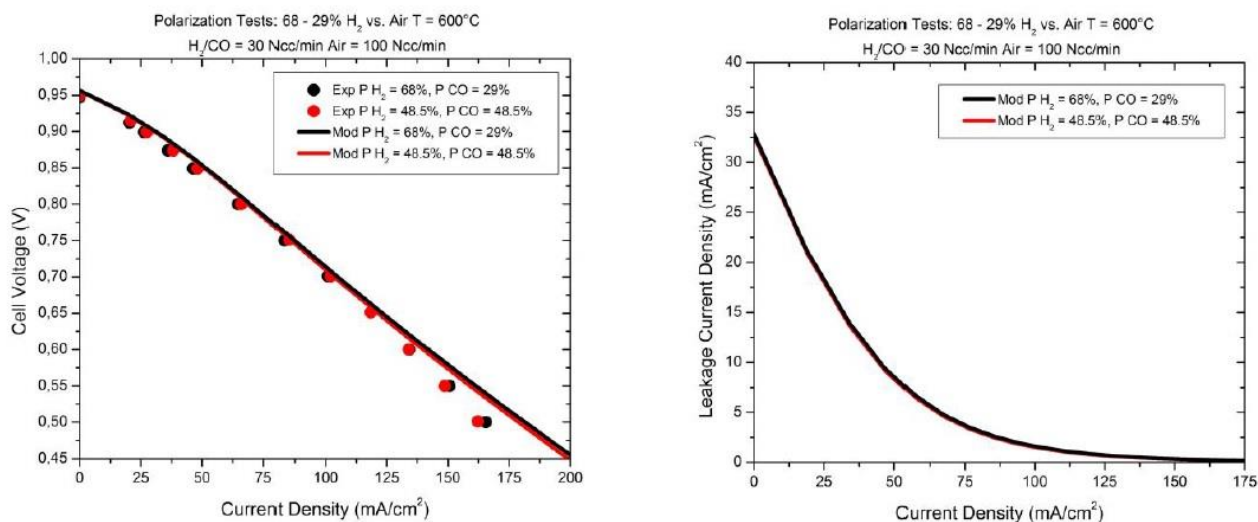


Figura 5.20 Polarizzazioni vs modello syngas T = 600°C

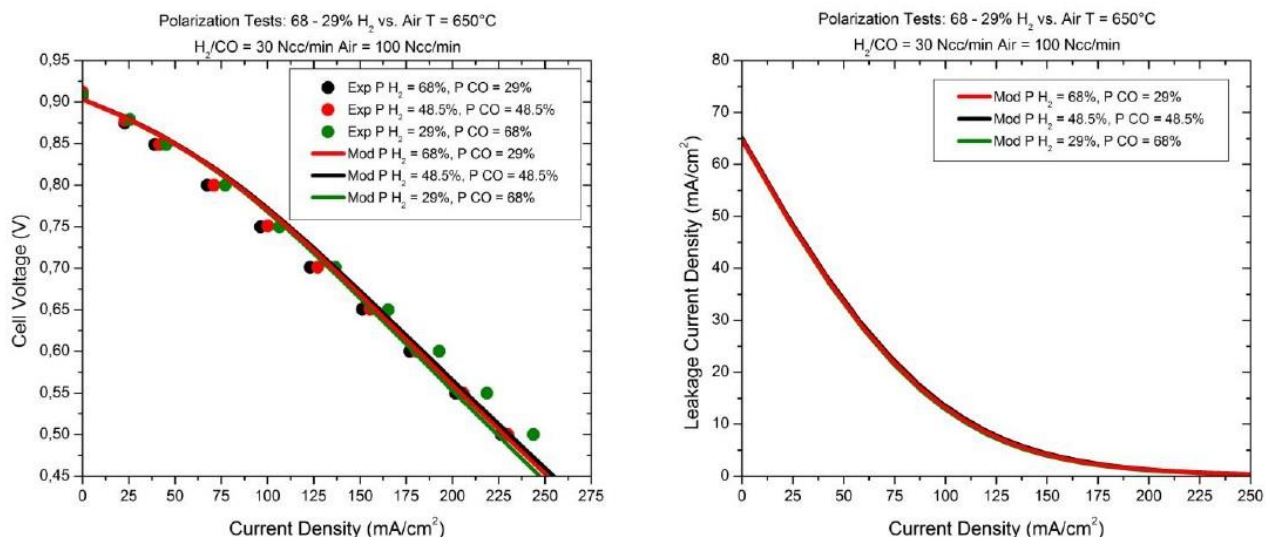
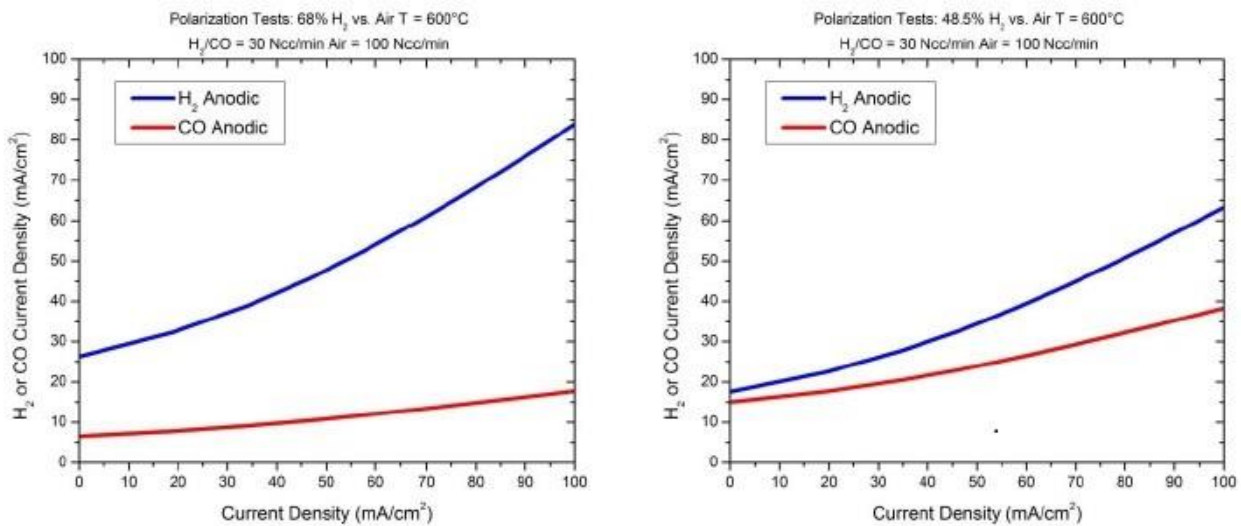


