

POLITECNICO DI MILANO

**Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali
Dipartimento di Energia
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica**



Analisi sperimentale e di modello di IT-SOFC per applicazioni con gas di sintesi e biogas

Relatore: Prof. Alessandro DONAZZI

Correlatore: Prof. Gianpiero GROPPI

Tesi di Laurea Magistrale di:

Francesco DELL'ORTO Matricola: 801241

Erik LAZZARONI Matricola: 801365

Anno Accademico 2014 - 2015

Indice

Pag.

1.	Introduzione	1
1.1.	Fuel cell: caratteristiche generali	2
1.2.	Celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC)	3
1.2.1.	Utilizzo di SOFC in presenza di idrocarburi	6
1.3.	Elettroliti a base di ceria	14
2.	Apparecchiature / set-up	19
2.1.	Descrizione dell'impianto	19
2.1.1.	Sezione di alimentazione	19
2.1.1.1.	Regolatori di portata	21
2.1.1.2.	Calibrazione MFC	22
2.1.1.3.	Saturatore	23
2.1.2.	Sezione di reazione	24
2.1.2.1.	Sistema Probostat™ A6	24
2.1.2.2.	Forno elettrico tubolare Lenton LTF 12/50/300	29
2.1.3.	Sezione di analisi	29
2.1.3.1.	AMEL 7050 potenziostato/galvanostato	30
2.1.3.2.	Conessioni elettriche	30
2.1.3.3.	Galvanostato	31
2.1.3.4.	Potenziostato	31
2.1.3.5.	Calibrazione dello strumento	32
2.2.	Procedure sperimentali	33
2.2.1.	La cella	34
2.2.1.1.	Procedura di preparazione	35
2.2.2.	Calcinazione	35
2.2.3.	I collettori di corrente	35

2.2.4. Sigillante	36
2.3. Tipologia delle prove effettuate	37
3. Descrizione dei modelli matematici utilizzati	39
3.1. Curva di Polarizzazione	39
3.2. Modello di diffusione con reazione	43
3.3. Modello della SOFC	47
3.4. Modello della SOFC alimentata con gas di sintesi	50
3.5. Modello della SOFC con elettrolita a base di ceria (SDC)	55
3.6. Cinetica dei processi catalitici	58
3.7. Curva di impedenza	59
3.8. Cinetica dei processi elettrocatalitici	63
3.9. Procedura di risoluzione numerica	64
4. Descrizione dei dati sperimentali	69
4.1. Descrizione geometrica della cella	71
4.1.1 Riduzione dell'anodo	72
4.2. Sistema reagente $H_2/N_2/H_2O$	74
4.2.1. Confronto OCV vs potenziale di Nernst	74
4.2.2. Curve di polarizzazione	77
4.2.3. Curve di impedenza	80
4.2.4. Effetto della temperatura	85
4.3. Sistema reagente $CO/CO_2/H_2O$	87
4.3.1. Confronto OCV vs potenziale di Nernst	87
4.3.2. Curve di polarizzazione	88
4.3.3. Curve di impedenza	89
4.3.4. Effetto della temperatura	90
4.3.5. Confronto H_2 vs CO a pari condizioni operative	91
4.4. Sistema reagente $H_2/CO/H_2O$	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
4.4.4. Effetto della temperatura	98
4.5. Sistema reagente CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O	100
4.6. Sistema reagente CH ₄ /CO ₂ /H ₂ /CO/H ₂ O	102
4.6.1. Curve di polarizzazione	103
4.6.2. Curve di impedenza	104
4.7. Effetto dell'ossigeno catodico	105
4.7.1. Confronto OCV vs potenziale di Nernst	105
4.7.2. Curve di polarizzazione	106
4.7.3. Curve di impedenza	107
4.8. Effetto dell'ageing	108
5. Confronto tra dati sperimentali e modello	110
5.1. Schema di funzionamento della cella	111
5.2. Confronto per il sistema reagente H ₂ /N ₂ /H ₂ O	112
5.2.1. Confronto con le curve di impedenza	113
5.2.2. Simulazioni al variare dell'ossigeno catodico	119
5.2.3. Confronto con le curve di polarizzazione	120
5.3. Confronto per il sistema reagente CO/CO ₂ /H ₂ O	127
5.3.1. Confronto con le curve di impedenza	127
5.2.1. Confronto con le curve di polarizzazione	130
5.3. Confronto per il sistema reagente H ₂ /CO/H ₂ O	135
5.3.1. Confronto con le curve di polarizzazione	135
Conclusioni	141

Indice figure

Pag.

Figura 1.1: Principio di funzionamento di una fuel cell [1.1]	2
Figura 1.2: Tipiche configurazioni geometriche delle SOFC: tubolare (A) e planare (B)	4
Figura 1.3: Sezione di una cella SOFC supportata all'anodo (microscopio elettronico a scansione) [1.2]	5
Figura 1.4: Rappresentazione della TPB al catodo [1.1]	6
Figura 1.5: Variazione del potenziale di Nernst in funzione di temperatura e pressione per le reazioni di ossidazione di CH ₄ , H ₂ e CO	9
Figura 1.6: Potenziale di Nernst, in funzione della conversione, per l'ossidazione di H ₂ , CO e CH ₄ . T = 700°C, P = 1 atm, eccesso di aria al catodo pari al 50% rispetto allo stechiometrico, combustibile alimentato puro	10
Figura 1.7: Potenziale standard della reazione ed efficienza teorica della cella in funzione della temperatura per le reazioni di ossidazione di CH ₄ , H ₂ e CO [1.2]	11
Figura 1.8: Rendimento globale in funzione della potenza prodotta: confronto tra i rendimenti globali della fuel cell alimentata ad H ₂ e quelli della macchine termiche tradizionali	12
Figura 1.9: Performance di SOFC alimentate con gas di sintesi a) Ni-YSZ b) YSZ [1.3]	14
Figura 1.10: Formazione di soot al variare di Cu [1.1]	15
Figura 1.11: Dipendenza della conducibilità elettrica dalla concentrazione di Sm al variare di T	16
Figura 1.12: Conducibilità in funzione del raggio ionico del dopante	16
Figura 1.13: Conduttività elettrica totale in funzione della pressione parziale di O ₂	17
Figura 2.1: Visione integrale dell'impianto	19
Figura 2.2: Sezione di alimentazione dell'impianto	20
Figura 2.3: Regolatore di portata	21
Figura 2.4: Interfaccia di controllo e regolazione	22
Figura 2.5: Retta di calibrazione del MFC per il metano	22
Figura 2.6: Saturatore	23

Figura 2.7: Sistema Probostat™ A6	24
Figura 2.8: Base esagonale: lato destro (A); lato sinistro (B)	25
Figura 2.9: Schema del blocco circolare	26
Figura 2.10: Parte interna di un Probostat™ A6	26
Figura 2.11: Probostat™ A6 montato e pronto per l'attività sperimentale	27
Figura 2.12: Sezione di reazione: tubo di allumina con sistema di molle e support disk	28
Figura 2.13: Forno Lenton	29
Figura 2.14: Potenziostrato/galvanostato e unità FRA	30
Figura 2.15: Schema di un galvanostato	31
Figura 2.16: Schema di un potenziostato	32
Figura 2.17: Esempio di spettro Zedscope	33
Figura 2.18: Perdita	34
Figura 2.19: Crepe e foro centrale	34
Figura 2.20: Dettaglio delle crepe	34
Figura 2.21: Un collettore di corrente: lato anodico (A) e lato catodico (B)	36
Figura 2.22: Collettore di corrente con fili collettori applicati	36
Figura 2.23: Cella montata sul Probostat™ A6 e inserita nell'impianto	37
Figura 3.1: Curva di polarizzazione generica	39
Figura 3.2: Schema del modello Dusty Gas	46
Figura 3.3: a) Reattore sperimentale; b) Reattore modellato	48
Figura 3.4: Circuito equivalente di una SOFC alimentata con syngas [3.4]	51
Figura 3.5: Schema del trasporto di carica in una SOFC con elettrolita SDC [3.5]	55
Figura 3.6: Modello ibrido per una SOFC [3.7]	62
Figura 3.7: Circuito equivalente per una SOFC	62
Figura 3.8: Diagramma di Nyquist	63
Figura 3.9: Diagramma di flusso per una SOFC alimentata con syngas	67
Figura 4.1: Misura area effettiva catodica	71
Figura 4.2: Procedura di riduzione	74
Figura 4.3: Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela H ₂ /N ₂	75
Figura 4.4: OCV al variare di H ₂ alimentato [4.1]	76
Figura 4.5: Curve di polarizzazione al variare dello spessore di elettrolita [4.2]	77

Figura 4.6: Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela H ₂ /N ₂	78
Figura 4.7: Potenza elettrica con H ₂ a 600-650°C	79
Figura 4.8: Diagramma di Nyquist	80
Figura 4.9: EIS H ₂ /N ₂ 600-650°C	81
Figura 4.10: Variazione R _{ohm} vs P _{H2} anodico	82
Figura 4.11: EIS H ₂ /N ₂ 600-650°C scalate a 0	84
Figura 4.12: EIS effetto della temperatura P _{H2} = 97%	85
Figura 4.13: Polarizzazione effetto della temperatura P _{H2} = 97%	86
Figura 4.14: Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela CO/CO ₂	87
Figura 4.15: Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela CO/CO ₂	88
Figura 4.16: EIS CO/CO ₂ 600-650°C	89
Figura 4.17: EIS effetto della temperatura P _{CO} = 97%	90
Figura 4.18: Polarizzazione effetto della temperatura P _{CO} = 97%	91
Figura 4.19: Polarizzazione H ₂ vs CO T = 600°C	92
Figura 4.20: EIS H ₂ vs CO T = 600°C	93
Figura 4.21: Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela H ₂ /CO	94
Figura 4.22: Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela H ₂ /CO	95
Figura 4.23: EIS H ₂ /CO 600-650°C	96
Figura 4.24: EIS H ₂ /CO 600-650°C scalate a 0	97
Figura 4.25: EIS effetto della temperatura P _{H2} = 68% P _{CO} = 29%	98
Figura 4.26: Polarizzazione effetto della temperatura P _{H2} = 68% P _{CO} = 29%	99
Figura 4.27: Dinamiche OCV in presenza di biogas	100
Figura 4.28: EIS biogas 600-650-700°C	101
Figura 4.29: Dinamiche OCV con syngas	102
Figura 4.30: Polarizzazione con syngas a diverse T	103
Figura 4.31: EIS con syngas a diverse T	104
Figura 4.32: Confronto OCV con potenziale di Nernst O ₂ catodico	105
Figura 4.33: Curve di polarizzazione a 600 e 650°C O ₂ catodico	106
Figura 4.34: EIS O ₂ catodico 600-650°C	107
Figura 4.35: EIS O ₂ catodico 600-650°C da 0	107
Figura 4.36: EIS effetto ageing T = 600°C P _{H2} = 97%	108

Figura 4.37: Polarizzazione effetto ageing T = 600°C PH ₂ = 97%	109
Figura 5.1: Approccio utilizzato per le simulazioni	110
Figura 5.2: Schema di funzionamento della cella [5.1]	111
Figura 5.3: EIS vs modello mix H ₂ /N ₂ T = 600-650°C	114
Figura 5.4: Modello ibrido per una SOFC [5.3]	116
Figura 5.5: Resistenze di polarizzazione mix H ₂ /N ₂	116
Figura 5.6: Analisi di sensitività rispetto al parametro di capacità anodica	117
Figura 5.7: Analisi di sensitività rispetto al parametro di capacità catodica	118
Figura 5.8: Profilo impedenza del gas mix H ₂ /N ₂ T = 600-650°C	118
Figura 5.9: Resistenze di polarizzazione O ₂ catodico	119
Figura 5.10: Polarizzazioni vs modello mix H ₂ /N ₂ T = 600°C	120
Figura 5.11: Polarizzazioni al variare dello spessore dell'elettrolita	121
Figura 5.12: Polarizzazioni vs modello mix H ₂ /N ₂ T = 650°C	122
Figura 5.13: Analisi di sensitività H ₂	123
Figura 5.14: Perdite di polarizzazione mix H ₂ /N ₂ T = 600°C	125
Figura 5.15: Perdite di polarizzazione mix H ₂ /N ₂ T = 650°C	126
Figura 5.16: EIS vs modello mix CO/CO ₂ T = 600-650°C	127
Figura 5.17: Resistenze di polarizzazione mix CO/CO ₂	129
Figura 5.18: Profilo impedenza del gas mix CO/CO ₂ T = 600-650°C	129
Figura 5.19: Polarizzazioni vs modello mix CO/CO ₂ T = 600°C	130
Figura 5.20: Polarizzazioni vs modello mix CO/CO ₂ T = 650°C	131
Figura 5.21: Analisi di sensitività CO	132
Figura 5.22: Perdite di polarizzazione mix CO/CO ₂ T = 600°C	134
Figura 5.23: Perdite di polarizzazione mix CO/CO ₂ T = 650°C	134
Figura 5.24: Polarizzazioni vs modello syngas T = 600°C	135
Figura 5.25: Polarizzazioni vs modello syngas T = 650°C	136
Figura 5.26: Ripartizione corrente anodica syngas T = 600°C	137
Figura 5.27: Ripartizione corrente anodica syngas T = 650°C	137
Figura 5.28: Perdite di polarizzazione syngas T = 600°C	138
Figura 5.29: Perdite di polarizzazione syngas T = 650°C	139
Figura 5.30: Polarizzazioni syngas simulate considerando solo l'elettro-ossidazione	

di H₂ T = 600-650°C

140

Figura 5.31: Polarizzazioni syngas simulate considerando solo l'elettro-ossidazione

di CO T = 600-650°C

140

Indice tabelle

Pag.

Tabella 1.1: Principali caratteristiche delle diverse tipologie di celle a combustibile	3
Tabella 1.2: Potenziale standard per le reazioni di ossidazione di H ₂ , CO e CH ₄ a 900°C e 1 atm	8
Tabella 1.3: Conduttività elettrica per sistemi dopati con ceria	17
Tabella 3.1: Volumi molari di diffusione	44
Tabella 4.1: Elenco prove sperimentali	70
Tabella 4.2: Parametri geometrici della cella	71
Tabella 4.3: Area e diametro effettivi misurati	71
Tabella 4.4: Procedura di riduzione anodica	73
Tabella 4.5: Conversione e potenza massima estratta T = 600°C H ₂ /N ₂	78
Tabella 4.6: Conversione e potenza massima estratta T = 650°C H ₂ /N ₂	78
Tabella 4.7: Calcolo conducibilità H ₂ /N ₂ a 600°C	83
Tabella 4.8: Calcolo conducibilità H ₂ /N ₂ a 650°C	83
Tabella 4.9: Conducibilità ed energie di attivazione ioniche sperimentali	83
Tabella 4.10: Analisi di letteratura su conducibilità ed energia di attivazione ioniche dell'elettrolita	83
Tabella 4.11: Conversione e potenza effetto T H ₂ /N ₂	86
Tabella 4.12: Conversione e potenza massima estratta T = 600°C CO/CO ₂	88
Tabella 4.13: Conversione e potenza massima estratta T = 650°C CO/CO ₂	89
Tabella 4.14: Conversione e potenza effetto T CO/CO ₂	91
Tabella 4.15: Conversione e potenza confronto H ₂ /CO T = 600°C	92
Tabella 4.16: Conversione e potenza massima estratta T = 600°C H ₂ /CO	95
Tabella 4.17: Conversione e potenza massima estratta T = 650°C H ₂ /CO	95
Tabella 4.18: Conversione e potenza effetto T H ₂ /CO	98
Tabella 4.19: Conversione e potenza effetto T syngas	103
Tabella 4.20: Conversione e potenza massima estratta T = 600°C O ₂ catodico	106
Tabella 4.21: Conversione e potenza massima estratta T = 650°C O ₂ catodico	106
Tabella 4.22: Conversione e potenza effetto ageing H ₂ /N ₂	109

Tabella 5.1: Parametri cinetici ottimali T = 600-650°C	113
Tabella 5.2: Parametri ottimali elettrolita T = 600-650°C	113
Tabella 5.3: Parametri cinetici mix H ₂ /N ₂	114
Tabella 5.4: Capacità anodica e catodica di modellazione	115
Tabella 5.5: Parametri cinetici mix CO/CO ₂	128

Abstract

Il presente lavoro di tesi ha riguardato lo studio sperimentale e di modello di IT-SOFC (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC a temperatura intermedia) finalizzato all'indagine delle prestazioni dei materiali utilizzati e dei processi cinetici ed alla derivazione delle equazioni che li descrivono. In particolare, sono state studiate celle di tipo Pd-Cu-CZ80/SDC/LSCF supportate all'elettrolita (380 μm elettrolita, 150 μm anodo e 40 μm catodo). Lo studio sperimentale è stato eseguito attraverso l'analisi di curve di polarizzazione e di impedenza al variare della temperatura operativa (da 600°C a 700 °C) e della composizione della miscela reagente alimentata. In particolare, sono state eseguite prove al variare della pressione parziale dei reagenti per le seguenti miscele, tutte alimentate sotto costante umidificazione: H₂/N₂, CO/CO₂, syngas (al variare del rapporto H₂/CO) e biogas.

La cella analizzata è caratterizzata da un elettrolita *MIEC* (*Mixed Ionic-Electronic Conductor*) a base di ceria, che conduce sia ioni sia elettroni; tale caratteristica porta alla presenza di una corrente di cortocircuito che si sviluppa all'interno dell'elettrolita stesso e che è responsabile della scarsa efficienza elettrica delle IT-SOFC testate. L'analisi dei dati sperimentali ha permesso di studiare la reattività della cella in presenza di gas di sintesi e di biogas e di trarre importanti conclusioni relative al funzionamento ed alle prestazioni del sistema, nonché della sua durata e delle possibili cause di disattivazione. In particolare, per poter comprendere ed analizzare il funzionamento della cella in presenza di syngas sono stati utilizzati modelli matematici in grado di simulare le curve di polarizzazione e di impedenza. Il modello utilizzato per simulare le curve di polarizzazione è di tipo isoterma, stazionario e monodimensionale; per l'analisi delle curve di impedenza è stato utilizzato un modello isoterma, dinamico e monodimensionale.

Il confronto tra dati sperimentali e curve simulate ha permesso di stimare importanti parametri cinetici, con i quali sono state definite le espressioni cinetiche globali delle semi-reazioni anodiche.

Abstract

This thesis is based on the experimental and model study of IT-SOFC (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*). The study is focused on:

- the research of the performance of the materials used;
- the kinetic processes and the derivation of their equations.

In particular, Pd-Cu-CZ80/SDC/LSCF electrolyte supported cells (380 μm electrolyte, 150 μm anode e 40 μm cathode) has been studied. The experimental study has been executed through the polarization and impedance curves analysis, under the variation of the operating temperature and of the supplied reagent mixture. Tests have been performed on changing the partial pressure of the

reagents for the following mixtures (supplied with constant humidity): H₂/N₂, CO/CO₂, syngas (changing the ratio H₂/CO) and biogas.