Figura 5.21 Polarizzazioni vs modello syngas T = 650°C

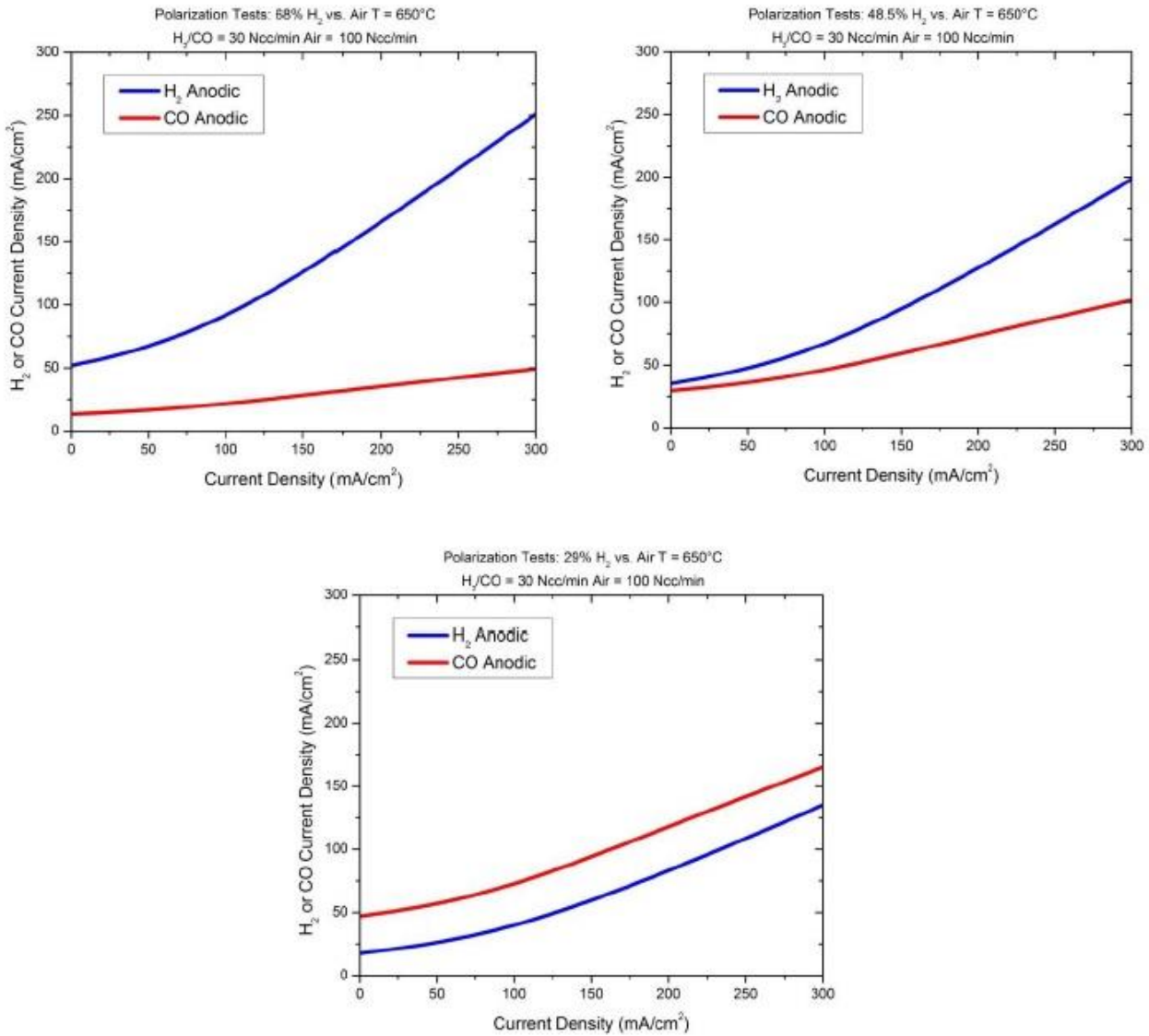
Analizzando le curve riportate in Figura 5.20 e 5.21 si può notare che il modello è in grado di simulare l'effetto di compensazione che caratterizza le curve di polarizzazione sperimentali al variare di  $P_{H_2}$  e  $P_{CO}$