The analyzed cell is characterized by a ceria-based electrolyte *MIEC* (*Mixed Ionic-Electronic Conductor*), which conducts both ions and electrons; this feature originates the presence of a short circuit's current which grows into the electrolyte. It also causes an electricity default of the tested IT-SOFC. Due to the experimental data analysis, it has been possible to study the reaction of the cell under the presence of syngas and biogas and to draw important conclusions concerning the working system and its performance, as well as its duration and the possible deactivation causes. Mathematical models, which are able to simulate polarization and impedance curves, have been used in order to understand and analyze how the cell works under the presence of syngas. The selected model for the simulation of polarization curves is isothermal, static and mono-dimensional; an isothermal, dynamic and mono-dimensional model has been used to simulate impedance curves. Important kinetic parameters have been estimated due the comparison between experimental data and simulated curves. The global kinetic expressions of the anodic semi-reaction have been defined with that parameters.

Capitolo 1

1. Introduzione

Il presente lavoro di tesi è finalizzato allo studio delle funzionalità di *IT-SOFC*, con elettrolita a base di ceria, e, in particolare, si compone di due fasi ugualmente importanti: nella prima è stata svolta un'*analisi* di tipo *sperimentale* sulla cella, nella quale è stato possibile testare in laboratorio le prestazioni della fuel cell al variare sia della temperatura operativa (da 600 a 700°C) sia della miscela reagente alimentata; nella seconda è stata svolta un'attività di *modellazione*, volta alla completa comprensione e caratterizzazione del funzionamento della cella oggetto di studio. In questa seconda parte, è stato possibile simulare le curve di impedenza e di polarizzazione utilizzando un modello isoterma, dinamico e monodimensionale per le EIS ed uno isoterma, stazionario e monodimensionale per le polarizzazioni. Tali modelli matematici sono stati sviluppati a partire da precedenti lavori di tesi, modificando ed aggiungendo quelle parti di codice che hanno permesso di descrivere correttamente il funzionamento della cella analizzata, caratterizzata da un elettrolita *MIEC*, in grado, cioè, di trasferire sia ioni sia elettroni.

Il presente lavoro è strutturato in 5 capitoli:

1. nel primo capitolo viene presentata una descrizione generale delle celle a combustibile e, più nel dettaglio, di quelle che operano a medie temperature;
2. nel secondo si descrivono le apparecchiature di laboratorio utilizzate, le tipologie di analisi sperimentali condotte e le fasi di fissaggio della cella sul reattore;
3. il terzo capitolo riporta la descrizione dettagliata dei modelli matematici utilizzati per simulare le curve di impedenza e di polarizzazione;
4. nel quarto capitolo vengono descritti i dati sperimentali ottenuti durante l'attività di laboratorio e, in particolare, vengono presentate le diverse miscele reagenti e, per ciascuna di esse, vengono descritte le EIS e le polarizzazioni sperimentali realizzate nei 14 giorni effettivi di test;
5. il quinto ed ultimo capitolo riporta il confronto tra dati sperimentali e curve simulate con i modelli matematici presentati nel *Capitolo 3*; tale confronto è di fondamentale importanza perché ha consentito la determinazione dei parametri cinetici e dell'elettrolita ottimali per la corretta descrizione del funzionamento della cella e per la caratterizzazione delle reazioni elettro-chimiche che si sviluppano all'anodo e al catodo della fuel cell.

L'analisi sperimentale e di modello svolta ha permesso, quindi, uno studio completo delle funzionalità di questo tipo di SOFC anche per alimentazioni a base di syngas e biogas, consentendo di sottolineare vantaggi e svantaggi dell'utilizzo di celle a media temperatura per la produzione di energia elettrica a partire da diversi combustibili.

1.1. Fuel cell: caratteristiche generali

La fuel cell, o cella a combustibile, è un dispositivo elettrochimico che converte direttamente in energia elettrica l'energia chimica presente in un combustibile. 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, evitando la fase di 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.

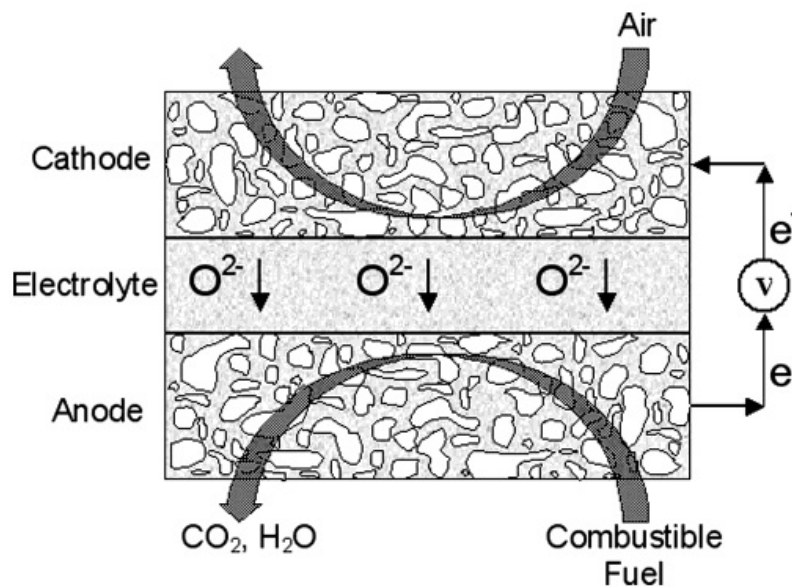


Figura 1.1: Principio di funzionamento di una fuel cell [1.1]

Come mostrato in *Figura 1.1*, ciascun componente 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, 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 la specie combustibile perde elettroni e^- 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 è essenziale per isolare il comparto anodico da quello catodico e per separare 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 ed il catodo e le semireazioni 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 reagente.

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 ed 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 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 (la parte evidenziata fa riferimento alla tipologia di cella analizzata nel presente lavoro di tesi).

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"> Backup power Portable power Distributed generation Transportation Specialty vehicles 	<ul style="list-style-type: none"> Solid electrolyte reduces corrosion & electrolyte management problems Low temperature Quick start-up 	<ul style="list-style-type: none"> Expensive catalysts Sensitive to fuel impurities Low temperature waste heat
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"> Military Space 	<ul style="list-style-type: none"> Cathode reaction faster in alkaline electrolyte, leads to high performance Low cost components 	<ul style="list-style-type: none"> Sensitive to CO₂ in fuel and air Electrolyte management
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"> Distributed generation 	<ul style="list-style-type: none"> Higher temperature enables CHP Increased tolerance to fuel impurities 	<ul style="list-style-type: none"> Pt catalyst Long start up time Low current and power
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"> Electric utility Distributed generation 	<ul style="list-style-type: none"> High efficiency Fuel flexibility Can use a variety of catalysts Suitable for CHP 	<ul style="list-style-type: none"> High temperature corrosion and breakdown of cell components Long start up time Low power density
Solid Oxide (SOFC)	Yttria stabilized zirconia	700-1000°C 1202-1832°F	1 kW-2 MW	60%	<ul style="list-style-type: none"> Auxiliary power Electric utility Distributed generation 	<ul style="list-style-type: none"> High efficiency Fuel flexibility Can use a variety of catalysts Solid electrolyte Suitable for CHP & CHHP Hybrid/GT cycle 	<ul style="list-style-type: none"> High temperature corrosion and breakdown of cell components High temperature operation requires long start up time and limits

Tabella 1.1: Principali caratteristiche delle diverse tipologie di celle a combustibile

1.2. Celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC)

In questo lavoro di tesi vengono prese in considerazione esclusivamente le celle a combustibile a ossidi solidi e, in particolare, le *IT-SOFC* (*Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell*); tali celle si distinguono dalle altre celle a combustibile perché sono costituite da elettrodi ed elettroliti

solidi e, in particolare, hanno elettroliti a base di ossidi ceramici in grado di trasferire gli ioni 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, come quelle mostrate in *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 comparti: 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.

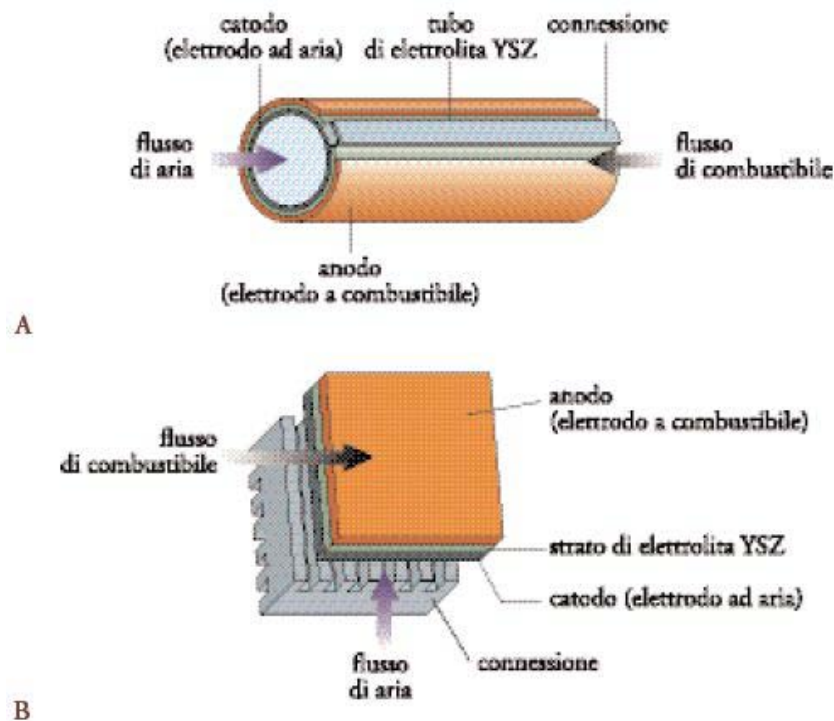


Figura 1.2: Tipiche configurazioni geometriche delle SOFC: tubolare (A) e planare (B)

Nel presente lavoro di tesi vengono prese in considerazione IT-SOFC planari elettrolita-supportate. La *Figura 1.3* mostra la sezione di una cella SOFC di tipo Ni-cermet/YSZ/LSM supportata all'anodo (tale cella è di tipo tradizione ed costituita da materiali diversi rispetto a quelli analizzati nel presente lavoro di tesi). Nella parte superiore dell'immagine è visibile l'intero strato catodico poroso ($30 \mu m$), 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. La figura mostra anche uno strato poroso più denso tra l'elettrolita ed 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.

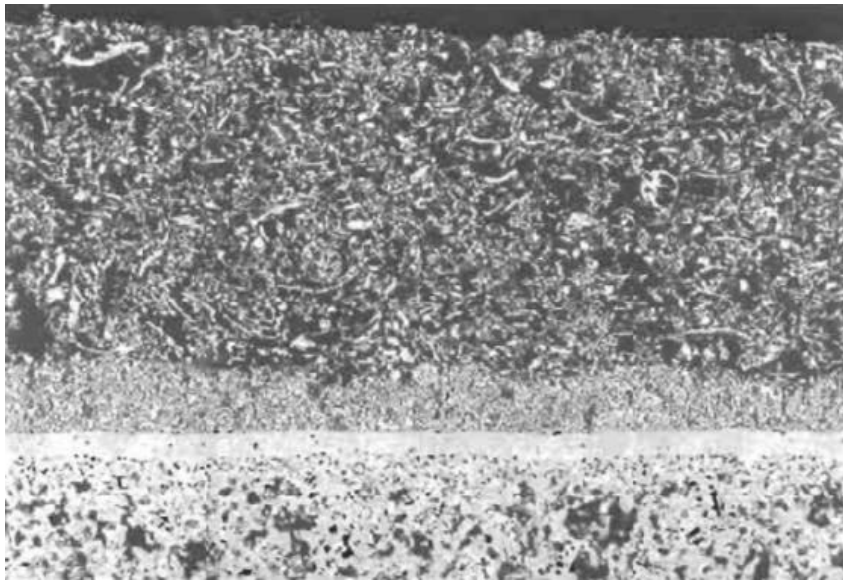


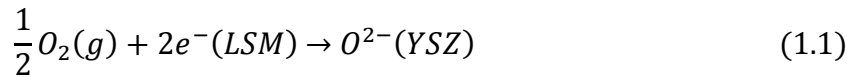
Figura 1.3: Sezione di una cella SOFC supportata all'anodo (microscopio elettronico a scansione) [1.2]

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 elettrodici 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 (gas di sintesi, o syngas), il materiale anodico deve garantire reattività di tipo catalitico e, pertanto, deve 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 e, di conseguenza, 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 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-} , e 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, 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 considerando l'interfaccia anodo/elettrolita.

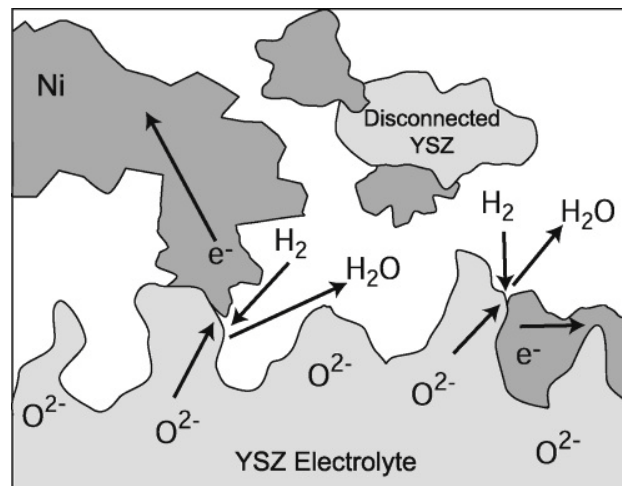


Figura 1.4: Rappresentazione della TPB al catodo [1.1]

1.2.1. Utilizzo di SOFC in presenza di idrocarburi

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 e, 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:

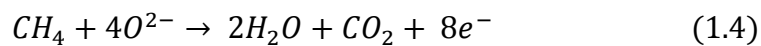
- potenziali standard superiori (per temperatura superiore a 700°C e pressione atmosferica);
- rendimenti ideali superiori;

- 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; tali criticità sono principalmente legate alle reazioni catalizzate dal materiale anodico, come:

- la disattivazione dei materiali anodici per formazione di nerofumo;
- l'insorgenza di gradienti termici negli strati anodici.

Per una completa trattazione, è conveniente 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 tre combustibili analizzati nel presente lavoro di tesi, all'anodo si possono avere le seguenti reazioni:



In tutti i casi invece, al catodo si ha la reazione (1.1), riproposta per maggior chiarezza:



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

$$W_{el} = qE = n_{el}FE = -\Delta G \quad (1.6)$$

dove:

- q è la carica elettrica, espressa in Coulomb [C];
- E è il potenziale elettrico, espresso in Volt [V];
- n_{el} è il numero di elettroni scambiati;
- F è la costante di Faraday, pari a 96485 C/mol;
- ΔG è l'energia libera di Gibbs molare della reazione, espressa in J/mol;

Si ottiene, quindi, l'espressione (1.7):

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (1.7)$$

Considerando la relazione (1.8) seguente tra l'energia libera di Gibbs (ΔG), l'energia libera standard di reazione (ΔG_R^0) e i coefficienti di attività delle specie reagenti:

$$\Delta G = \Delta G_R^0 + RT \ln \left(\prod_{i=1}^{NSpecie} a_i^{v_i} (T, P, x_i) \right) \quad (1.8)$$

ed introducendo la (1.9):

$$E_0 = \frac{-\Delta G_R^0}{nF} \quad (1.9)$$

è possibile riformulare la (1.7) come segue:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_{i=1}^{NSpecie} a_i^{v_i} (T, P, x_i) \right) \quad (1.10)$$

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);
- a_i è l'attività del componente i-esimo;
- v_i è il 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, precedentemente definite, è riassunto in *Tabella 1.2*, per una condizione di pressione atmosferica e 900°C ed in presenza di H₂O (3%) e CO₂ (3%). Come si può vedere, l'elettro-ossidazione del metano ha il potenziale standard più elevato della serie considerata.

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
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E_0 - \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{P_{H_2O}^2 P_{CO_2}}{P_{CH_4} P_{O_2}^2} \right)$	1.037 V

Tabella 1.2: Potenziale standard per le reazioni di ossidazione di H₂, CO e CH₄ 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_2 e CO diminuisce, mentre quello del metano rimane costante: per temperature superiori a 900 K (condizione limite di attività della cella), l'ossidazione di metano garantisce potenziali standard superiori. Al variare della pressione, si nota come i potenziali di ossidazione di H_2 e CO aumentino, coerentemente al fatto che le reazioni portano ad una riduzione del numero di moli totali (questa è la ragione per cui si stanno attualmente studiando applicazioni per l'utilizzo di SOFC in pressione). D'altra parte, dal momento che la reazione di ossidazione del metano conserva il numero complessivo di moli, non si ha variazione del potenziale standard al variare della pressione.

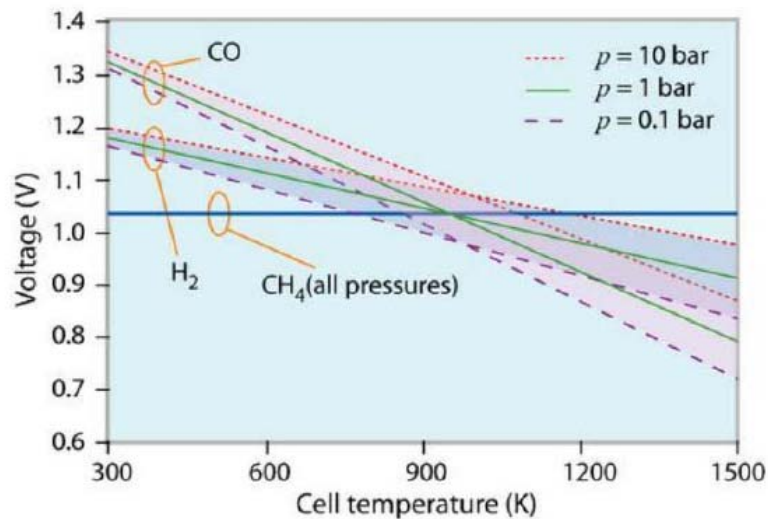


Figura 1.5: Variazione del potenziale di Nernst in funzione di temperatura e pressione per le reazioni di ossidazione di CH_4 , H_2 e CO

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 tre 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, ma si mantiene sempre superiore nel caso di utilizzo di metano rispetto ad H_2 e CO . Questo effetto (chiamato da alcuni autori *effetto di buffer*) si accentua utilizzando idrocarburi più pesanti del metano ed è dovuto al fatto che l'idrocarburo agisce in maniera compensativa rispetto alle variazioni della pressione parziale di O_2 .

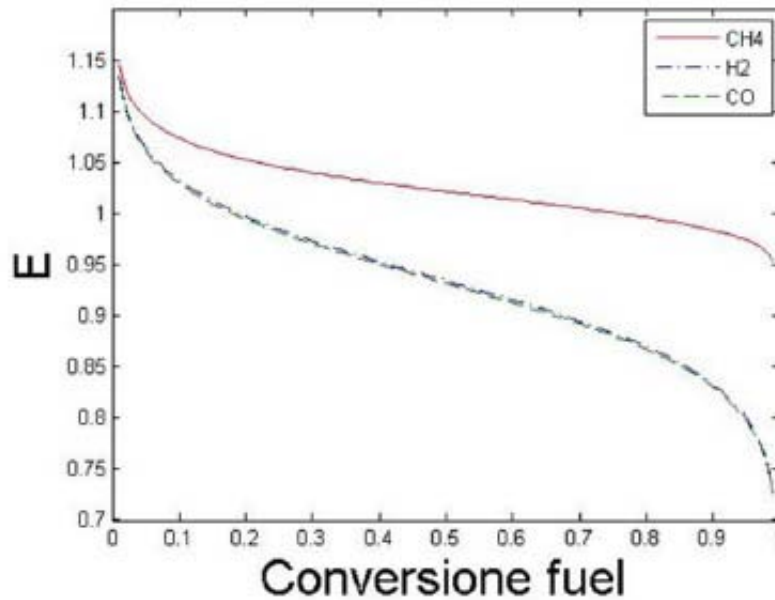


Figura 1.6: Potenziale di Nernst, in funzione della conversione, per l'ossidazione di H₂, CO e CH₄. T = 700°C, P = 1 atm, eccesso di aria al catodo pari al 50% rispetto allo stechiometrico, combustibile alimentato puro

Il potenziale di Nernst calcolato nella figura precedente 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 teorico di Nernst:

- Polarizzazione di attivazione (η_{act}): caduta di tensione dovuta alla soglia energetica (energia di attivazione) che si deve superare affinché la semireazione elettroica si verifichi;
- Polarizzazione di concentrazione (η_{conc}): caduta di tensione associata ai gradienti di concentrazione che si sviluppano all'interno degli elettrodi;
- Polarizzazione ohmica (η_{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) e verrà presentato nel dettaglio nel *Capitolo 3* del presente 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 (1.11):

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G_R}{\Delta H_R} = \frac{\Delta H_R - T\Delta S_R}{\Delta H_R} \quad (1.11)$$

dove:

- ΔG_R indica sempre la variazione dell'energia libera di Gibbs molare associata alla reazione [J/mol];
- ΔH_R è la variazione dell'entalpia molare associata alla reazione [J/mol];
- ΔS_R è la variazione dell'entropia molare associata alla reazione [J/mol/K];
- T è la temperatura operativa espressa in gradi Kelvin [K].

Applicando la (1.11), si dimostra facilmente che l'elettro-ossidazione diretta di metano consente di raggiungere efficienze superiori a quelle ottenute con idrogeno e monossido di carbonio per qualsiasi temperatura di utilizzo. Lo stesso concetto è mostrato graficamente in Figura 1.7.

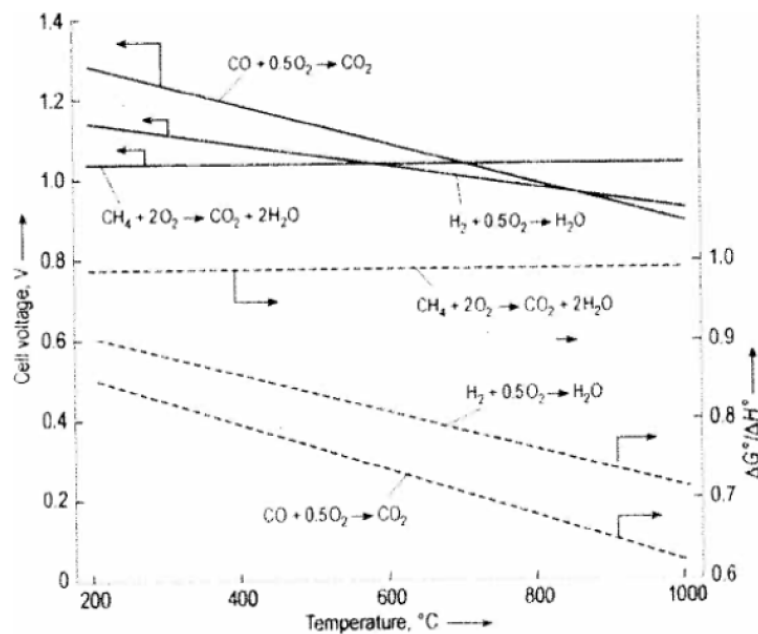


Figura 1.7: Potenziale standard della reazione ed efficienza teorica della cella in funzione della temperatura per le reazioni di ossidazione di CH_4 , H_2 e CO [1.2]

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, secondo l'equazione (1.12):

$$\eta_{id,Carnot} = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (1.12)$$

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 ad idrogeno (situazione quindi più conservativa rispetto all'utilizzo di metano) ed 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.

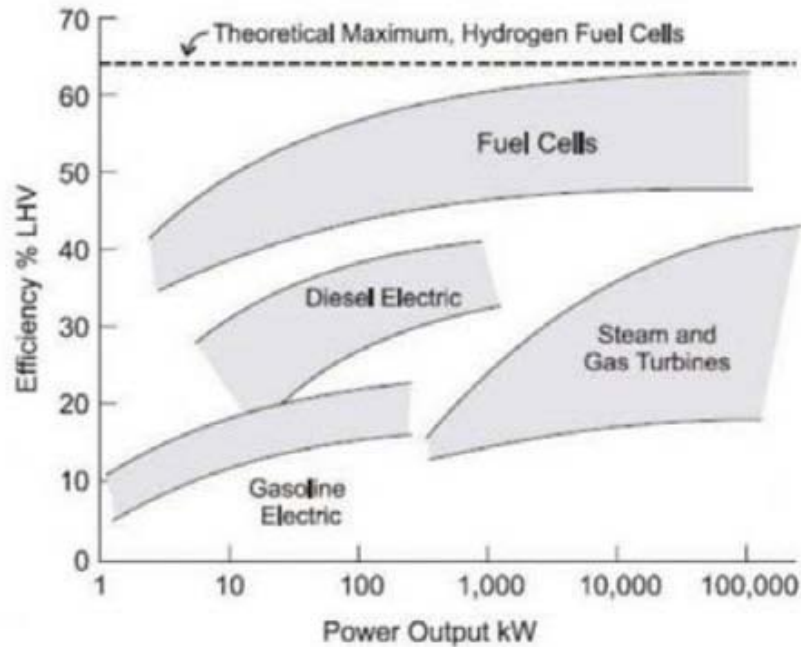


Figura 1.8: Rendimento globale in funzione della potenza prodotta: confronto tra i rendimenti globali della fuel cell alimentata ad H₂ e quelli delle macchine termiche tradizionali

Dal punto di vista chimico, la ricerca di catalizzatori anodici che consentano l'utilizzo diretto di CH₄ minimizzando o evitando la formazione di soot (particolato carbonioso) è un argomento molto attuale nel campo delle SOFC.

Le reazioni coinvolte (con riferimento al metano) includono il cracking (1.13) e la dissociazione del monossido di carbonio (reazione di Boudouard) (1.14):



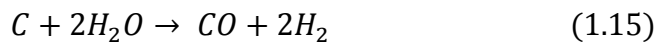
Sperimentalmente si osserva che i tradizionali anodi a base di Ni-cermet vengono disattivati dalla formazione di soot (un fenomeno chiamato *coking*), che alla lunga diventa un vero e proprio ostacolo per qualsiasi operazione: il soot infatti ricopre i siti attivi metallici, formando o un guscio (coke 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_3), cermet a base di ossido di cerio, nichel e rame ($\text{Ni/Cu/Ce}_2\text{O}_3$), cromiti e perovskiti a base di cobalto dopati con terre rare.

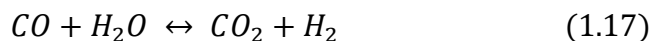
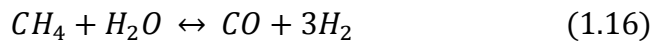
La caratteristica comune di queste formulazioni è la capacità del materiale (o di un componente) di trasferire lo ione ossigeno all'interno del reticolo cristallino, in modo da assicurare la presenza di ossigeno nelle regioni anodiche non direttamente in contatto con l'elettrolita. Questa capacità di 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_2O , sfruttando così l'attivazione della reazione di gassificazione del carbonio:



La presenza di acqua nella matrice anodica è una conseguenza della combustione del metano: l'acqua formata alla TPB deve contro-diffondere nella struttura porosa dell'anodo per essere espulsa e, di conseguenza, entra in contatto con la corrente di alimentazione.

Sperimentalmente si è osservato che la concentrazione di H_2O prodotta dalla sola ossidazione non è sufficiente ad evitare la disattivazione. Alle temperature di esercizio delle SOFC alimentate a metano ($700\text{-}800^\circ\text{C}$), la presenza di H_2O è in grado di attivare le reazioni catalitiche di Steam Reforming (SR) e di Water Gas Shift (WGS) all'interno della struttura anodica:



La possibilità di convertire il metano all'interno della struttura porosa dell'anodo permette di diminuire la tendenza a formare carbonio e motiva quindi la ricerca verso materiali in grado di intensificare tale reazione: il nichel stesso è un buon catalizzatore di SR, nonché un buon catalizzatore di cracking e la sua attività può per esempio essere moderata mediante l'introduzione di Cu, che non catalizza il cracking. Al contrario, il Cu ha un'attività limitata per quanto riguarda lo SR. D'altra parte però, una promozione eccessiva delle reazioni di SR comporta anche alcuni svantaggi; dal punto di vista termodinamico, la produzione di H_2 e CO riduce il potenziale di Nernst della cella (come mostrato nella precedente *Figura 1.6*) ed abbassa l'efficienza del processo di produzione di energia (*Figura 1.7*). La reazione di SR è fortemente endotermica e la sua attivazione può introdurre importanti gradienti di temperatura nel volume anodico: questi gradienti influenzano l'espansione della struttura, che può portare a danni meccanici della cella, come delaminazione degli starti che la compongono e rottura. Pertanto, risulta di grande importanza riuscire a quantificare l'impatto di queste reazioni nel processo elettrochimico ed eventualmente focalizzarsi verso materiali in grado di realizzare selettivamente solo la reazione di elettro-ossidazione diretta di CH_4 , che minimizza lo SR. Anche in questo caso la ricerca dei materiali più adatti è un tema attuale: per esempio, si stanno analizzando materiali a base di cromite o titanati che sfruttano la capacità della struttura reticolare di trasportare lo ione O^{2-} , aumentando così la capacità di ossidazione, ma sono loro stessi catalizzatori limitati o meno attivi nella reazione di SR.

Riassumendo, il comportamento di un sistema di questo tipo deve basarsi su diverse conoscenze, tra le quali la cinetica dei processi chimici e le caratteristiche elettrochimiche dei materiali impiegati, i fenomeni di diffusione associati alla struttura degli elettrodi, l'impatto di questi fenomeni sul potenziale delle SOFC e 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 per l'ottimizzazione di celle alimentate con gas naturale e gas di sintesi, come quelle analizzate in questa tesi.

Quando vengono alimentati simultaneamente CO e H₂, 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 H₂, 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 cella Ni-YSZ, che conferma quanto detto prima.

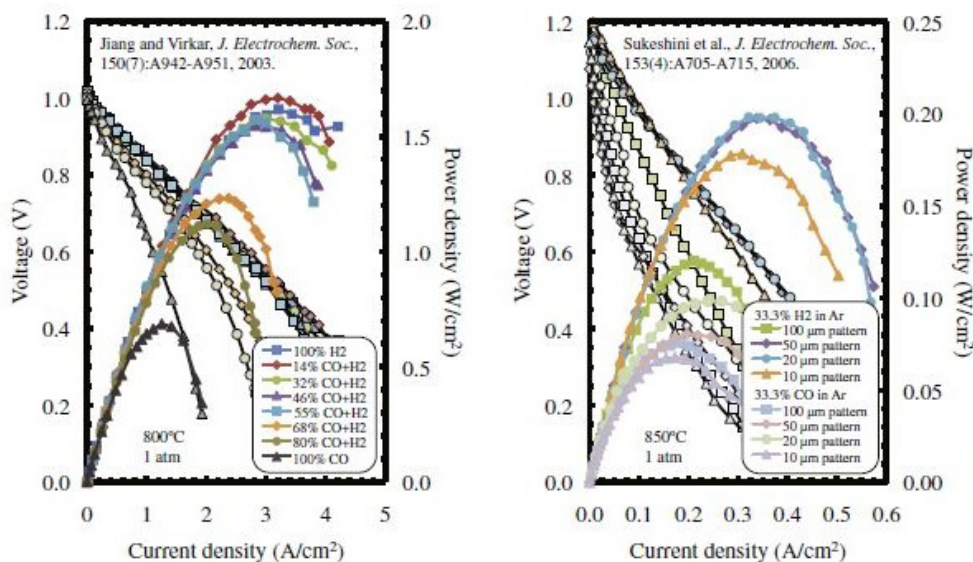


Figura 1.9: Performance di SOFC alimentate con gas di sintesi a) Ni-YSZ b) YSZ [1.3]

Nel lavoro di tesi si è modellato il comportamento di IT-SOFC con elettrolita a base di ceria.

1.3. 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 controllato dalla cinetica 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 IT-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 state testate 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.

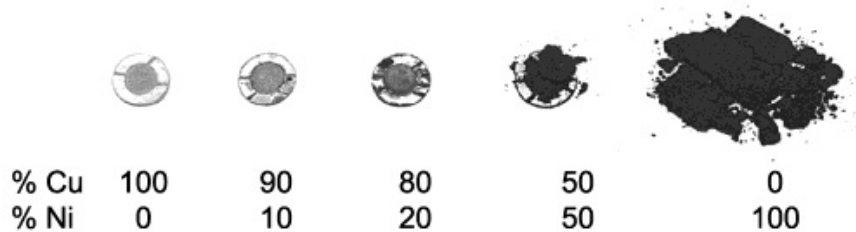
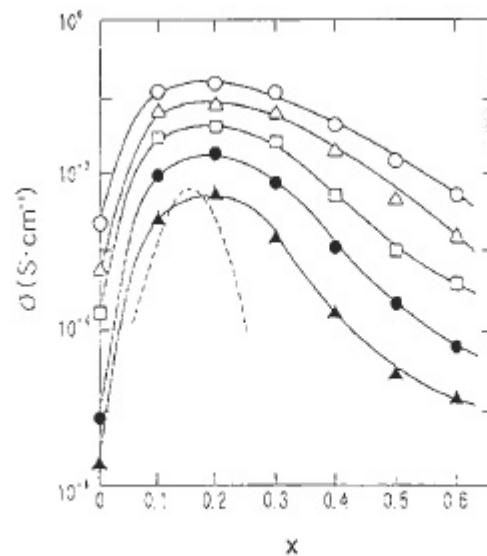


Figura 1.10: Formazione di soot al variare di Cu [1.1]

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): infatti, la conducibilità dei sistemi a base di ceria dipende dal tipo di dopante e dalla sua concentrazione. Una tipica dipendenza della conducibilità elettrica dalla concentrazione di samaria nella ceria, come riportato da Yahiro et al. [1.4], viene mostrata in *Figura 1.11*.



Concentration dependence of electrical conductivity for $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$. (○) 900°C; (△) 800°C; (□) 700°C; (●) 600°C; (▲) 500°C; (---) $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CaO})_x$ at 900°C.

Figura 1.11: Dipendenza della conducibilità elettrica dalla concentrazione di Sm al variare di T

La conducibilità massima viene osservata ad una concentrazione di circa 10% molare di Sm_2O_3 . La conducibilità del sistema $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ dipende dal raggio ionico del dopante (Ln nel caso analizzato), ed è riassunta nella *Figura 1.12* [1.5]. L'energia di legame calcolata da Butler et al. [1.6] mostra una stretta relazione con la conducibilità, come viene illustrato anche nella figura, dove il dopante a bassa energia di legame mostra una maggiore conducibilità.

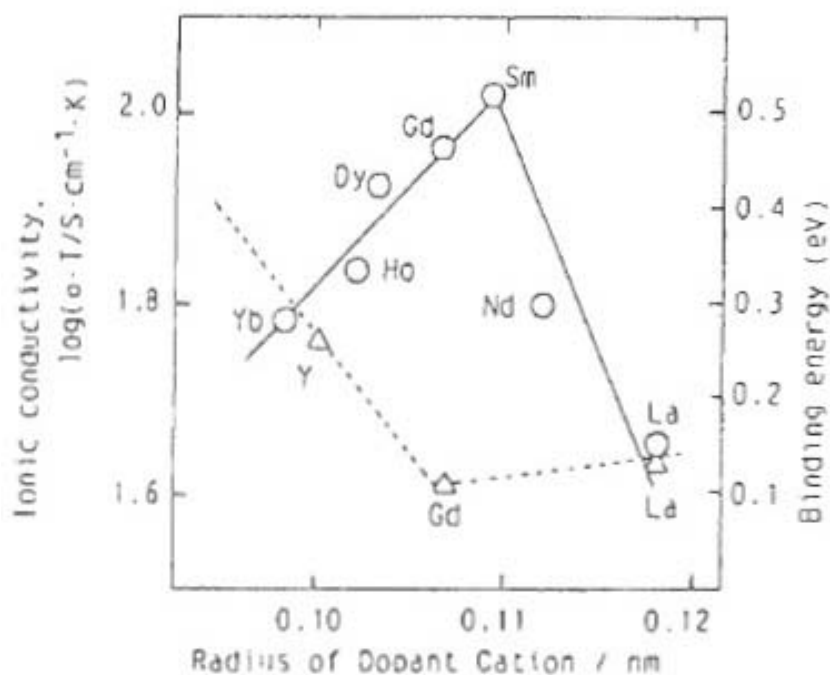


Figura 1.12: Conducibilità in funzione del raggio ionico del dopante

In *Tabella 1.3* vengono riassunti i dati di conducibilità per sistemi dopati con ceria. $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ mostrano una conducibilità ionica fino a $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm a 500°C, che corrisponde ad una

perdita ohmica di $0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ per un elettrolita di spessore di 10 mm. Queste composizioni sono interessanti per SOFC a basse temperature.

Table 4.2 Electrical conductivity data for $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$

Ln_2O_3	Conductivity (S/cm)		Activation energy (kJ/mol)	Reference	
	Mol%	700°C			500°C
Sm_2O_3	10	3.5×10^{-2}	2.9×10^{-3}	68	33
	10	4.0×10^{-2}	5.0×10^{-3}	75	31
Gd_2O_3	10	3.6×10^{-2}	3.8×10^{-3}	70	33
Y_2O_3	10	1.0×10^{-2}	0.21×10^{-3}	95	31
CaO	5	2.0×10^{-2}	1.5×10^{-3}	80	33

Tabella 1.3: Conduttività elettrica per sistemi dopati con ceria

Dalla letteratura è noto che gli elettroliti a base di ceria sono caratterizzati da elevati valori di conducibilità ionica ad alte pressioni parziali di ossigeno. A basse pressioni parziali di ossigeno, condizione tipica del lato anodico di una SOFC, questi materiali tendono a ridursi parzialmente, aumentando il valore della conducibilità elettronica.