in ingresso; tali andamenti si ritrovano anche nelle curve che riportano la corrente di cortocircuito in funzione della densità di corrente totale estratta dalla cella. Le correnti di cortocircuito, nel loro punto massimo, rappresentano circa il 19 ed il 29% della corrente totale ottenuta dalla SOFC, calcolate utilizzando l'equazione (5.6) a 600 e 650°C rispettivamente.

I profili qui descritti provano che sono attive le reazioni di elettro-ossidazione sia dell'idrogeno sia del monossido di carbonio in ingresso all'anodo e questo è testimoniato anche dalle Figure 5.22 e 5.23 seguenti.



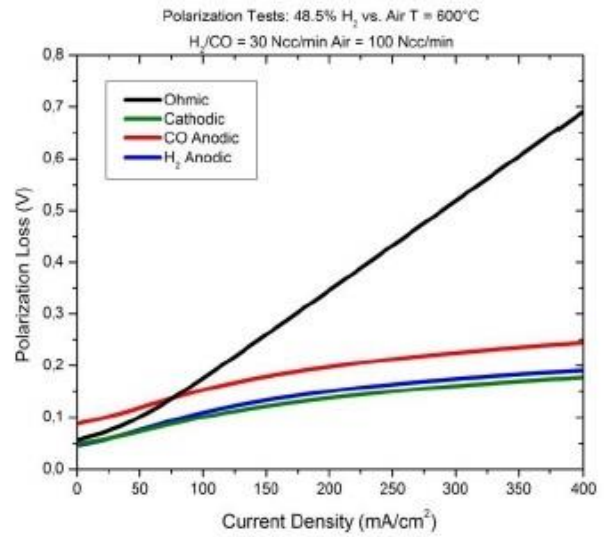
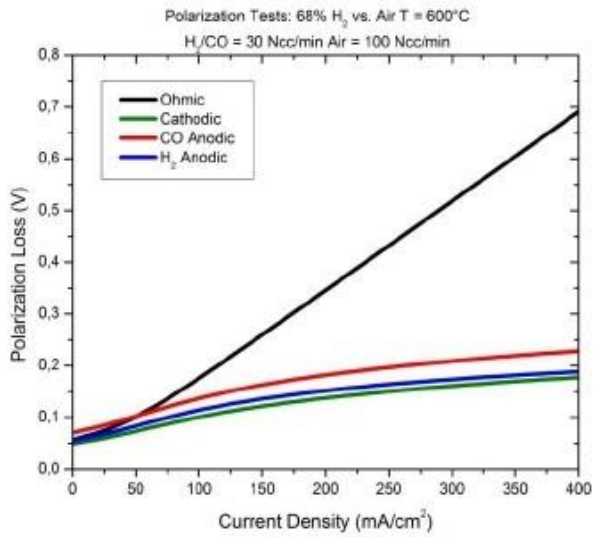
**Figura 5.22 Ripartizione corrente anodica syngas T = 600°C**



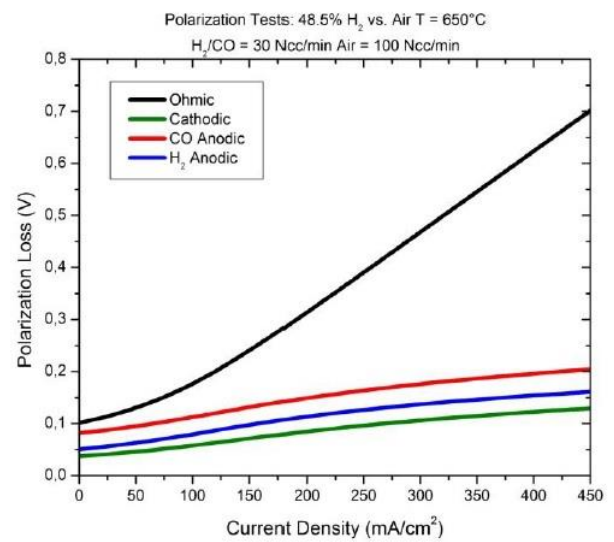
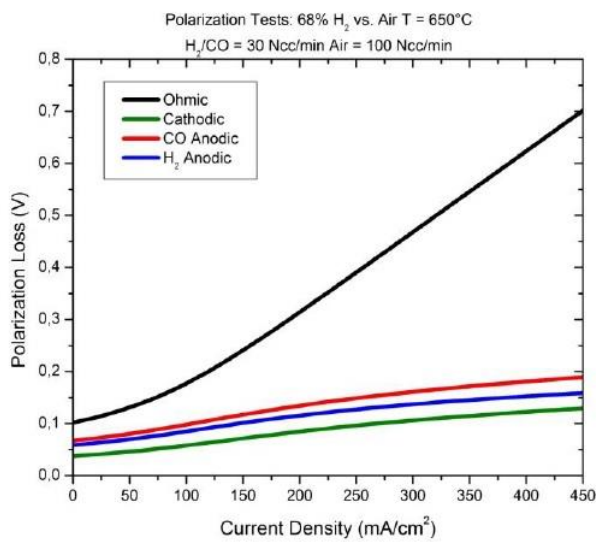
**Figura 5.23 Ripartizione corrente anodica syngas T = 650°C**