A causa della presenza di una corrente di cortocircuito che attraversa l'elettrolita anche in assenza di un potenziale applicato ai capi della cella, gli OCV misurati sono minori rispetto a quelli teorici nernstiani.

Nella *Figura 1.13* viene mostrata la conducibilità elettrica totale (ionica ed elettronica) per elettroliti SDC a differenti temperature ed in funzione della pressione parziale di ossigeno.

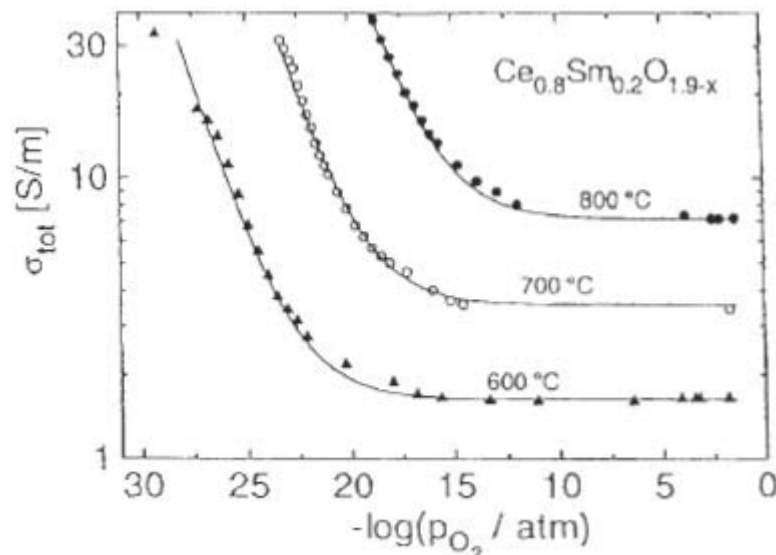


Figura 1.13: Conduttività elettrica totale in funzione della pressione parziale di O_2

Godickemeier e Gauckler [1.7, 1.8] hanno analizzato l'efficienza delle celle con elettrolita SDC, simile a quello analizzato nel presente lavoro di tesi. L'efficienza massima, basata sull'energia libera di Gibbs, è stata del 50% a 800°C e del 60% a 600°C. Tali autori concludono che una SOFC con un elettrolita SDC dovrebbe essere fatta funzionare a temperature inferiori a 600°C per evitare

un calo di efficienza troppo elevato a causa delle perdite elettroniche. Qualora fosse richiesto un funzionamento ad una temperatura più elevata, si potrebbe pensare di proteggere l'elettrolita a base di ceria con un sottile strato di YSZ sul lato anodico. Tuttavia, l'interdiffusione all'interfaccia YSZ/ceria potrebbe diventare un problema.

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è stato l'analisi delle funzionalità di una IT-SOFC, con elettrolita a base di ceria, a partire da uno studio sperimentale dettagliato dove le prestazioni della cella sono state testate sia al variare della temperatura operativa (da 600°C a 700°C) sia al variare della miscela reagente alimentata. L'utilizzo di modelli matematici monodimensionali ha permesso, successivamente, una maggior comprensione del funzionamento della cella e la deduzione dei parametri cinetici ottimali necessari per caratterizzare le reazioni elettro-chimiche che avvengono all'anodo ed al catodo della fuel cell.

Capitolo 2

2. Apparecchiature / set-up

2.1. Descrizione dell'impianto

In questo capitolo viene descritto l'impianto che è stato utilizzato per condurre le prove sperimentali (Figura 2.1). L'impianto può essere schematicamente suddiviso in tre sezioni:

- sezione di alimentazione
- sezione di reazione
- sezione di analisi



Figura 2.1: Visione integrale dell'impianto

2.1.1. Sezione di alimentazione

Questa sezione è dedicata al controllo dei flussi con cui si alimenta la cella. La sezione è composta da 6 linee di acciaio inox del diametro interno di 1/4 di pollice attraverso le quali vengono fatti scorrere rispettivamente i seguenti gas:

- aria
- N₂
- H₂
- CO

- CO₂
- CH₄

I gas provengono da bombole poste all'esterno del laboratorio o nel seminterrato dell'edificio. La configurazione della sezione di alimentazione è completamente flessibile, ovvero, a seconda del tipo di esperimento è possibile cambiare le connessioni al fine di alimentare i flussi desiderati. Tramite opportuni riduttori di pressione i gas vengono decompressi dalla pressione di stoccaggio (120-200 bar) fino ad una pressione intermedia (variabile a seconda del gas alimentato, di circa 4 bar), con cui sono alimentate le singole linee dell'impianto.

La linea dell'aria porta il gas nella parte esterna dell'unità Probostat™ A6, che corrisponde all'alimentazione del catodo della cella in esame. Le altre linee sono messe in comunicazione tra di loro e portano la miscela dapprima al saturatore, quindi ad alimentare la parte interna dell'unità Probostat™ A6, che corrisponde all'anodo della cella. Su ogni singola linea di trasporto dei gas, che va dalle bombole all'alimentazione della cella, sono presenti i seguenti elementi:

- valvola d'intercettazione della linea a bassa pressione di tipo ON/OFF (a monte dell'intera sezione);
- filtro a maglie metalliche (2 µm), utile a proteggere la strumentazione da eventuali impurezze presenti all'interno delle linee;
- manometro a molla Bourdon (con fondo scala di 1,5 bar);
- mass flow controller (MFC);
- manometro a molla Bourdon (con fondo scala di 6 bar);
- valvola di non ritorno.

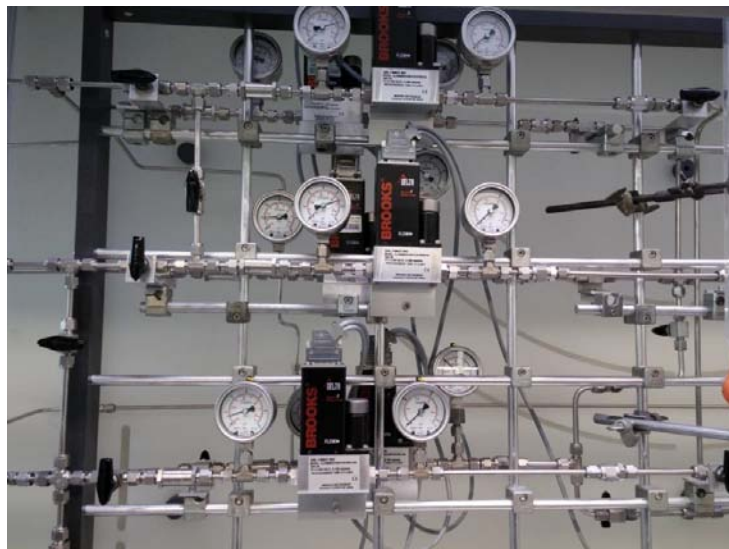


Figura 2.2: Sezione di alimentazione dell'impianto

2.1.1.1. Regolatori di portata

I regolatori di portata sono del tipo 5850S della Brooks® e permettono non solo di regolare il flusso dei gas, ma hanno anche il compito di abbassare la pressione dei gas da quella di linea a quella atmosferica. Lavorare a pressione atmosferica è conveniente in quanto semplifica l'esecuzione e la sicurezza delle prove, oltre a preservare dallo stress meccanico la strumentazione posta a valle dei controllori di flusso. La *Figura 2.3* mostra il regolatore di portata impiegato.



Figura 2.3: Regolatore di portata

Ognuno dei regolatori è progettato per assicurare una portata massima fissata, corrispondente ad un'apertura della valvola del 100%.

I sei regolatori di portata sono connessi ad un'unità di controllo: da PC, tramite una macro in Excel (*Figura 2.4*), si può impostare l'apertura percentuale della valvola presente all'interno del dispositivo. Per soddisfare le condizioni operative del processo è necessario alimentare una miscela con precisi valori di composizione, che corrispondono a quelli richiesti da ogni esperimento e che verranno calcolati a parte, sempre su un foglio Excel.

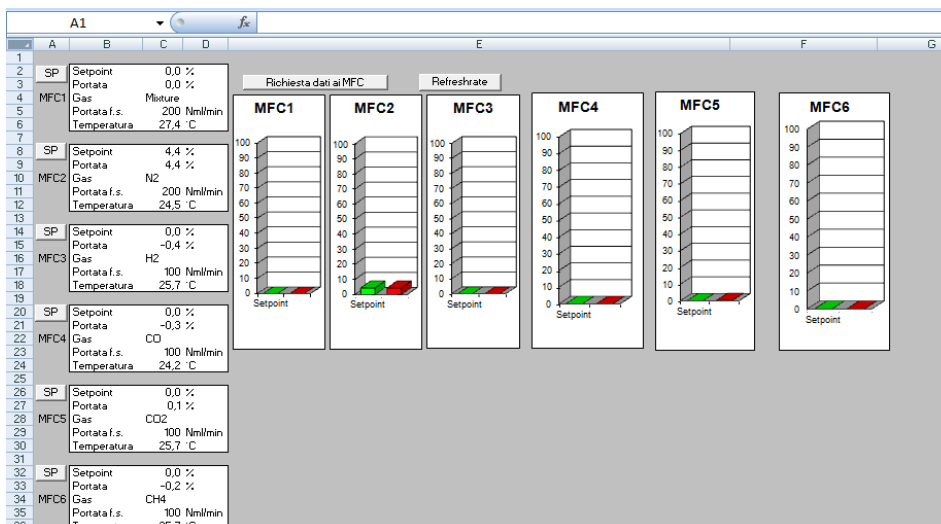


Figura 2.4: Interfaccia di controllo e regolazione

2.1.1.2. Calibrazione MFC

Nonostante la casa madre garantisca la perfetta conformità tra apertura impostata e flusso di gas corrispondente, è stato necessario determinare una effettiva retta di calibrazione dello strumento in modo da conoscere con precisione la relazione tra l'apertura percentuale (set point) e il flusso di gas effettivo (Ncc/min) inviato all'impianto. I dati sperimentali utilizzati per calcolare tale retta per ogni singolo MFC sono stati ricavati tramite l'impiego di un flussimetro a bolle: la portata di gas circolante è stata misurata a differenti valori di apertura della valvola, trovando dei punti su cui fare la linearizzazione. Di seguito, in *Figura 2.5*, è riportato un esempio di retta di calibrazione.

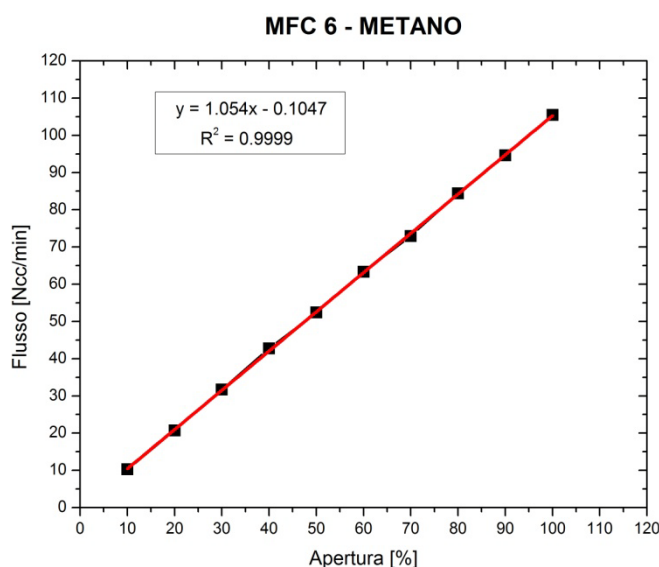


Figura 2.5: Retta di calibrazione del MFC per il metano

La formula generale usata per ottenere questa retta è la seguente:

$$Portata \left[\frac{Ncc}{min} \right] = pendenza * Apertura [\%] + intercetta$$

2.1.1.3. Saturatore

La linea che porta la miscela di gas ad alimentare la parte anodica della cella è provvista di un saturatore (*Figura 2.6*) che permette l'umidificazione del gas. Chiudendo la valvola posta sulla linea principale e aprendo quella che permette il passaggio attraverso il saturatore, la miscela gassosa gorgoglia in un recipiente riempito con acqua distillata, uscendo poi umidificata.



Figura 2.6: Saturatore

Di seguito viene illustrato il calcolo effettuato per ricavare la portata di acqua alimentata attraverso il saturatore, per tutte le prove condotte in presenza di acqua. Nel calcolo è stato ipotizzato il raggiungimento della saturazione completa della corrente in uscita. In base all'equilibrio liquido-vapore per l'acqua, si calcola la sua frazione molare in fase gas a T e P fissate in base alla legge di Raoult:

$$x_{H_2O} * P = P_{H_2O}^0(T) \cong 3 \text{ kPa} \quad (2.1)$$

- x_{H_2O} = frazione molare di acqua nella corrente gassosa in condizioni di saturazione
- P = pressione della corrente gassosa P [Pa]
- $P_{H_2O}^0(T)$ = tensione di vapore dell'acqua alla temperatura del saturatore ($T = 25^\circ\text{C}$) [Pa]

2.1.2. Sezione di reazione

La sezione di reazione è composta da:

- sistema Probostat™ A6
- forno elettrico tubolare

2.1.2.1. Sistema Probostat™ A6

Il sistema Probostat™ A6 (*Figura 2.7*) permette di studiare le proprietà dei materiali usati per la fabbricazione della fuel cell testando celle complete o parte di esse (catodi, elettrolita, anodi). Questo sistema è costituito da parti assemblabili realizzate in materiale ceramico (allumina), che è in grado di sopportare elevate temperature e che, data la sua natura di inerte, consente l'impiego di gas diversi senza il pericolo di reazioni indesiderate.



Figura 2.7: Sistema Probostat™ A6

Lo strumento è diviso in due parti: la parte esagonale inferiore, che viene realizzata in acciaio placcato in nichel-ottone, ha la funzione di ospitare i collegamenti elettrici e le connessioni di alimentazione e scarico dei gas in ingresso e in uscita dal dispositivo; la sezione di reazione, in allumina, caratterizzata da un compartimento interno e uno esterno, permette l'alloggiamento e il fissaggio della cella. In *Figura 2.8* sono mostrati i due lati della base esagonale.

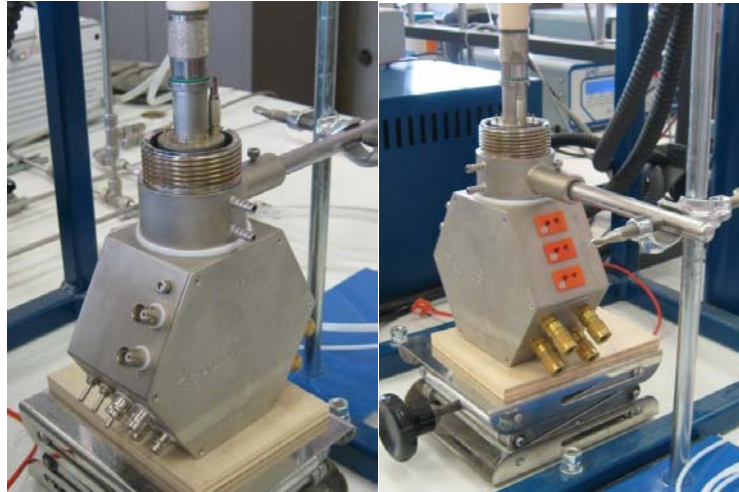


Figura 2.8: Base esagonale: lato destro (A); lato sinistro (B)

Nella prima foto (*Figura 2.8 A*) si possono vedere i 6 connettori BNC, che servono a trasferire i segnali di corrente e di voltaggio al potenziostato/galvanostato. I connettori sono i seguenti:

- Inner Low Current (ILC)
- Inner Low Voltage (ILV)
- Low Current (LC)
- Low Voltage (LV)
- High Current (HC)
- High Voltage (HV)

Nella seconda foto (*Figura 2.8 B*) si vedono:

- tre attacchi per le termocoppie;
- quattro attacchi a baionetta Swagelok quick-connect (di tipo femmina) da 1/8 di pollice per l'alimentazione e lo scarico delle correnti gassose. Ad essi vengono collegati dei tubi di teflon da 1/8 di pollice che permettono la connessione dell'unità Probostat™ A6 alle linee gas del laboratorio.

La parte superiore, dotata di filettatura per avvitare il tubo in allumina e di sezione circolare, ha la duplice funzione di supportare la parte sovrastante in allumina, oltre che garantire le connessioni elettriche e le linee per l'alimentazione di gas. Essa comprende:

- 2 connettori per l'alimentazione e lo scarico della corrente d'acqua di raffreddamento, da usare per preservare la funzionalità dei connettori elettrici BNC in caso la temperatura della base superasse i 70°C;
- 2 ugelli di alimentazione dei gas: uno per il compartimento esterno e l'altro per quello interno;
- 2 fori/passaggi di scarico dei gas;

- 12 spinotti (pin) metallici per le connessioni elettriche del compartimento esterno;
- 4 spinotti (pin) metallici per le connessioni elettriche del compartimento interno;
- 1 cilindro filettato, necessario a garantire una chiusura stagna tra la base metallica e la sezione di reazione in allumina;
- 1 attacco per il supporto di sostegno.

Questa sezione circolare (*Figura 2.9*) è costituita da due anelli di connessione, situati su due differenti piani, rispettivamente utilizzati per la camera interna e per quella esterna. Nelle prove si sono utilizzati 4 pin della ghiera esterna (due per l'attacco dell'elettrodo e due per la termocoppia di alta temperatura) e 2 pin della ghiera interna per l'attacco del secondo elettrodo.

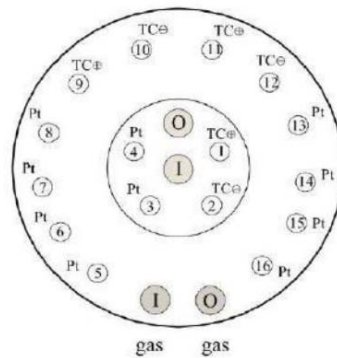


Figura 2.9: Schema del blocco circolare

Si notano i 16 pin metallici e l'ugello di ingresso e uscita della parte interna ed esterna. La *Figura 2.10* mostra la parte interna del Probostat™ A6, mentre la *Figura 2.11* rappresenta la parte inferiore del Probostat™ A6, pronto per effettuare l'attività sperimentale.



Figura 2.10: Parte interna di un Probostat™ A6



Figura 2.11: Probostat™ A6 montato e pronto per l'attività sperimentale

La sezione di reazione è caratterizzata dai due compartimenti (interno ed esterno) e dagli elementi che ne fanno parte. La parte interna è costituita da:

- Multibore tube: è un tubo di allumina che serve per alimentare i gas alla camera. Questo tubo è lungo 45 cm e si collega all'ugello di ingresso nella sezione di base mediante un piccolo tubo di silicone, mentre all'apice sono presenti 4 fori per il passaggio del flusso di gas.
- Elettrodo interno: è uno dei due elettrodi necessari per le misure di corrente e potenziale del campione (l'altro è posto nel compartimento esterno). Esso è costituito da un tubo protettivo di allumina dalla forma squadrata al cui interno sono presenti due fili di platino. Questo componente presenta ad un'estremità due attacchi che permettono, tramite i pin ILC e ILV, di connetterlo all'unità di base, mentre all'altra estremità è possibile connettere ai fili di platino il campione. In questo modo il potenziostato/galvanostato è in grado di leggere il potenziale e la corrente durante le prove.
- Disk support tube: è il tubo di allumina che racchiude al suo interno tutti gli elementi della camera interna. Ha la funzione di dividere il compartimento interno da quello esterno ed è un tubo lungo 50 cm con un diametro di 20 mm, la cui estremità inferiore è filettata in modo da poterlo avvitare all'unità di base.

La parte esterna è invece composta da:

- Bent silica tube: è il tubo di quarzo che viene utilizzato per l'alimentazione dei gas. La sua configurazione ricurva permette di alimentare direttamente il flusso gassoso sulla superficie del campione da testare. Si connette all'unità di base tramite un piccolo tubo di silicone.
- Elettrodo esterno: come quello interno permette la misura di corrente e voltaggio. L'unica differenza tra le due componenti è la forma cilindrica del tubo protettivo in allumina. SI collega all'unità di base tramite i pin HC e HV.

- Termocoppia di tipo S (platino-rodio): si connette all'unità di base come per gli elettrodi. La termocoppia è protetta da un tubo di allumina e in testa da un cappuccio dello stesso materiale. Serve per fornire una stima corretta della temperatura del campione e deve essere posizionata il più vicino possibile ad esso.
- Allumina closer tube: è il tubo che viene utilizzato per chiudere il compartimento esterno e poter lavorare in atmosfera controllata. Il tubo, lungo 60 cm e cieco ad una estremità, viene montato come ultimo elemento ed è la parte del sistema Probostat™ A6 che entrerà nella cavità del forno. L'estremità inferiore si inserisce nell'invito dell'unità di base. La tenuta stagna viene garantita da un O-ring in Viton (brand di gomma sintetica e fluoropolimero elastomero comunemente usato) con diametro interno di 40 mm e diametro esterno di 45 mm che, inserito dall'alto, viene stretto avvitando una flangia in ottone placcata al nichel sulla madrevite dell'unità di base.
- Sistema di molle: viene usato per fissare meccanicamente il campione durante il test ed è formato da un piatto triangolare di allumina al quale vengono attaccati tre tiranti dello stesso materiale. Il piatto è situato sopra alla cella e viene tenuto in trazione con piccole molle che collegano i tre tiranti di allumina all'unità di base.
- Support disk: è un disco di allumina che serve come supporto per il campione durante il test. Viene collocato al di sopra del disk support tube.

Questi ultimi due componenti in realtà servono per migliorare la tenuta dell'intero sistema ed evitare la possibilità di perdite, pertanto non sono strettamente necessari. Per completezza, anche se nei nostri esperimenti non si è fatto riferimento a questi componenti, in *Figura 2.12* viene rappresentata la sezione di reazione prima dell'avvitamento del tubo di allumina in una configurazione di questo tipo.



Figura 2.12: Sezione di reazione: tubo di allumina con sistema di molle e support disk

2.1.2.2. Forno elettrico tubolare Lenton LTF 12/50/300

La sezione di reazione dell'unità Probostat™ A6 viene successivamente inserita all'interno del forno elettrico tubolare Lenton (modello LTF 12/50/300), quest'ultimo rappresentato in *Figura 2.13*.



Figura 2.13: Forno Lenton

Il forno è costruito con una cassa di acciaio inox che presenta una struttura cilindrica di altezza 36 cm e diametro 25 cm. Ad una carrucola, fissata su una struttura di acciaio alta 144,5 cm, sono agganciati il forno e un contrappeso. In questo modo è possibile il movimento verticale del forno evitando il pericolo di caduta. Il sistema presenta delle viti di serraggio per fissare all'altezza voluta il dispositivo. All'interno del forno è presente un'apertura, costituita da un tubo di allumina con diametro di 5 cm, che permette l'introduzione del tubo ceramico dell'unità Probostat™ A6. Il riscaldamento avviene grazie ad una resistenza elettrica che si evolve attorno al tubo interno. Il volume tra il tubo e la cassa in acciaio inox è interamente occupato da materiale isolante (lana di quarzo). La temperatura massima e la potenza massima del forno sono rispettivamente 1200°C e 1,5 kW. Il controllo della temperatura è affidato ad una termocoppia di tipo S (platino-rodio), protetta da una guaina di metallo e posta a contatto con la parete cilindrica interna del forno.

2.1.3. Sezione di analisi

La sezione di analisi è composta da:

- AMEL 7050 potenziostato/galvanostato
- connessioni elettriche

2.1.3.1. AMEL 7050 potenziostato/galvanostato

Questa sezione comprende gli strumenti che vengono utilizzati per acquisire le informazioni di interesse sulla cella in esame. Essa è composta dal potenziostato/galvanostato AMEL 7050 (Figura 2.14), un sistema composto da due/tre elettrodi che costituisce uno strumento molto importante per gli studi in ambito elettrochimico. Questo strumento è collegato elettricamente al Probostat™ A6 e permette l'acquisizione delle curve di polarizzazione e lo svolgimento delle prove di impedenza. Ad esso è stato necessario l'affiancamento di una unità FRA (Frequency Response Analyzer), la cui funzione è quella di imporre un andamento sinusoidale della corrente elettrica (o del potenziale) durante le prove di impedenza. In questo lavoro di tesi è stato usato un sistema a due elettrodi, sia per le curve di polarizzazione, sia per le misurazioni di impedenza.



Figura 2.14: Potenziostato/galvanostato e unità FRA

2.1.3.2. Connessioni elettriche

Il potenziostato/galvanostato si connette al campione tramite l'unità di base del Probostat™ A6, mediante l'utilizzo di alcuni connettori BNC. In particolare, per il lavoro di tesi sono stati utilizzati i seguenti attacchi:

- Inner Low Current (ILC)
- Inner Low Voltage (ILV)
- High Current (HC)
- High Voltage (HV)

Per completezza nella trattazione si accenna al funzionamento del galvanostato e del potenziostato.

2.1.3.3. Galvanostato

Il galvanostato (*Figura 2.15*) è un dispositivo in grado di controllare il flusso di corrente che circola all'interno di una cella elettrochimica. La corrente passante dal generatore di potenza, attraverso l'elettrodo di lavoro, è:

$$i = \frac{E_{rs}}{R - R_{cell}} \quad (2.2)$$

In cui E_{rs} è il potenziale del generatore [V], R la resistenza del resistore [Ω] e R_{cell} è la resistenza della cella [Ω]. Se quest'ultima resistenza è trascurabile rispetto a quella dello strumento, l'equazione diventa:

$$i = \frac{E_{rs}}{R} \cong \text{costante} \quad (2.3)$$

Lo strumento provvede autonomamente a modificare R in modo tale da mantenere costante la corrente durante la prova.

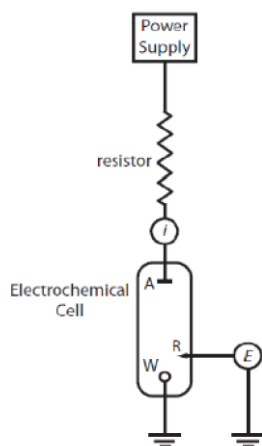


Figura 2.15: Schema di un galvanostato

2.1.3.4. Potenziostato

Il potenziostato (*Figura 2.16*) permette il controllo del potenziale dell'elettrodo di lavoro (W). La misura viene effettuata sfruttando il potenziale costante dell'elettrodo di riferimento (R), connesso all'elettrodo di lavoro tramite un potenziometro ad alta impedenza (se il potenziale dell'elettrodo ausiliario (A) non può essere assunto costante). Per impostare il potenziale dell'elettrodo di lavoro, è necessario modificare la resistenza del reostato (SW), connesso all'elettrodo ausiliario: se il valore del voltaggio comincia a variare, la resistenza del resistore viene modificata fino a che il potenziale non ritorna al valore originario. Il flusso di corrente passante tra l'elettrodo di lavoro e quello ausiliario viene misurato grazie all'amperometro.

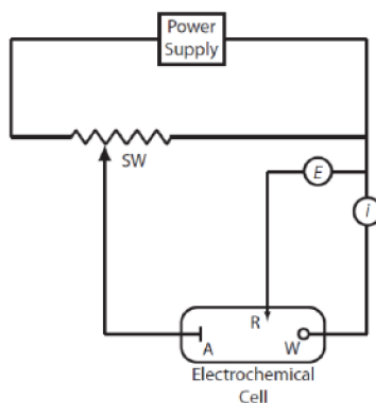


Figura 2.16: Schema di un potenziostato

2.1.3.5. Calibrazione dello strumento

Uno specifico test box fornito in dotazione con lo strumento è stato utilizzato per eseguire le calibrazioni. Il test box è un sistema di resistori e capacitori di valori noti che possono essere collegati agli elettrodi del potenziostato/galvanostato. Il manuale di istruzioni spiega come devono essere eseguiti gli esperimenti e specifica le impostazioni per il programma (Zedscope). Se lo spettro prodotto dallo strumento coincide con quello riportato nel manuale, lo strumento risponde correttamente. Il test box punta a simulare il comportamento elettrico di un ipotetico materiale o di una reazione. Le prove di calibrazione sono importanti anche per capire come i parametri di input influenzino la forma dello spettro prodotto. I parametri principali sono:

- F_{start} : espressa in Hz, è la frequenza iniziale da cui lo strumento inizia ad eseguire il test (frequenza fino a 1 MHz);
- F_{stop} : espressa in Hz, è la frequenza finale a cui lo strumento termina la prova (frequenza massima pari a 3,10 Hz);
- AC: espressa in mV, nella prova galvanostatica è l'ampiezza massima del segnale sinusoidale imposto dallo strumento;
- Range di corrente: è l'ordine di grandezza in cui lo strumento ricerca il segnale di risposta (nel caso di corrente-tensione e viceversa);
- Punti per decade: è il numero di misure che lo strumento deve effettuare durante ogni decade di frequenza.

Il programma fornisce in uscita uno spettro di impedenza simile a quello della *Figura 2.17*.

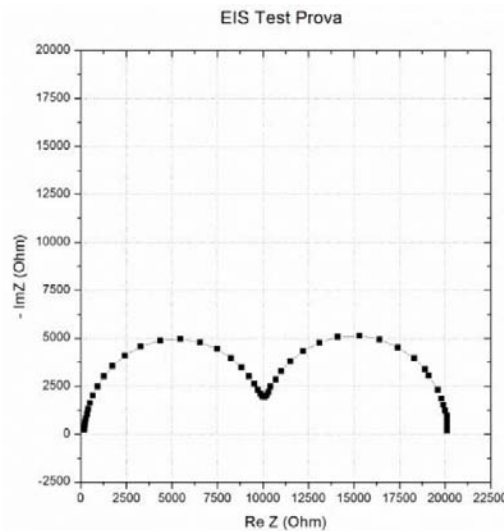


Figura 2.17: Esempio di spettro Zedscope

2.2. Procedure sperimentali

In questa sezione vengono descritte le procedure adottate per la preparazione della cella, i possibili problemi che si possono verificare nella sperimentazione e le soluzioni adottate per ovviare a tali problemi. La procedura sperimentale consiste in 7 fasi principali:

1. fabbricazione della cella: tipologia, caratteristiche, elettrodi
2. calcinazione degli elettrodi
3. scelta e collegamento dei collettori di corrente
4. utilizzo del diffusore
5. montaggio della cella all'interno dell'unità Probostat™ A6
6. sigillatura della cella
7. condizionamento della cella e avvio delle prove sperimentali.

Se le diverse operazioni presenti nelle 7 fasi vengono eseguite correttamente, si ottengono condizioni ideali per effettuare le misure d'interesse della cella in esame. Nelle successive immagini viene rappresentato un esperimento non andato a buon fine, molto probabilmente per problemi nella fase di formazione (tipicamente una pressa difettosa) che hanno portato alla rottura della cella e alle conseguenti perdite, visibili applicando della soluzione Snoop® sulla superficie e facendo scorrere del gas (*Figura 2.18*). In *Figura 2.19* si possono notare le crepe formatesi per via degli stress termo-meccanici, oltre che un grosso foro centrale. Infine, in *Figura 2.20* si nota un dettaglio delle suddette crepe.



Figura 2.18: Perdita



Figura 2.19: Crepe e foro centrale



Figura 2.20: Dettaglio delle crepe

2.2.1. La cella

Per quanto riguarda la cella scelta per condurre le prove sperimentali, si tratta di una cella “home-made”, prodotta dall’Università degli Studi di Udine. Questa tipologia di cella SDC elettrolita-supportata ha un diametro di 25 mm ed è formata dai seguenti componenti:

- anodo composto di Cu/Pd/CZ80, in cui il Cu costituisce il 10% in peso, il Pd l’1% in peso, mentre la CZ80 è formata da 20% in peso di CeO_2 e 80% in peso di ZrO_2 ;
- elettrolita di SDC;
- catodo di LSCF.

La CeO_2 viene stabilizzata con un 10% molare di Sm_2O_3 .

2.2.1.1. *Procedura di preparazione*

La polvere di SDC contenente grafite come promotore per la di formazione pori è stata pressata monoassialmente con una polvere di SDC pura. Questo doppio strato è stato calcinato in aria a 1400°C per 3 ore, producendo uno strato scaffold (ossia il supporto) poroso di spessore pari a 150 µm su uno strato di elettrolita denso di SDC di spessore 380 µm. L'anodo è ottenuto per tecnica di infiltrazione. Questa tecnica è simile all'impregnazione dry, in quanto i precursori dei componenti anodici vengono gocciolati sulla matrice porosa di SDC in forma di nitrati e successivamente calcinati. Dopo aver formato l'anodo e l'elettrolita, la cella viene fatta essiccare a temperatura ambiente per due notti. Il catodo di LSCF (con spessore di 40 µm circa) è stato spalmato sull'altro lato della cella, dopodiché la fuel cell è stata lasciata essiccare nuovamente per due notti. Lo scaffold poroso di SDC è stato poi impregnato con soluzioni a base di Cu e di Pd/CZ80, ripetendo gli step di impregnazione e calcinazione a 600°C, fino a che non si raggiungono le specifiche desiderate. La cella risultante viene calcinata a 700°C per 3 ore.

2.2.2. *Calcinazione*

Al fine di fissare il materiale elettrodico all'elettrolita e permettere la formazione di un'interfaccia omogenea, è necessario calcinare gli elettrodi ad alta temperatura. La calcinazione, in termini di temperatura, velocità di riscaldamento e permanenza ad alta temperatura, influenza fortemente la morfologia degli elettrodi e, di conseguenza, le performance della cella. L'attività elettrochimica degli elettrodi è infatti fortemente dipendente dall'estensione della Three Phase Boundary (TPB), che a sua volta è influenzata dalla temperatura di sinterizzazione e, in ultima analisi, dalla procedura di preparazione. In letteratura è possibile trovare diversi articoli riguardanti la variazione delle prestazioni della cella in base alla temperatura e alla durata dell'esposizione. Questi due parametri vengono valutati in funzione dell'influenza che hanno sulla resistenza interna degli elettrodi e la loro polarizzazione. Alcuni autori ad esempio suggeriscono di introdurre uno strato di ossido di cerio dopato con gadolinio (gadolinium-doped-ceria, GDC) tra l'elettrolita e il catodo, sempre con lo scopo di aumentare le performance della cella.

In laboratorio è stata seguita una procedura di condizionamento prima dell'esecuzione degli esperimenti, portando la cella sotto corrente di azoto a 600°C e tenendola in queste condizioni per circa 18h. Questa procedura ha lo scopo di compattare ulteriormente i componenti della cella.

2.2.3. *I collettori di corrente*

In una cella elettrochimica i collettori di corrente hanno l'obiettivo di raccogliere la corrente su tutta la superficie elettrodica. Nelle celle SOFC, gli elettrodi devono avere le seguenti caratteristiche:

- essere compatibili con gli altri elementi della cella;
- presentare elevata conduttività elettronica e nessuna conduttività ionica ad alte temperature ;

- essere chimicamente stabili in ambiente ossidante e riducente.

I collettori sono costituiti da reti metalliche che vengono collegate tramite dei fili dello stesso materiale alle connessioni elettriche presenti nel basamento dell'unità Probostat™ A6. Per la sperimentazione sono stati utilizzati collettori in argento. L'argento è stato scelto per ragioni economiche e perché non promuove l'attività elettrochimica, cosa che invece avviene nel caso del platino. Rimane quindi inerte dal punto di vista chimico.

I collettori sono stati prodotti in laboratorio, ritagliando una rete d'argento (40×40 mesh e diametro del filo di 0,11 mm), attaccandone un quadrato sopra il catodo ed uno sopra l'anodo tramite una pasta conduttiva a base di argento (*Figura 2.21*).

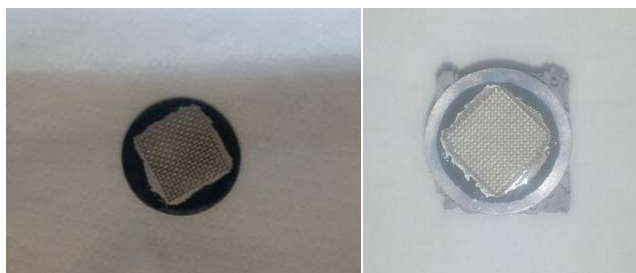


Figura 2.21: Un collettore di corrente: lato anodico (A) e lato catodico (B)

Una volta essiccate, le reti vengono collegate con le connessioni dell'unità Probostat™ A6 attraverso dei fili di argento del diametro di 0,5 mm (*Figura 2.22*).

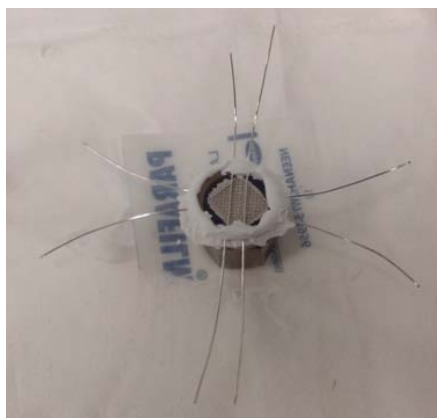


Figura 2.22: Collettore di corrente con fili collettori applicati

2.2.4. Sigillante

Per poter effettuare una corretta analisi della cella sperimentata, è necessario isolare il compartimento anodico da quello catodico affinché non si verificano bypass di gas, fenomeno che comprometterebbe il funzionamento degli esperimenti. Per la cella analizzata nella tesi è stato utilizzato come sealing una pasta di cemento termico (Aremco CAP-552). In *Figura 2.23* viene

mostrata la cella completa nei suoi elementi, montata sull'unità Probostat™ A6 e pronta per le prove sperimentali.