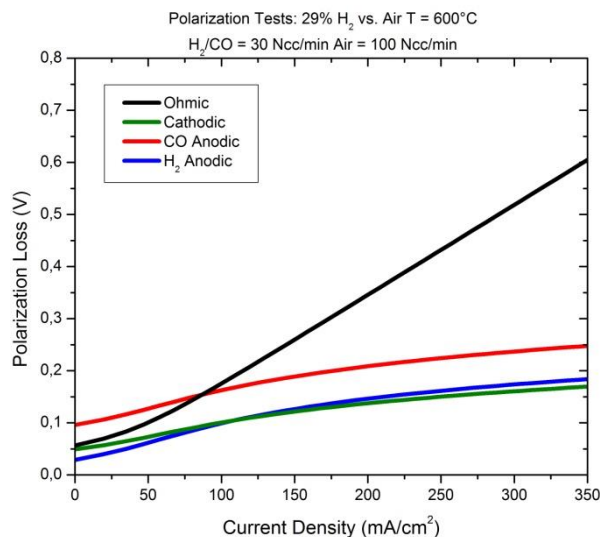
Le figure precedenti mostrano la suddivisione della corrente anodica tra idrogeno e monossido di carbonio in ingresso e permettono di sottolineare l'attività di entrambe le reazioni che si sviluppano all'anodo della SOFC testata; in particolare, è possibile notare che, a parità di pressioni parziali dei reagenti in ingresso (i.e. nelle prove con  $P_{H_2} = 48.5\%$  a 600 e 650°C), la densità di corrente relativa all' $H_2$  è maggiore rispetto a quella ottenuta per il CO. Tale effetto dipende dai potenziali delle due specie reagenti: il potenziale dell'idrogeno è, infatti, maggiore rispetto a quello del monossido di carbonio. Gli andamenti riprodotti nelle figure precedenti permettono di sottolineare che alimentando gas di sintesi, il sistema con elettrolita SDC si comporta da co-ossidatore di entrambe le specie chimiche alimentate all'anodo.

Le Figure 5.24 e 5.25 mostrano le perdite di polarizzazione ottenute dal modello a 600 e 650°C rispettivamente.