Figura 2.23: Cella montata sul Probostat™ A6 e inserita nell'impianto

Affinché il sealing funzionasse correttamente è stato necessario adottare uno specifico processo di curing:

1. una volta applicato, il cemento termico è stato fatto asciugare a temperatura ambiente;
2. Con una rampa di 1°C/min, il campione è stato riscaldato a 100°C e mantenuto a tale temperatura per 2h;
3. Infine è stato portato a 260°C e mantenuto a tale temperatura per altre 2h;
4. Una volta trascorso questo tempo è stato infine possibile portare la cella alla temperatura operativa di interesse per il primo set di prove, pari a $T = 600^{\circ}\text{C}$.

La resina epossidica con cui si fissa il diffusore va scaldata a 100°C per 1h in modo da garantire adesione e tenuta. Questo stadio viene eseguito in concomitanza con il primo stadio di riscaldamento del cemento. La successiva rampa di riscaldamento della cella fino alle temperature operative garantisce la combustione della parte organica della resina e la tenuta della parte dell'argento metallico.

2.3. *Tipologia delle prove effettuate*

Le prove sono state effettuate alimentando sempre un flusso anodico e catodico pari a 100 Ncc/min, mentre è stata variata di volta in volta la composizione percentuale.

Per ogni variazione di composizione a 600°C è stata effettuata una prova di polarizzazione interposta a due prove di impedenza. La scelta di effettuare la prova di impedenza sia prima che dopo la curva di polarizzazione è dovuta al fatto che durante la polarizzazione si assiste a una certa conversione dei reagenti, che porta alla formazione di H₂O, che dovrà essere smaltita per contro-diffusione al termine della prova. Un'analisi di impedenza eseguita troppo rapidamente al termine della prova di polarizzazione può evidenziare archi più resistivi: quando invece il risultato coincide

con quello ottenuto prima della polarizzazione, si è ragionevolmente certi che il sistema sia tornato nelle condizioni iniziali e si possa procedere con le analisi successive.

Durante la notte la cella viene mantenuta alla temperatura operativa e nello stesso tempo alimentata da una miscela anodica al 25% di H_2 in N_2 di 30 Ncc/min e una miscela catodica di 100 Ncc/min di aria. Questa condizione viene indicata come “overnight”.

Capitolo 3

3. Descrizione dei modelli matematici utilizzati

I modelli utilizzati nel presente lavoro di tesi hanno permesso di simulare le curve di polarizzazione e di impedenza della SOFC analizzata a partire da condizioni operative assegnate, alimentando quattro diversi tipi di combustibile: idrogeno, monossido di carbonio, metano e syngas (miscela di H_2 e CO), puri o in miscela. Sono stati inoltre introdotti componenti aggiuntivi inerti e non: azoto, elio, acqua e anidride carbonica. Il modello utilizzato per la curva di polarizzazione, frutto di un ampliamento di un modello utilizzato anche in precedenti lavori di tesi [3.1], è isoterma, stazionario e monodimensionale. L'analisi delle curve di impedenza è stata, invece, eseguita mediante un modello isoterma, dinamico e monodimensionale [3.2].

3.1. Curva di Polarizzazione

Le curve di polarizzazione permettono di descrivere la variazione del potenziale elettrico, misurato ai capi della cella, in funzione della densità di corrente estratta e sono, quindi, degli ottimi strumenti di valutazione delle prestazioni della fuel cell. In *Figura 3.1* si riporta l'andamento generico di una curva di polarizzazione.

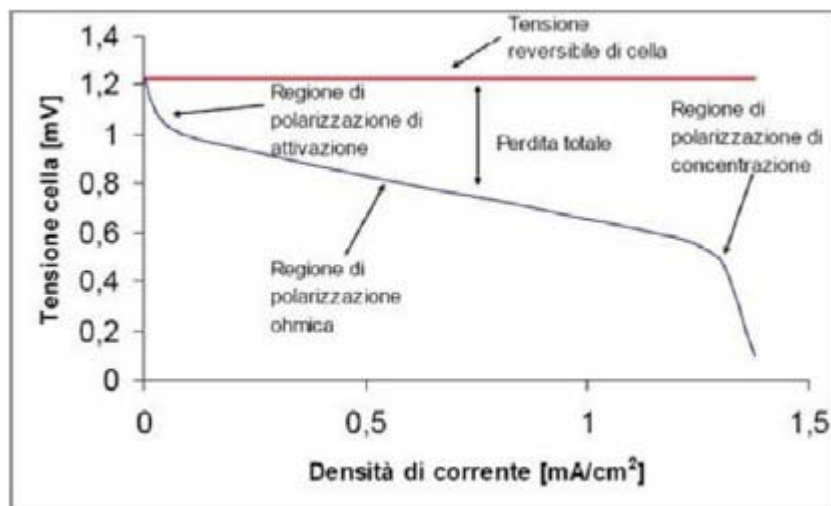


Figura 3.1: Curva di polarizzazione generica

La curva riportata in figura mostra che il potenziale della fuel cell diminuisce all'aumentare della corrente; in particolare, esso parte da un valore iniziale detto OCV (*Open Cell Voltage*, potenziale a cella aperta), ottenuto a corrente nulla, e si annulla 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: dal punto di vista del bilancio di materia, tale condizione corrisponde ad una situazione di conversione nulla dei reagenti.

Quando la corrente viene estratta dalla cella e si ottiene una conversione netta dei reagenti, il potenziale diminuisce a causa dell'attivazione di fenomeni di polarizzazione, che inducono delle cadute di potenziale rispetto a quello nernstiano di equilibrio.

Per questi motivi, l'approccio classico per il calcolo della curva di polarizzazione prevede di stimare il potenziale della cella a partire dal potenziale di Nernst, a cui si sottraggono i termini associati ai diversi fenomeni di polarizzazione, secondo la seguente relazione (3.1):

$$E_{cella} = E_{Nernst} - \eta_{act_{an}} - \eta_{act_{cat}} - \eta_{ohm} - \eta_{leakage} \quad (3.1)$$

Il potenziale di Nernst è calcolato a partire dalla relazione:

$$E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \left(\prod_{i=1}^n a_i^{v_i}(T, P, x) \right) \quad (3.2)$$

Dove E_0 è il potenziale standard della reazione, calcolato alla temperatura T di reazione e ad 1 atm. 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 della (3.2) sono sostituiti dalle pressioni parziali delle specie all'interfaccia e, pertanto, si ottiene l'equazione (3.3) seguente:

$$E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \left(\prod_{i=1}^n (P_i)^{v_i} \right) \quad (3.3)$$

Tale relazione viene utilizzata nel modello per il calcolo del potenziale di Nernst.

Gli altri contributi che compaiono all'interno dell'equazione della (3.1) sono le polarizzazioni legate, rispettivamente, all'attivazione delle reazioni elettro-chimiche anodiche e catodiche, alle perdite ohmiche ed alla non perfetta tenuta della cella (*leakage*); tali contributi vengono ora presentati nel dettaglio.

Polarizzazione di attivazione (η_{act}): è la perdita legata all'attivazione della reazione elettrochimica ed è associata al contributo di tensione che è necessario spendere per superare la soglia energetica di attivazione della reazione considerata. Per calcolare questa perdita è stata utilizzata l'equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_0(T, P, \vec{x}) \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_{an} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_{cat} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] \right\} \quad (3.4)$$

dove:

- i è la densità di corrente estratta dalla cella (mA/cm^2);
- i_0 è la densità di corrente di scambio (mA/cm^2);
- α_{an} e α_{cat} sono i coefficienti di trasferimento di carica anodico e catodico rispettivamente;
- n_{el} il numero di elettroni scambiati nella reazione.

La relazione di Butler-Volmer è definita per ciascuna semireazione elettrochimica che avviene all'interno della cella: i valori di η_{act} , di i_0 e dei coefficienti α sono diversi a seconda che la semireazione considerata sia quella anodica o catodica; per questo motivo all'interno dell'equazione (3.1) sono definiti sia un valore di polarizzazione per il processo anodico sia un valore di polarizzazione relativo al processo catodico.

L'utilizzo della relazione di Butler-Volmer permette di collegare, in maniera implicita, il valore della polarizzazione della semireazione al valore della corrente prodotta dalla cella e, attraverso il termine relativo alla corrente di scambio i_0 (funzione di temperatura, pressione e composizione all'interfaccia elettrodo/elettrolita), viene anche introdotta la legge cinetica della semireazione elettrochimica considerata: in questo modo, tale equazione permette di esprimere la relazione fra cinetica chimica e caduta di potenziale associata.

Polarizzazione ohmica (η_{ohm}): è la caduta di tensione dovuta alla resistenza al trasporto delle specie elettriche all'interno della cella (i.e. gli elettroni negli elettrodi e gli ioni attraverso l'elettrolita). Per calcolare questa perdita si utilizza l'equazione (3.5) seguente

$$\eta_{ohm} = i \cdot R_{Cella} \quad (3.5)$$

dove R_{Cella} è la resistenza globale della cella ed include, quindi, le resistenze elettroniche, ioniche e di contatto: nel modello utilizzato, si ipotizza che il contributo principale sia dato dalla resistenza al trasporto degli ioni attraverso l'elettrolita; di conseguenza, potranno essere trascurate tutte le resistenze associate al trasporto degli elettroni, dal momento che la conducibilità elettronica dei materiali che costituiscono l'anodo ed il catodo della cella è sufficientemente elevata.

La resistenza della cella (R_{cella}) dipende dalla sua sezione trasversale (S_{cella}), dallo spessore (l_{el}) e dalla conducibilità ionica dell'elettrolita (σ_{ion}) ed è definita dall'equazione (3.6):

$$R_{cella} = \frac{l_{el}}{\sigma_{ion} S_{cella}} \quad (3.6)$$

La resistenza della cella (R_{cella}) è legata alla resistività dalla relazione (3.7) seguente:

$$\hat{R}_{el} = R_{cella} \cdot S_{cella} \quad (3.7)$$

Da un 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, σ_{ion}^0 , e l'energia di attivazione, E_{att}^{ion}) vengono determinati sperimentalmente, come verrà mostrato nel prossimo capitolo del presente lavoro di tesi. La conducibilità ionica dell'elettrolita è, quindi, espressa come:

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_{ion}^0}{T} \exp\left(-\frac{E_{att}^{ion}}{RT}\right) \quad (3.8)$$

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 microporosità, 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. Tale fenomeno, difficilmente evitabile nella pratica, comporta una diminuzione della tensione ottenibile dalla fuel cell anche a circuito aperto.

In letteratura si utilizza la seguente relazione empirica (3.9) per definire questa polarizzazione:

$$\eta_{leakage} = \eta_{leakage}^0 \cdot \left(1 - \frac{i}{i_{leakage}}\right) \quad (3.9)$$

dove:

- $\eta_{leakage}^0$ è la differenza ottenuta tra il potenziale di Nernst atteso e l'OCV misurato sperimentalmente;
- $i_{leakage}$ è un parametro ottenuto per adattamento a partire dai dati sperimentali.

Facendo riferimento all'equazione della curva di polarizzazione (3.1), 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 (η_{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 tale perdita si utilizza l'equazione (3.10):

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{n_{el}F} \ln \prod_{i=1}^n \left(\frac{P_i^W}{P_i^B}\right)^{\nu_i} \quad (3.10)$$

dove P_i^W e P_i^B esprimono, 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. Inoltre, è d'uso scrivere un termine di polarizzazione per concentrazione riferito al catodo ed 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 quando questo è valutato utilizzando la composizione all'interfaccia. È possibile esplicitare le polarizzazioni di concentrazione calcolando il potenziale di Nernst considerando la composizione del bulk della fase gassosa, come mostrato nella relazione (2.11):

$$E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \prod_{i=1}^n (P_i^B)^{v_i} - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \prod_{i=1}^n \left(\frac{P_i^W}{P_i^B} \right)^{v_i} = E_{Nernst}(\vec{P}^B) - \eta_{conc} \quad (3.11)$$

Tutto ciò vale nel caso di un'alimentazione costituita da una sola specie combustibile, come metano, idrogeno e monossido di carbonio alimentati puri e in miscela con inerti (azoto o elio). L'alimentazione con gas di sintesi sarà, invece, esaminata dettagliatamente nel *Paragrafo 3.4*.

3.2. 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 quali la densità di corrente estratta, la temperatura, la pressione e la composizione del combustibile alimentato.

Facendo riferimento all'equazione della curva di polarizzazione (3.1), 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 necessario adottare un modello che sia in grado di descrivere la diffusione del gas nel mezzo poroso; per questo motivo si è scelto di utilizzare il modello *Dusty Gas*. Le equazioni del problema della diffusione con reazione sono le seguenti:

$$\frac{dC_j}{dz} + \sum_j^{N_{Specie}} \frac{C_j J_i - C_j J_j}{C_{tot} D_{ij}^{Mol,eff}} + \frac{J_i}{D_i^{Knu,eff}} + \frac{B}{\mu} \frac{C_i}{D_i^{Knu,eff}} \frac{dP}{dz} = 0 \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} \cdot \varepsilon = - \frac{\partial J_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{N_{Reazioni}} v_{ij} r_{het} a_s \quad (3.13)$$

Per calcolare la concentrazione della specie *i*-esima è necessario introdurre il flusso molare diffusivo J_i (mol/m²/s) corrispondente. L'equazione (3.13) esprime la variazione di tale flusso, causata dalla presenza di reazioni eterogenee che si sviluppano lungo la coordinata assiale *z* dell'elettrodo: nel caso dell'anodo, dove si possono attivare le reazioni di Steam Reforming e di Water Gas Shift, il termine r_{het} può essere diverso da zero (a seconda della composizione del combustibile); al catodo, invece, non è presente alcuna reazione eterogenea in grado di consumare l'ossigeno e, per questo motivo, r_{het} sarà nullo. Come spiegato successivamente, le reazioni elettrochimiche si considerano concentrate all'interfaccia fra elettrodo ed elettrolita.

La (3.12) 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 sia il meccanismo di diffusione molecolare delle specie gassose sia quello alla Knudsen; la presenza del termine di diffusione alla Knudsen impone la necessità di introdurre un termine di flusso viscoso, funzione della variazione di pressione lungo la coordinata assiale dell'elettrodo.

I coefficienti di diffusione molecolare binaria della specie *i*-esima in presenza della specie *j*-esima ($D_{ij}^{Mol,eff}$) sono stati stimati con la relazione di Fuller (3.14):

$$D_{ij}^{Mol,eff} = \frac{0.00143 \cdot T^{1.75}}{P \cdot \sqrt{\frac{2}{\frac{1}{Mm_i} + \frac{1}{Mm_j}}}} \cdot (vol_i^{1/3} + vol_j^{1/3})^2 \quad (3.14)$$

In questa equazione compiano i termini legati ai volumi di diffusione delle molecole *i* e *j*, disponibili nei database termodinamici [3.3]; per le specie utilizzate nel modello, tali volumi vengono riportati in *Tabella 3.1*:

Specie	Volume [cm ³ /mol]
H ₂	7,07
H ₂ O	12,7
CH ₄	40,6
CO	18,9
CO ₂	26,9
O ₂	16,6
N ₂	17,9
He	2,88

Tabella 3.1: Volumi molari di diffusione

La diffusione secondo Knudsen è descritta dall'equazione (3.15):

$$D_i^{Knu} = 0.97 \cdot r_p \sqrt{\frac{T}{Mm_i}} \quad (3.15)$$

dove r_p è il raggio medio del poro, espresso in μm (D_i^{Knu} è definito in cm^2/s).

Nell'equazione del modello *Dusty Gas* compaiono i coefficienti di diffusione efficaci; la riduzione dei termini diffusivi, dovuta alla presenza di un mezzo poroso, viene considerata attraverso i parametri di porosità ε (grado di vuoto) e tortuosità τ :

$$D_{ij}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \quad (3.16)$$

Per stimare il flusso viscoso, si utilizza il coefficiente di permeabilità, B , secondo Carman e Kozeny:

$$B = \frac{d_{part}^2}{72} \cdot \frac{\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (3.17)$$

Nella (3.17) compaiono il diametro medio delle particelle che compongono il solido poroso (d_{part}) ed il grado di vuoto (ε) della struttura. La viscosità dinamica viene stata stimata dalla relazione di Chung, unita alle regole di miscelazione secondo Wilke:

$$\mu_i = 40.85 \cdot \frac{F_C \sqrt{TMm_i}}{V_C^{2/3} \Omega_V} \quad (3.18)$$

Nella (3.18), F_C e Ω_V indicano, rispettivamente, il fattore di forma della specie e l'integrale di collisione, entrambi stimati 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 considerare il meccanismo di diffusione alla Knudsen oltre a quello molecolare e, contemporaneamente, di 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 delle moli, si ha una variazione significativa della pressione negli elettrodi, in particolare nell'anodo. Il modello *Dusty Gas* considerato è ottenuto per estensione del modello di diffusione secondo Stefan e Maxwell, valido per gas a bassa densità; tale modello è fondato sull'ipotesi che, all'interno di una miscela gassosa multicomponente, la forza esercitata sulla singola molecola, dovuta al gradiente di potenziale chimico, viene bilanciata esclusivamente dalle forze di attrito, derivate dalle collisioni con le altre molecole durante il moto all'interno del volume della miscela.

Considerando una miscela multicomponente, questo bilancio porta alla seguente equazione (3.19)

$$-\frac{d\tilde{\mu}_i}{dz} = \frac{RT}{D_{ij}} \cdot \sum_j^{N_{Specie}} x_j \cdot (u_i - u_j) \quad (3.19)$$

dove:

- $\tilde{\mu}_i$ è il potenziale chimico molare della specie i-esima, definito in J/mol;
- x_j è la frazione molare della specie j-esima;
- u la velocità, espressa in m/s.

Nell'ipotesi di gas ideali, la relazione (3.19) può essere riscritta come:

$$-\frac{dC_i}{dz} = \sum_j^{N_{specie}} \frac{C_j J_i - C_i J_j}{D_{ij}^{Mol} C_{tot}} \quad (3.20)$$

in cui C_i identifica la concentrazione delle specie i -esima, C_{tot} è la concentrazione totale e J i flussi molari diffusivi. Dall'approccio adottato nel modello di Stefan-Maxwell, si ricava il modello *Dusty Gas* ipotizzando che:

1. il sistema è all'equilibrio meccanico, raggiungibile più velocemente rispetto a quello chimico;
2. la pressione operativa può variare nel volume considerato,
3. oltre alla miscela multicomponente di N_{specie} , è presente una specie $N+1$ -esima (detta *Dust*) immobile, di concentrazione omogenea e peso molecolare infinito;
4. la forza esercitata su ciascuna molecola, a causa al 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 (i.e. forze elettrochimiche, forza centrifuga). Tali forze si considerano presenti soltanto nel caso della specie *Dust* e mantengono le particelle immobili anche in presenza di gradienti di pressione; vengono, invece, considerate 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 3.2* seguente si riporta lo schema descritto dal modello.

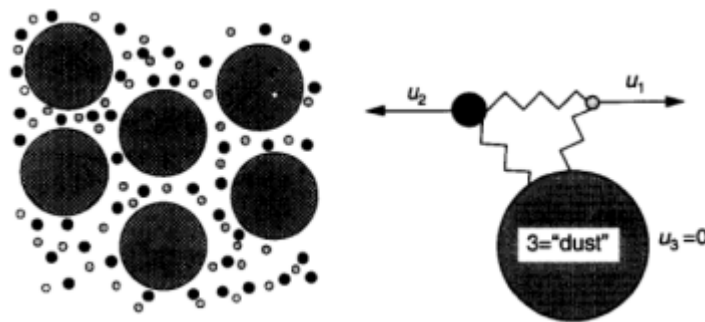


Figura 3.2: Schema del modello Dusty Gas

Considerate le ipotesi elencate, a partire dal bilancio di forze si ottiene la seguente equazione (3.21):

$$-\frac{dC_i}{dz} = \sum_j^{N_{specie}} \frac{C_j J_i - C_i J_j}{D_{ij}^{Mol} C_{tot}} + \frac{J_i}{D_i^{Knu}} \quad (3.21)$$

dove compaiono sia il termine di diffusione molecolare sia quello secondo Knudsen.

Nel caso di diffusione di gas all'interno di strutture a porosità aperta, si include, 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 e definita dall'equazione (3.22):

$$v = \frac{B}{\mu} \cdot \frac{dP}{dz} \quad (3.22)$$

A seguito di vari passaggi matematici, si ottiene l'equazione (3.13) descritta in precedenza.

3.3. Modello della SOFC

Per poter calcolare la tensione ai capi della cella, nota la corrente (o viceversa), è necessario accoppiare all'equazione (3.1), che definisce la curva di polarizzazione, il sistema di equazioni del problema di diffusione con reazione (relazioni (3.12) e (3.13)). Nel presente lavoro di tesi, è stato utilizzato un modello isoterma, dinamico e monodimensionale per risolvere il problema della diffusione con reazione. Le ipotesi aggiuntive adottate sono:

- considerare le specie come gas perfetti;
- trascurare eventuali gradienti radiali;
- considerare costanti all'interno degli elettrodi le caratteristiche morfologiche, elettriche e chimiche;
- considerare costante il potenziale all'interno degli elettrodi;
- considerare localizzata all'interfaccia elettrodo/elettrolita la reazione elettrochimica.

Queste ipotesi sono ragionevoli nel caso di celle di piccole dimensioni, come quella utilizzata 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 rispetto 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 tra i materiali è imperfetto per la presenza di eventuali 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 e si assume di poter trascurare la resistenza di contatto fra collettore ed elettrodo. Avendo assunto costanti le proprietà dei materiali, si ipotizza implicitamente che siano assenti discontinuità in grado di causare resistenze al trasporto di corrente negli elettrodi.

Ipotizzare che il potenziale sia costante all'interno degli elettrodi è, invece, un'ipotesi più restrittiva: nella realtà, esiste una distribuzione del potenziale della cella, dovuta al fatto che la *TPB* non è strettamente limitata all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita, 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 e, in particolare, in corrispondenza della superficie di contatto con l'elettrolita.

A fronte di tutte queste ipotesi, la *Figura 3.3* mostra lo schema del reattore utilizzato per la sperimentazione di laboratorio (*Figura 3.3a*) e lo schema semplificato descritto dal modello (*Figura 3.3b*) per la reazione di ossidazione di idrogeno all'anodo.

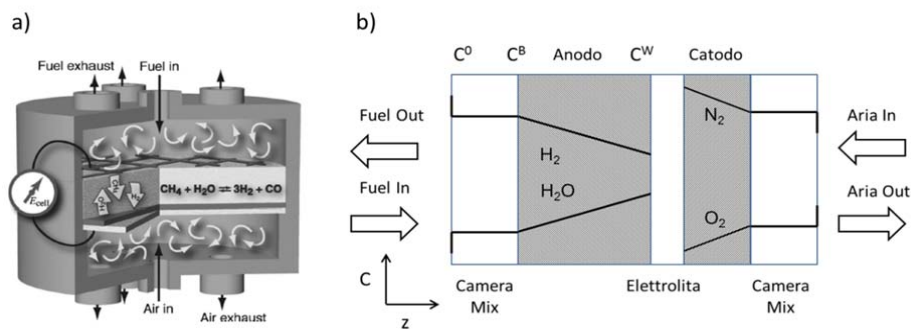


Figura 3.3: a) Reattore sperimentale; b) Reattore modellato

Lo schema sperimentale (*Figura 3.3a*) 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; tra la superficie degli elettrodi e quella del diffusore viene lasciato spazio sufficiente per garantire la miscelazione completa tra il flusso in alimentazione e quello uscente dalla cella.

La *Figura 3.3b* mostra la variazione della concentrazione delle specie reagenti lungo la coordinata assiale 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 un modello a gradiente massimo di tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) ed il bulk della fase gassosa è considerato a concentrazione costante e pari a C_B . All'interno degli elettrodi, si genera un gradiente assiale di concentrazione dovuto alla 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 deve considerare 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 $2 \cdot N_{specie} + 8$ nel caso di sistemi alimentati con una sola specie capace di compiere una reazione di elettro-ossidazione all'anodo; in particolare, tali incognite sono:

- le concentrazioni della fase gas anodica e catodica per ciascuna specie (N_{specie});

- i flussi molari diffusivi anodici e catodici per ciascuna specie (N_{Specie});
- la pressione del volume anodico (P_{Anodo});
- la pressione del volume catodico (P_{Catodo});
- il potenziale di cella (E_{cella}) o la densità di corrente (i);
- il potenziale di Nernst, il sovrapotenziale ohmico, di attivazione anodica e catodica e di leakage.

In conclusione, 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) del primo ordine; per poterlo risolvere è necessario definire le condizioni al contorno di tutte le variabili differenziali.

Le condizioni al contorno all'interfaccia gas/elettrodo ($z = 0$) sono:

$$F_{tot,anodo}^{In} \cdot x_{i,anodo}^0 - F_{tot,anodo}^{Out} \cdot x_{i,anodo}^B - J_i \cdot A_{anodo} = 0 \quad (3.23)$$

$$F_{tot,catodo}^{In} \cdot x_{i,catodo}^0 - F_{tot,catodo}^{Out} \cdot x_{i,catodo}^B - J_i \cdot A_{catodo} = 0 \quad (3.24)$$

$$P_{anodo} = P_0 \quad (3.25)$$

$$P_{catodo} = P_0 \quad (3.26)$$

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

$$F_{tot,anodo}^{In} - F_{tot,anodo}^{Out} - \sum_i^{N_{Specie}^{anodo}} J_i \cdot A_{anodo} = 0 \quad (3.27)$$

$$F_{tot,catodo}^{In} - F_{tot,catodo}^{Out} - \sum_i^{N_{Specie}^{catodo}} J_i \cdot A_{catodo} = 0 \quad (3.28)$$

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

$$i = n_{el} F \frac{J_i}{v_i^{elettro}} \quad (3.29)$$

L'equazione (3.29) esprime il legame fra la densità di corrente estratta dalla cella ed il flusso molare diffusivo di ciascuna specie coinvolta nella reazione elettrochimica.

3.4. Modello della SOFC alimentata con gas di sintesi

Uno degli obiettivi del presente lavoro di tesi è lo studio dell'elettro-ossidazione parallela e concomitante di due specie chimiche, H_2 e CO ; per questo motivo, il modello della SOFC appena descritto, è stato sviluppato per consentire la simulazione delle prove sperimentali svolte alimentando syngas. La coalimentazione di due specie reagenti, porta ad un'interpretazione più complessa del potenziale di Nernst che, tipicamente, è definito nel caso di una sola reazione dominante di elettro-ossidazione anodica. Si deve, quindi, introdurre nel modello una modalità di calcolo per risolvere la contemporanea ossidazione di idrogeno e monossido di carbonio presente all'anodo della fuel cell analizzata. L'ipotesi fondamentale utilizzata per lo sviluppo del modello è stata proposta in letteratura da Yoshida [3.4] e si basa sul considerare la cella come un circuito elettrico equivalente, come mostrato in *Figura 3.4*:

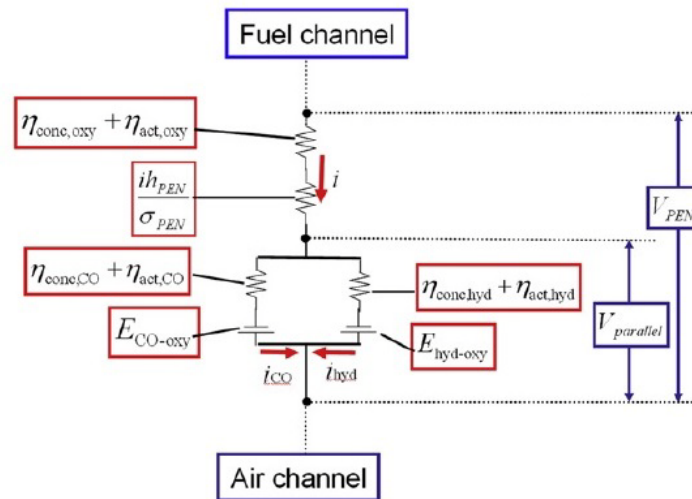


Figura 3.4: Circuito equivalente di una SOFC alimentata con syngas [3.4]

All'anodo della cella possono avvenire simultaneamente le seguenti relazioni di elettro-ossidazione:



Tali reazioni avvengono contemporaneamente nello strato anodico della cella e sono considerate equipotenziali; per questo motivo, l'anodo può essere modellato come un parallelo elettrico, caratterizzato da due rami equipotenziali, nei quali la corrente viene ripartita.

Le grandezze principali vengono definite utilizzando le seguenti equazioni:

$$i_{Tot} = i_{O_2} = i_{H_2} + i_{CO} \quad (3.32)$$

$$V_{Parallel} = E_{Nernst}^{H_2} - \eta_{att}^{H_2} = E_{Nernst}^{CO} - \eta_{att}^{CO} \quad (3.33)$$

La densità di corrente totale estratta dalla cella è definita dalla somma di due contributi distinti, uno dovuto all'elettro-ossidazione del monossido di carbonio (i_{CO}) e l'altro alla reazione dell'idrogeno (i_{H_2}). La densità di corrente totale così definita, uguaglia anche la densità di corrente ottenuta considerando la reazione di riduzione dell'ossigeno catodico.

La tensione ai capi dell'anodo è definita sia come differenza tra il potenziale di Nernst dell'idrogeno ($E_{Nernst}^{H_2}$) e la sua relativa perdita di polarizzazione per attivazione ($\eta_{att}^{H_2}$) sia come differenza calcolata tra il potenziale nernstiano del monossido di carbonio (E_{Nernst}^{CO}) e la sua relativa perdita di polarizzazione per attivazione (η_{att}^{CO}).

Per calcolare il potenziale della cella (E_{cella}) non è più possibile utilizzare l'equazione (3.1), ma è necessario introdurre una nuova equazione, anch'essa derivata dall'analogia elettrica mostrata in Figura 3.4.

$$E_{cella} = V_{Parallel} - \eta_{ohm} - \eta_{att_{cat}} - \eta_{leakage} \quad (3.34)$$

La tensione ai capi della cella può essere calcolata come differenza di vari contributi a partire dalla tensione dello strato anodico ($V_{Parallel}$); in particolare, dalla tensione generata dal parallelo anodico si sottraggono le perdite di polarizzazione ohmiche e quelle relative all'attivazione catodica e di leakage. Considerando l'equazione (3.31), è possibile riformulare l'equazione (3.34) come:

$$\begin{aligned} E_{cella} &= E_{Nernst}^{CO} - \eta_{att}^{CO} - \eta_{ohm} - \eta_{att_{cat}} - \eta_{leakage} = \\ &= E_{Nernst}^{H_2} - \eta_{att}^{H_2} - \eta_{ohm} - \eta_{att_{cat}} - \eta_{leakage} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Tale trattazione è corretta per tutti i punti della curva di polarizzazione in cui la corrente è diversa da zero; nel caso dell'OCV, caratterizzato da un valore nullo di densità di corrente estratta dalla SOFC, l'equazione (3.34) non risulta corretta. Infatti, dal momento che tutte le perdite di polarizzazione si annullano, all'OCV si ha:

$$OCV = V_{Parallel} \quad (3.36)$$

Si ritrova, di conseguenza, un'inconsistenza del modello nel punto di potenziale a cella aperta, come mostra l'equazione (3.37):

$$V_{Parallel} = E_{Nernst}^{H_2} - 0 = E_{Nernst}^{CO} - 0 \rightarrow E_{Nernst}^{H_2} \neq E_{Nernst}^{CO} \quad (3.37)$$

All'OCV le perdite di attivazione del monossido di carbonio e dell'idrogeno sono nulle e ciò porta all'uguaglianza tra il potenziale nernstiano di CO e quello di H₂; tale conclusione, però, non è vera. Per rendere il modello termodinamicamente consistente è stata introdotta la relazione (3.38), che permette di calcolare il potenziale di Nernst per un'alimentazione composta da syngas:

$$E_{Nernst}^{Syngas} = \frac{i_0^{H_2}}{(i_0^{H_2} + i_0^{CO})} E_{Nernst}^{H_2} + \frac{i_0^{CO}}{(i_0^{H_2} + i_0^{CO})} E_{Nernst}^{CO} \quad (3.38)$$

L'equazione (3.38) rappresenta una media dei potenziali di Nernst, relativi alle singole specie ossidanti presenti nel gas di sintesi, pesata sulle densità di corrente di scambio all'equilibrio ($i_0^j / \sum_j i_0^j$). Il prodotto tra questa frazione ed il potenziale di Nernst rappresenta la frazione massima di potenziale convertibile da ciascuna specie; nel caso in cui una delle due specie elettro-ossidanti non viene alimentata, la relazione non perde di consistenza. Per esempio, se la concentrazione di idrogeno fosse nulla, anche $i_0^{H_2}$ dovrà essere, necessariamente, pari a zero e, di conseguenza, si avrà:

$$\frac{i_0^{CO}}{i_0^{CO} + 0} \cdot E_{Nernst}^{CO} = E_{Nernst}^{CO} \quad (3.39)$$

Ciò dimostra che la relazione (3.38) può essere considerata termodinamicamente consistente anche nel caso in cui venisse alimentata una sola specie reagente all'anodo della cella. Tale equazione permette, quindi, di recuperare anche la consistenza fisica del modello.

Per poter calcolare la tensione ai capi della cella, nota la corrente (o viceversa), occorre accoppiare il problema elettrico, definito dall'equazione (3.34), con quello diffusivo, equazione (3.13), utilizzando un modello isoterma, dinamico e monodimensionale. Le ipotesi semplificative utilizzate sono le stesse introdotte nel paragrafo precedente.

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

- le concentrazioni della fase gas anodica e catodica per ciascuna specie (N_{Specie});
- i flussi molari diffusivi anodici e catodici per ciascuna specie (N_{Specie});
- la pressione del volume anodico (P_{Anodo});
- la pressione del volume catodico (P_{Catodo});
- il potenziale di cella (E_{cella}) o la densità di corrente estratta dalla fuel cell (i);
- la densità di corrente dovuta all'elettro-ossidazione di idrogeno (i_{H_2});
- la densità di corrente dovuta all'elettro-ossidazione di monossido di carbonio (i_{CO});
- il potenziale di Nernst di H_2 ($E_{Nernst}^{H_2}$) e di CO (E_{Nernst}^{CO});
- il potenziale di Nernst della cella, il sovrapotenziale ohmico, di attivazione catodica e di leakage;
- il potenziale di attivazione relativo all'idrogeno ($\eta_{att}^{H_2}$) ed al monossido di carbonio (η_{att}^{CO}).

In conclusione, 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) del primo ordine, la cui soluzione è vincolata alla definizione delle condizioni al contorno relative a tutte le variabili differenziali utilizzate; tali condizioni sono le stesse presentate nel paragrafo precedente, a meno di quelle definite all'interfaccia elettrodo/elettrolita ($z = l_{el}$):

$$i_{H_2} = n_{el}F \frac{J_i}{\nu_i^{elettroH_2}} \quad (\text{per } H_2 \text{ e } H_2O) \quad (3.40)$$

$$i_{CO} = n_{el}F \frac{J_i}{\nu_i^{elettroCO}} \quad (\text{per } CO \text{ e } CO_2) \quad (3.40)$$

Nelle equazioni, $\nu_i^{elettroH_2}$ fa riferimento ai coefficienti stechiometrici della semireazione di elettro-ossidazione di H_2 , mentre $\nu_i^{elettroCO}$ fa riferimento ai coefficienti stechiometrici della semireazione di elettro-ossidazione di CO . Le equazioni (3.40) e (3.41) mostrano il legame tra la densità di corrente specifica, estratta dalla SOFC, ed il flusso molare diffusivo per ciascuna specie coinvolta nelle reazioni elettrochimiche che avvengono all'anodo della cella.

3.5. Modello della SOFC con elettrolita a base di ceria (SDC)

Il presente lavoro di tesi si basa sull'analisi sperimentale di celle *IT-SOFC* (*Intermedia Temperature Solid Oxide Fuel Cell*) con elettrolita a base di ossidi di ceria dopati; tali sperimentazioni sono state svolte per testare il funzionamento di queste fuel cell al variare sia della temperatura operativa sia della miscela reagente alimentata (tra cui syngas). Questi elettroliti sono particolari perché conducono sia elettroni sia ioni O^{2-} ; per questo motivo, le celle che li utilizzano sono caratterizzate da correnti parassite di cortocircuito. Per tener conto di questo fenomeno è stato necessario modificare il modello. Nei capitoli seguenti verranno analizzati nel dettaglio sia i dati sperimentali ottenuti (*Capitolo 4*) sia il funzionamento effettivo della cella testata, presentato insieme alle curve simulate dal modello (*Capitolo 5*). Per maggior chiarezza, viene presentato, in *Figura 3.5*, uno schema del funzionamento della SOFC analizzata, che verrà riproposto ed analizzato nel dettaglio nel *Capitolo 5*.