**Figura 5.24 Perdite di polarizzazione syngas T = 600°C**



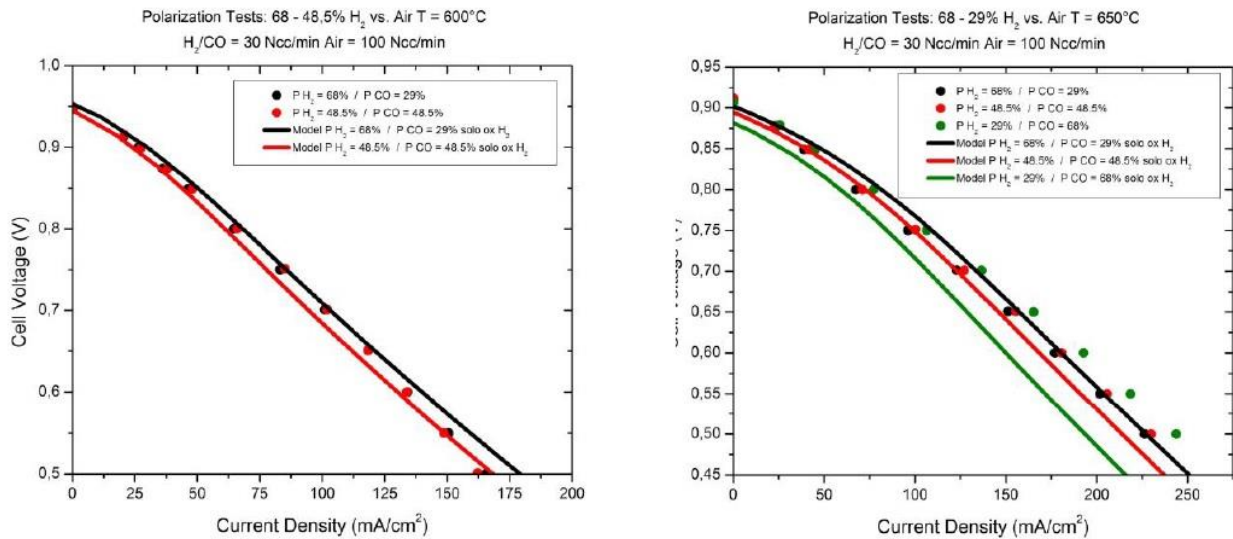


**Figura 5.25 Perdite di polarizzazione syngas T = 650°C**

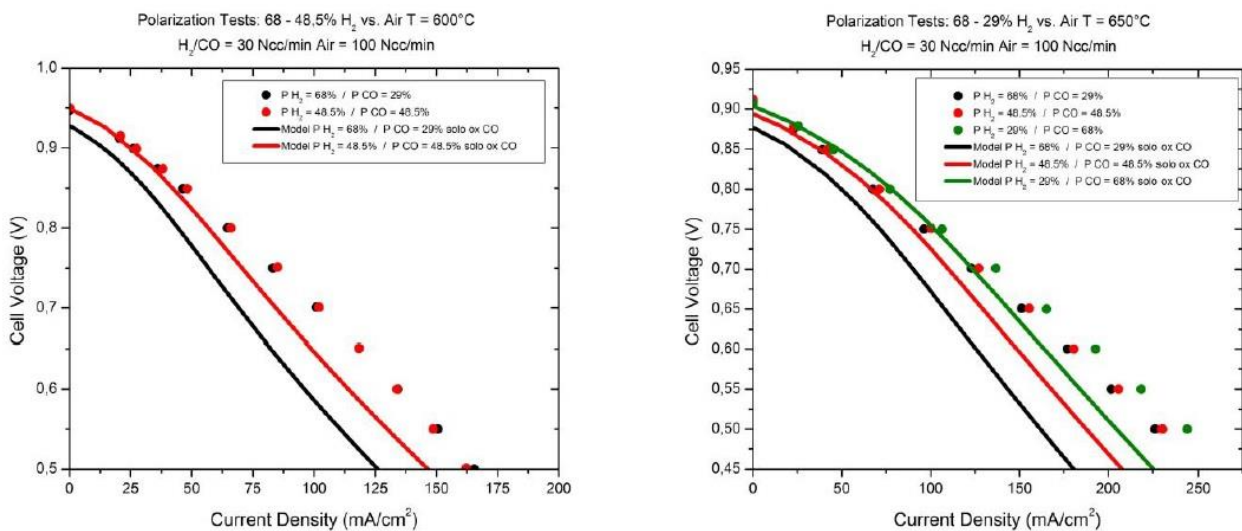
Analizzando le figure si notano le stesse dinamiche già riscontrate in precedenza nell'analisi dei singoli contributi di idrogeno e monossido di carbonio; in particolare, le prestazioni della cella appaiono dominate dalle perdite ohmiche sia a 600 sia a 650°C (coerentemente al fatto che la cella è supportata all'elettrolita), mentre l'attività catodica appare, come sempre, la più bassa e diminuisce all'aumentare della temperatura operativa.

Confrontando, infine, le perdite all'anodo si nota che dominano quelle relative al CO: ad entrambe le temperature, le perdite di attività anodiche relative al monossido di carbonio risultano maggiori rispetto a quelle ottenute per l'idrogeno.

Un'ulteriore prova a conferma dell'ipotesi relativa alla coesistenza delle reazioni di ossidazione di H<sub>2</sub> e CO, è fornita dalle Figure 5.26 e 5.27 seguenti, nelle quali sono state simulate le curve di polarizzazione sperimentali, misurate alimentando gas di sintesi al variare della temperatura, considerando prima solo la reazione di elettro-ossidazione anodica di idrogeno (Figura 5.26) e, successivamente (Figura 5.27), quella relativa al monossido di carbonio.



**Figura 5.26 Polarizzazioni syngas simulate considerando solo l'elettro-ossidazione di H<sub>2</sub>  
T = 600-650°C**



**Figura 5.27 Polarizzazioni syngas simulate considerando solo l'elettro-ossidazione di CO  
T = 600-650°C**

Le curve di polarizzazione così simulate non descrivono accuratamente i dati sperimentali, in particolare quelle di Figura 5.28, ottenute considerando la sola reazione anodica relativa all'ossidazione di CO.

Tale analisi suggerisce nuovamente ciò che era già stato anticipato durante la descrizione dei dati sperimentali: alimentando gas di sintesi, il sistema appare in grado di ossidare contemporaneamente entrambe le specie reagenti. La copresenza dell'ossidazione di H<sub>2</sub> e CO in parallelo è necessaria per descrivere al meglio le curve e i valori di OCV. Tale conclusione è rafforzata dal confronto appena mostrato; le simulazioni di Figura 5.26 e 5.27 approssimano con minor precisione gli andamenti sperimentali, in quanto non è presente l'effetto di compensazione riscontrato sia in laboratorio sia nelle polarizzazioni simulate e riportate in Figura 5.20 e 5.21.



In conclusione, l'analisi condotta ha permesso di stimare i parametri ottimali relativi all'elettrolita SDC ed alle cinetiche delle reazioni che avvengono all'anodo ed al catodo della cella; la bontà di tale approccio e l'accuratezza con la quale sono stati ottenuti tali valori, ha permesso di ottenere delle buone simulazioni dei dati sperimentali ottenuti dall'attività di laboratorio e la convalida del modello con la co-ossidazione in parallelo.

# Capitolo 6

## 6. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha riguardato la stesura e la convalida di un modello numerico che simula il funzionamento di una fuel cell a ossidi solidi (SOFC) di ambito di laboratorio. Il modello è dinamico, monodimensionale, isoterma ed eterogeneo e permette di descrivere sia la curva di polarizzazione sia la curva di impedenza al variare della temperatura e della composizione del combustibile alimentato. Le specie considerate sono l'idrogeno, il monossido di carbonio, puri o in miscela con azoto o anidride carbonica o in miscele di syngas.

La descrizione dei processi che avvengono all'interno degli elettrodi porosi ha richiesto l'adozione di un modello in grado di tener conto di fenomeni di diffusione con reazione. Il fenomeno diffusivo è stato descritto attraverso il modello Dusty Gas, nel quale è stato introdotto il contributo dei flussi viscosi. Per descrivere la fluidodinamica dell'ambiente esterno agli elettrodi, è stato utilizzato un modello CSTR. È stata anche introdotta la possibilità di simulare che la reazione di elettro-ossidazione del CO avvenga in maniera contemporanea e concomitante all'ossidazione di H<sub>2</sub>, ovvero secondo un processo di co-ossidazione.

Completata la stesura del codice numerico, è stata condotta una verifica sulla base di dati sperimentali di riferimento in letteratura. Sono stati scelti i dati ottenuti da Virkar et al. [X] su celle a bottone tradizionali di tipo Ni/YSZ/LSC ben caratterizzate dal punto di vista morfologico. Nel caso del sistema alimentato con la miscela H<sub>2</sub>/CO non si riscontra una significativa variazione delle simulazioni degli esperimenti quando la via ossidativa del CO viene introdotta parallelamente alla via ossidativa di H<sub>2</sub>, che è sufficiente a caratterizzare correttamente la reattività. Questo risultato è legato al ruolo dominante della reazione di WGS, la cui presenza è essenziale per convertire il CO, molecola a velocità di diffusione minore, in idrogeno, molecola a velocità di diffusione più elevata. Aggiungere una via ossidativa che coinvolge il CO consente di aumentare localmente e in maniera contenuta il potenziale di cella, ma non consente di estendere il campo operativo verso valori superiori di correnti massime. Al contrario, le simulazioni degli esperimenti con miscele H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> hanno mostrato che aggiungere la via ossidativa del CO a fianco di quella di H<sub>2</sub> consente un'estensione del campo operativo, limitatamente da quanto consentito dall'intervento delle limitazioni diffusive e dall'equilibrio della reazione di RWGS.

Il modello è stato successivamente ampliato per l'analisi di dati sperimentali ottenuti nei laboratori del gruppo LCCP su una cella di tipo IT-SOFC (Intermediate Temperature SOFC) alimentata con syngas. La cella è di tipo elettrolita-supportato ed è composta da un elettrolita a base di Ceria dopata con Samaria (SDC), un anodo formato da una matrice porosa di SDC, impregnata con Cu (10% w/w), Pd (1% w/w) e CZ80 (20% w/w, CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> 80:20). L'utilizzo di questi materiali è caratterizzato dalla presenza di correnti di cortocircuito interne all'elettrolita, che abbassano il potenziale a cella aperta e che sono legate al processo ossidoriduttivo della Ceria. Per analizzare i dati, il modello è stato esteso alla descrizione delle correnti di cortocircuito e al calcolo del potenziale a cella aperta in presenza di comportamenti di tipo non-nernstiano. Una volta esteso il modello, sono stati analizzati dati sperimentali di polarizzazione e impedenza (EIS) non solo in presenza di syngas a diversi rapporti H<sub>2</sub>/CO, ma anche in presenza di miscele H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO/CO<sub>2</sub>, al variare del rapporto relativo fra i reagenti e al variare della temperatura. Questo approccio ha permesso di incorporare il processo di combustione del syngas nei singoli sottosistemi che lo compongono (ossidazione di H<sub>2</sub> e ossidazione di CO) per poterli analizzare individualmente. In questo modo, è stato possibile derivare in maniera indipendente le equazioni cinetiche di ciascuna reazione per poi simulare su base totalmente predittiva i dati ottenuti con syngas.

L'analisi numerica dei dati ha quindi consentito di derivare equazioni cinetiche di tipo power-law per le reazioni di elettro-ossidazione di  $H_2$ , di elettro-ossidazione di CO e per la reazione di riduzione di  $O_2$ . Sono stati stimati i parametri in esse contenuti, quali fattori pre-esponenziali, energie di attivazione e ordini di reazione. Una volta note le cinetiche dei singoli sottosistemi, sono stati simulati i dati ottenuti con il syngas: la copresenza dell'ossidazione di  $H_2$  e CO in parallelo si è rivelata indispensabile per descrivere al meglio le curve di polarizzazione, rivelando quindi un aspetto di grande originalità, quale quello dell'attivazione della reazione di co-ossidazione. Da un lato, questo risultato ha convalidato sia il modello che descrive la cella con elettrolita conduttivo di elettroni, sia il modello che prevede la contemporanea ossidazione di  $H_2$  e CO. Dall'altro lato, questo risultato ha evidenziato l'importanza di condurre studi cinetici sui materiali di ambito SOFC: è infatti emerso che la possibilità di ossidare contemporaneamente i due combustibili è una caratteristica propria dei materiali basati sulla Ceria, che non è osservata su celle tradizionali basate su Nichel e YSZ.

In conclusione, il presente lavoro di tesi ha prodotto un modello per l'analisi di risultati sperimentali ottenuti su celle SOFC a bottone all'interno di reattori di laboratorio. Il modello richiede un numero contenuto di parametri e costituisce uno strumento rigoroso e flessibile per la ricerca di materiali per lo sviluppo di celle in grado di operare con gas di sintesi.



## **Nomenclatura**

$a_S$  = area attiva catalizzatore [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]

$a_i$  = coefficiente di attività del componente  $i$ -esimo [-]

$A_{Anodo}, A_{Catodo}$  = area anodo, area catodo [cm<sup>2</sup>]

$B$  = coefficiente di permeabilità [m<sup>2</sup>]

$C_i$  = concentrazione specie  $i$ -esima [mol/m<sup>3</sup>]

$C_{tot}$  = concentrazione totale [mol/m<sup>3</sup>]

$d_{Part}$  = diametro medio particelle [μm]

$D_{i,j}^{Mol}$  = diffusione molecolare binaria [cm<sup>2</sup>/s]

$D_{i,j}^{Mol,Eff}$  = diffusione molecolare binaria efficace [cm<sup>2</sup>/s]

$D_{i,j}^{Knu}$  = diffusione alla Knudsen [cm<sup>2</sup>/s]

$D_{i,j}^{Knu,Eff}$  = diffusione efficace alla Knudsen [cm<sup>2</sup>/s]

$E$  = potenziale [V]

$E_0$  = potenziale standard della reazione [V]

$E_{Nernst}$  = potenziale di Nernst [V]

$E_{Att}$  = energia attivazione [J/mol]

$E_{Att}^{WGS}$  = energia di attivazione della reazione di Water Gas Shift [kJ/mol]

$F_i$  = portata molare specie  $i$ -esima [mol/s]

$F_{tot}$  = portata molare totale della corrente [mol/s]

$F$  = costante di Faraday [96485 C/mol]

$F_c$  = fattore di forma della specie [-]

$\Delta G_{OR}$  = energia libera standard di reazione [J/mol]

$\Delta H_R$  = entalpia di reazione [J/mol]

$$k_P^{WGS} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{H_2O} P_{CO}}$$

$K_{Eq}^{WGS}$  =  $K$  di equilibrio reazione di water gas shift [-]

$J_i$  = flusso molare specie  $i$ -esima [mol/m<sup>2</sup>/s]

$i$  = densità di corrente [mA/cm<sup>2</sup>]

$i_0$  = densità di corrente di scambio [mA/cm<sup>2</sup>]

$i_e$  = densità di corrente di cortocircuito interna [mA/cm<sup>2</sup>]

$i_{Leak}$  = densità di corrente associata al leakage [mA/cm<sup>2</sup>]

$L_{el}$  = lunghezza elettrolita [m]

$M_{mi}$  = massa molecolare specie  $i$ -esima [g/mol]

$n_{el}$  = numero elettroni

$P$  = pressione [atm]

$P_i^W$  = pressione parziale specie  $i$  all'interfaccia elettrodo/elettrolita [atm]

$P_i^B$  = pressione parziale specie  $i$ -esima all'interfaccia elettrodo/gas [atm]

$R_p$  = raggio medio poro [ $\mu\text{m}$ ]

$r_{WGS}$  = velocità della reazione di Water Gas Shift [mol/m<sup>2</sup>/s]

$R$  = costante universale dei gas [8.314 J/mol/K]

$R_{cella}$  = resistenza elettrica cella [ $\Omega$ ]

$\hat{R}_{el}$  = resistività dell'elettrolita [ $\Omega/\text{m}^2$ ]

$S_{cella}$  = sezione trasversale della cella [m<sup>2</sup>]

$\Delta S_R$  = entropia di reazione [ J/mol/K]

$T_r$  = temperatura di riferimento [K]

$T$  = temperatura [K]

$u_i$  = velocità della specie  $i$ -esima [m/s]

$U_f$  = fattore di utilizzo del combustibile [-]

$v_i$  = velocità media massiva specie  $i$ -esima [m/s]

$vol_i$  = volume di diffusione della specie  $i$ -esima [m<sup>3</sup>/mol]

$V_c$  = volume critico [m<sup>3</sup>/mol]

$x_i$  = frazione molare specie  $i$ -esima [-]

$z$  = coordinata assiale del reattore [m]

### **Lettere Greche**

$\alpha_{an}, \alpha_{ca}$  = coefficienti di trasferimento di carica anodico e catodico

$\varepsilon$  = porosità [-]

$\eta_{act}$  = polarizzazione di attivazione [V]

$\eta_{conc}$  = polarizzazione di concentrazione [V]

$\eta_{ohm}$  = polarizzazione ohmica [V]

$\eta_{FC}$  = rendimento fuel cell [-]

$\eta_{CARNOT}$  = rendimento di Carnot [-]

$\eta_{Leakage}$  = perdita di leakage [V]

$\eta_{Leakage}^0$  = differenza tra il potenziale di Nernst atteso e l'OCV [V]

$\tilde{\mu}_i$  = potenziale chimico molare specie  $i$ -esima [ J/mol]

$\mu_i$  = viscosità dinamica della specie  $i$ -esima [Pa·s]

$\nu_i$  = coefficiente stechiometrico del componente  $i$ -esimo [-]

$\tau$  = tortuosità [-]

$\sigma_{ion}^0$  = fattore pre-esponenziale della conducibilità ionica [S/m·K]

$\sigma_{ion}$  = conducibilità ionica [S/m]

$\Omega_v$  = integrale di collisione [-]

## Bibliografia

- [1.1] Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells, Steven McIntosh and Raymond J. Gorte  
Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania, 2003
- [1.2] High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Subash C. Singhal, Kevin Kendall*, Elsevier (2002)
- [1.3] Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels, J. Hanna, W.Y. Lee, Y. Shi, A.F. Ghoniem, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 40, 2014, 74-111
- [2.1] Perry's Chemical Engineers Handbook, *Don W. Green, James O. Maloney*, McGraw-Hill, 1999
- [2.2] H. Iwai, Y. Yamamoto, M. Saito, H. Yoshida. Numerical simulation of intermediate-temperature direct-internal-reforming planar solid oxide fuel cell. Energy, Volume 36, (2011) 2225-2234
- [2.3] S. Shen, Y. Yang, L. Guo, H. Liu. A polarization model for a solid oxide fuel cell with a mixed ionic and electronic conductor as electrolyte. Journal of Power Sources 256 (2014) 43-51
- [2.4] R.T. Leah, N.P. Brandon, P. Aguiar. Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600°C. Journal of Power sources 145 (2005) 336–352
- [2.5] Huayang Zhu, Robert J. Kee. Modeling Electrochemical Impedance Spectra in SOFC Button Cells with Internal Methane Reforming. Journal of The Electrochemical Society, 153 (9) A1765 - A1772 (2006)
- [3.1] Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid-Oxide Fuel Cells, *Huayang Zhu, Robert J. Kee, Vinod Janardhan, Olaf Deutschmann, David G. Goodwin*, Journal of the Electrochemical Society, 152 (12) A2427-A2440 (2005)
- [3.2] A 0-Dimensional Stationary Model for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells, André Leonide, Simon Hansmann, Ellen Ivers-Tiffée, ECS Trans. (2010), 341-346
- [3.3] Fuel Composition and Diluent Effect on Gas Transport and Performance of Anode-Supported SOFCs, *Yi Jang, Anil Virkar*, Journal of the Electrochemical Society, 150 (7) A942-A951 (2003)
- [3.4] MODELLAZIONE MATEMATICA DI SOFC PER UTILIZZO CON H<sub>2</sub>, CO E CH<sub>4</sub>, I. Pedrazzini, Tesi di laurea magistrale, AA 2012-2013
- [3.5] Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift', *Jianguo Xu, Gilbert F. Froment*, AIChE Journal, 35 (1989) 88-103
- [3.6] Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels, J. Hanna, W.Y. Lee, Y. Shi, A.F. Ghoniem, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 40, 2014, 74-111
- [4.1] S. Shen, Y. Yang, L. Guo, H. Liu. A polarization model for a solid oxide fuel cell with a mixed ionic and electronic conductor as electrolyte. Journal of Power Sources 256, (2014) 43-51



[4.2] D. Perez-Coll, A. Aguadero, P. Nunez, J.R. Frade. Mixed transport properties of  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  system under fuel cell operating conditions. *International Journal of Hydrogen Energy* (2010) 11448-11455

[5.1] H. Zhu, A. Kromp, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, O. Deutschmann, R. J. Kee. A Model-Based Interpretation of the Influence of Anode Surface Chemistry on Solid Oxide Fuel Cell Electrochemical Impedance Spectra. *Journal of The Electrochemical Society*. 159 (7) F255 - F266 (2012)