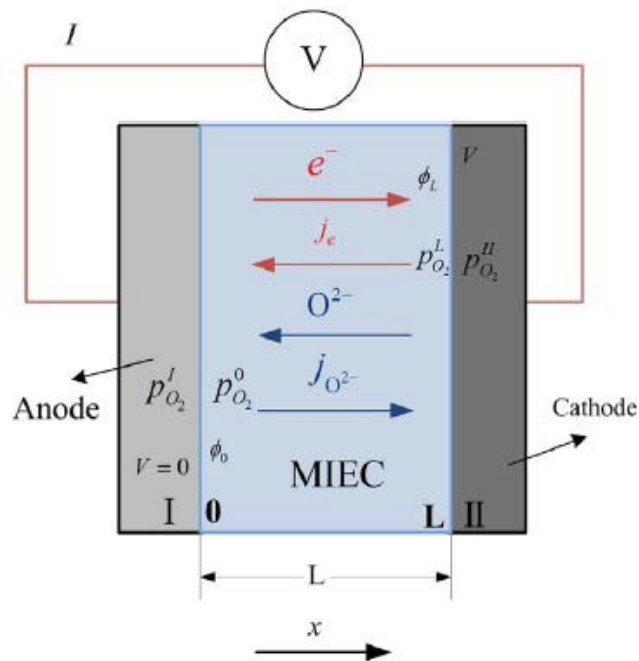


Figura 3.5: Schema del trasporto di carica in una SOFC con elettrolita SDC [3.5]

Come mostra la figura, 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 anche questa perdita di densità di corrente, dovuta all'elettrolita *MIEC* (*mixed ionic-electronic conductor*) utilizzato. Il metodo utilizzato per simulare il funzionamento della cella è quello proposto in letteratura da R.T. Leah et al. [3.6], che si basa sull'ipotesi fondamentale di considerare la corrente totale estratta dalla cella come differenza di due contributi:

$$i_{Tot} = i_{O^{2-}} - i_{e^-} \quad (3.42)$$

La densità di corrente i_{e^-} , generata dal passaggio di ioni O^{2-} nell'elettrolita, è stata modellata tramite l'equazione (3.43):

$$i_{e^-} = \left(\frac{P_{O_2}^\theta}{F \cdot \exp\left(-\frac{4RT}{V_{oc} - \eta_{att,cat}}\right)} \right)^{1/4} \cdot \frac{i_{O^{2-}} \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \cdot E_{cella} - 1\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{F}{RT} \cdot i_{O^{2-}} \cdot \frac{l_{el}}{\sigma_{ion}}\right)\right)} \quad (3.43)$$

dove V_{oc} è ricavato dalla seguente relazione:

$$V_{oc} = -\frac{RT}{4F} \cdot \log P_{O_2,cat}^w \quad (3.44)$$

L'equazione (3.43) esprime il legame esistente tra le grandezze fondamentali della SOFC (i.e. la tensione di cella e la densità di corrente prodotta per elettro-ossidazione delle specie combustibili alimentate all'anodo) e la densità di corrente di cortocircuito generata nell'elettrolita. Tale corrente introduce all'interno del problema due nuove grandezze fisiche caratteristiche dei materiali utilizzati: la conducibilità elettronica e la $P_{O_2}^\theta$. Le conducibilità ionica (σ_{ion}) ed elettronica (σ_{ele}) dell'elettrolita sono così definite:

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_{ion}^0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{ion}}{RT}\right) \quad (3.45)$$

$$\sigma_{ele} = \frac{\sigma_{ele}^0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{ele}}{RT}\right) \cdot P_{O_2,local}^{-0.25} \quad (3.46)$$

La $P_{O_2,local}$ presente nella (3.46) è uguale a $P_{O_2}^\theta$ quando $\sigma_{ion} = \sigma_{ele}$; perciò:

$$P_{O_2}^\theta = \left[\frac{\sigma_{ion}^0}{\sigma_{ele}^0} \cdot \exp\left(\frac{E_{att}^{ele} - E_{att}^{ion}}{RT}\right) \right]^4 \quad (3.47)$$

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

$$i_{O_2} = i_{O^{2-}} \quad (3.48)$$

La presenza di correnti di cortocircuito suggerisce un'evoluzione anche del concetto di OCV: il potenziale a cella aperta sarà definito come il potenziale ottenuto quando la corrente totale estratta dalla SOFC (3.42) è nulla e, di conseguenza, quando la corrente di cortocircuito uguaglia quella ionica. Tutto ciò può essere riassunto nella relazione (3.49):

$$OCV \rightarrow i_{Tot} = 0 \rightarrow i_{O^{2-}} = i_{e^-} \quad (3.49)$$

Per calcolare la tensione ai capi della cella, nota la corrente (o viceversa), occorre accoppiare il problema elettrico, definito dall'equazione (3.34), con quello diffusivo, equazione (3.13), utilizzando un modello isoterma, dinamico e monodimensionale. Le ipotesi semplificative utilizzate sono le stesse introdotte nel *Paragrafo 3.3*.

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

- le concentrazioni della fase gas anodica e catodica per ciascuna specie (N_{Specie});
- i flussi molari diffusivi anodici e catodici per ciascuna specie (N_{Specie});
- la pressione del volume anodico (P_{Anodo});
- la pressione del volume catodico (P_{Catodo});
- il potenziale di cella (E_{cella}) o la densità di corrente estratta dalla fuel cell (i);
- la densità di corrente dovuta all'elettro-ossidazione di idrogeno (i_{H_2});
- la densità di corrente dovuta all'elettro-ossidazione di monossido di carbonio (i_{CO});
- la densità di corrente di cortocircuito interno (i_{e^-});
- il potenziale di Nernst di H_2 ($E_{Nernst}^{H_2}$) e di CO (E_{Nernst}^{CO});
- il potenziale di Nernst della cella, il sovrapotenziale ohmico, di attivazione catodica e di leakage;
- il potenziale di attivazione relativo all'idrogeno ($\eta_{att}^{H_2}$) ed al monossido di carbonio (η_{att}^{CO}).

In conclusione, si ottiene il seguente sistema risolutivo:

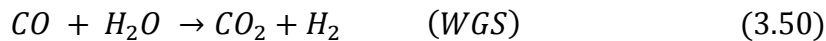
$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{dC_j}{dz} + \sum_j^{N_{Specie}} \frac{C_j J_i - C_i J_j}{C_{tot} D_{ij}^{Mol,eff}} + \frac{J_i}{D_i^{Knu,eff}} + \frac{B}{\mu} \frac{C_i}{D_i^{Knu,eff}} \frac{dP}{dz} = 0 \\
-\frac{\partial J_i}{\partial z} + \sum_{j=1}^{N_{Reazioni}} \nu_{ij} r_{het} a_s = \frac{\partial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

Si tratta di un sistema algebrico differenziale non lineare (DAE) del primo ordine, la cui soluzione è vincolata alla definizione delle condizioni al contorno relative a tutte le variabili differenziali utilizzate; tali condizioni sono le stesse presentate nel paragrafo precedente.

3.6. Cinetica dei processi catalitici

Nell'equazione (3.13) precedentemente descritta, compare il termine r_{het} , che si riferisce alla velocità di reazione dei processi di catalisi eterogenea che possono avvenire sulla superficie dell'elettrodo poroso, in particolare sulla superficie anodica della cella. All'anodo, in base all'alimentazione, può essere considerata attiva la reazione di Water Gas Shift (3.50); è quindi

necessario definire l'equazione cinetica che lega la velocità di reazione di questo processo alla composizione della fase gas.



Nei casi analizzati l'espressione cinetica tipo Power Law della reazione (3.50) è:

$$r_{WGS} = k_{WGS} P_{H_2O} P_{CO} (1 - \eta_{WGS}) \quad (3.51)$$

con:

$$\eta_{WGS} = \frac{K_p}{K_{eq}} \quad (3.52)$$

e viene considerata all'equilibrio.

3.7. Curva di impedenza

Il modello permette di simulare anche le curve di impedenza, definita come la resistenza (Z) presente quando vengono applicati una corrente o un potenziale alternati.

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{i(\omega, t)} = \frac{V_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{i_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (3.53)$$

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

$$i(t) = i_m + i_p \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (3.54)$$

dove:

- i_m è la densità di corrente media;
- i_p è l'ampiezza della perturbazione;
- ω è la frequenza angolare.

Quando l'ampiezza della perturbazione è sufficientemente piccola, anche il potenziale mostra un comportamento armonico, definito dall'equazione (3.55):

$$E_{cella}(t) = E_m + E_p \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (3.55)$$

Nel caso in cui il potenziale sia armonico, l'equazione (3.55) può essere riscritta come:

$$E_{cella}(t) = E_m + E_p \cdot [\text{sen}(\omega t) \cos \varphi + \cos(\omega t) \text{sen} \varphi] \quad (3.56)$$

Nella (3.56) φ è l'angolo di fase rispetto al quale la risposta del potenziale risulta traslata rispetto alla risposta oscillante della densità di corrente. Moltiplicando tale equazione per $\text{sen}(\omega t) \cos(\omega t)$ e integrandola nel dominio del tempo lungo un periodo τ , si ottengono le seguenti relazioni:

$$E_p \cdot \cos \varphi = \frac{2}{\tau} \int_0^\tau E_{cella}(t) \text{sen}(\omega t) dt \quad (3.57)$$

$$E_p \cdot \text{sen} \varphi = \frac{2}{\tau} \int_0^\tau E_{cella}(t) \cos(\omega t) dt \quad (3.58)$$

L'impedenza complessa Z si ottiene applicando la seguente relazione (3.59):

$$Z = \frac{E_p}{i_p} e^{-j\varphi} = \frac{E_p}{i_p} (\cos \varphi - j \text{sen} \varphi) \quad (3.59)$$

dove j rappresenta 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, se il problema dell'impedenza è risolto soltanto attraverso il calcolo della Z secondo l'equazione (3.59). Per ottenere un risultato coerente con le osservazioni sperimentali (cioè archi distinti o parzialmente sovrapposti nel caso di fenomeni di reattività elettro-chimica), è necessario applicare il seguente procedimento per modificare il valore di impedenza calcolato ed ottenere un profilo rappresentativo dei contributi dell'intera cella. Questo procedimento, proposto in letteratura da Zhu e Kee [3.7], è chiamato *ibrido*.

Al limite di frequenza infinita ($\omega \rightarrow \infty$), la resistenza Z_R rappresenta la somma tra la resistenza ohmica e quelle di trasferimento di carica all'anodo ed al catodo, come mostrato dall'equazione (3.60):

$$Z_R|_{\omega \rightarrow \infty} = R_{ohm} + R_{ctan} + R_{ctcat} \quad (3.60)$$

Dato il valore di impedenza valutato dalla (3.60), è necessario isolare il termine legato alla diffusione con reazione:

$$Z_{rd} = Z - R_{ohm} - R_{ctan} - R_{ctcat} \quad (3.61)$$

La resistenza relativa alla diffusione con reazione può essere calcolata dallo spettro di impedenza, come riporta la relazione (3.62):

$$R_{rd} = Z_R|_{\omega \rightarrow 0} - Z_R|_{\omega \rightarrow \infty} \quad (3.62)$$

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

$$R_{ct}^{-1} = \left(\frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{[x_k]_T} = \frac{i_0 F}{RT} \cdot \left\{ \alpha_{an} \exp \left[\frac{\alpha_{an} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] - \alpha_{cat} \exp \left[- \frac{\alpha_{cat} n_{el} F}{RT} \eta_{act} \right] \right\} \quad (3.63)$$

Nella (3.63) i_0 rappresenta la corrente di scambio valutata in condizioni stazionarie, corrispondenti a i_m e E_m . La resistenza ohmica dovuta all'elettrolita viene dipende dalla suo conduttività ionica dal suo spessore, secondo la relazione (3.64):

$$R_{ohm} = \frac{l_{el}}{\sigma_{ion}} \quad (3.64)$$

Un'alternativa all'equazione (3.62) è la seguente:

$$R_{rd} = R_{Tot} - R_{ohm} - R_{ct_{an}} - R_{ct_{cat}} \quad (3.65)$$

dove 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 riformulare l'impedenza introducendo due capacità per le interfacce elettrodo-elettrolita,:

$$Z_{Tot} = Z_{rd} + \frac{R_{ct_{an}}}{1 + j\omega R_{ct_{an}} C_{dl_{an}}} + \frac{R_{ct_{cat}}}{1 + j\omega R_{ct_{cat}} C_{dl_{cat}}} + R_{ohm} \quad (3.66)$$

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 e, in assenza del bilancio di carica, si utilizza un approccio ai circuiti equivalenti per il calcolo della curva di impedenza, definita a partire da contributi di resistenza calcolati e da valori di capacità introdotti a posteriori come parametri indipendenti. La *Figura 3.6* [3.7] rappresenta il circuito equivalente descritto dall'equazione (3.66): 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 ne parte reale pari ala resistenza diffusiva secondo i seguenti limiti:

$$\omega \rightarrow 0 \quad Z_{rd} \rightarrow R_{diff} \quad (3.67)$$

$$\omega \rightarrow \infty \quad Z_{rd} \rightarrow 0 \quad (3.68)$$

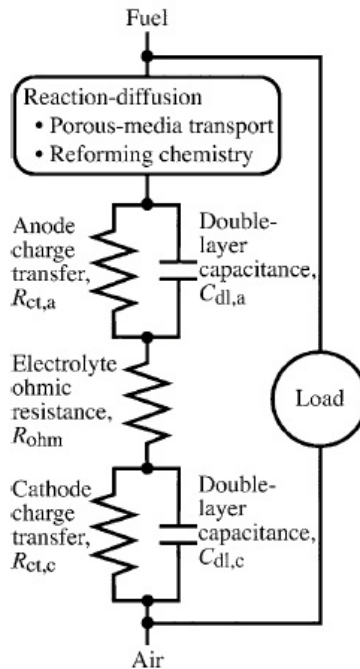


Figura 3.6: Modello ibrido per una SOFC [3.7]

Una rappresentazione più coerente del circuito equivalente (non introdotta da Zhu e Kee nel loro articolo [3.7]) è quella proposta in Figura 3.7.

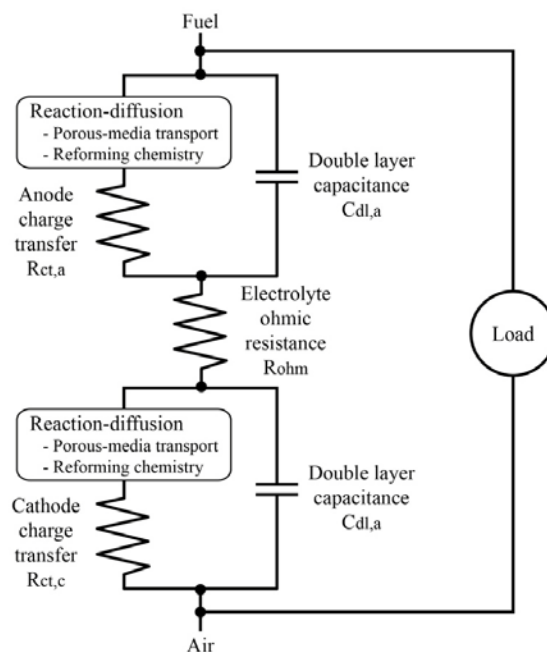


Figura 3.7: Circuito equivalente per una SOFC

La Figura 3.8 rappresenta invece un esempio di diagramma di Nyquist: un grafico in coordinate polari in cui vengono riportati l'opposto della parte immaginaria sull'asse delle ordinate e la parte reale su quello delle ascisse, per ciascun valore della frequenza angolare ω .

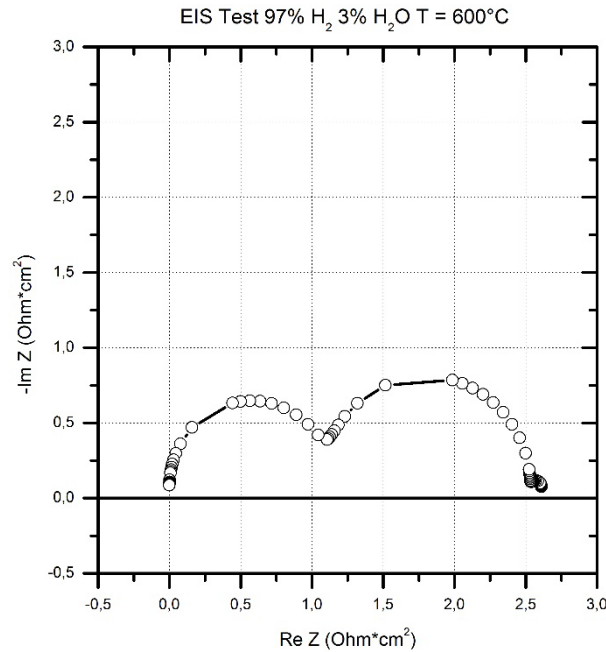


Figura 3.8: Diagramma di Nyquist

Questo diagramma combina in un solo piano 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, mentre la frequenza dei punti aumenta passando da destra a sinistra del grafico.

3.8. Cinetica dei processi elettrocatalitici

L'espressione cinetica relativa ai processi elettrocatalitici che avvengono nella cella è introdotta all'interno del termine di corrente di scambio i_0 , definita per le semireazioni di ossidazione anodiche e per la riduzione 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, quali temperatura, pressione e composizione dei flussi di alimentazione. La semireazione anodica per l'idrogeno è descritta dalla (3.30) e l'espressione relativa alla densità di corrente di scambio sarà funzione dei seguenti parametri:

$$i_0^{H_2} = f(i_{H_2}^\circ, E_{att}^{H_2}, P_{H_2}, P_{H_2O}, T) \quad (3.69)$$

Per il monossido di carbonio si fa riferimento alle (3.31) e la sua densità di corrente di scambio dipenderà dalle seguenti variabili:

$$i_0^{CO} = f(i_{CO}^\circ, E_{att}^{CO}, P_{CO}, P_{CO_2}, T) \quad (3.70)$$

Al catodo si ha:



e la relazione (3.72) definisce la dipendenza della densità di corrente relativa al processo catodico:

$$i_0^{O_2} = f(i_{O_2}^\circ, E_{att}^{O_2}, P_{O_2}, T) \quad (3.72)$$

Nel *Capitolo 5* del presente lavoro di tesi verranno definite dettagliatamente le espressioni cinetiche qui presentate e verrà descritto il processo seguito per stimare i parametri cinetici ottimali che definiscono tali equazioni, come gli ordini di reazione delle specie reagenti e le costanti cinetiche di reazione.

3.9. Procedura di risoluzione numerica

Il sistema algebrico differenziale, definito nei paragrafi precedenti per un sistema a singolo combustibile può essere risolto conoscendo 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 devono essere risolte contemporaneamente. Se, invece, viene assunta la corrente come variabile indipendente, è possibile risolvere sia il sistema differenziale sia quello relativo alla diffusione in maniera disaccoppiata rispetto al sistema algebrico che definisce il problema elettrico. In questo caso, il sistema differenziale si riduce a $2 \cdot N_{Specie} + 2$ equazioni nelle seguenti incognite:

- le concentrazioni della fase gas anodica e catodica per ciascuna specie (N_{Specie});
- i flussi molarali diffusivi anodici e catodici per ciascuna specie (N_{Specie});
- la pressione del volume anodico (P_{Anodo});
- la pressione del volume catodico (P_{Catodo});

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, la costanza del potenziale e della corrente all'interno degli elettrodi. Il modello prevede quindi di risolvere prima il problema della diffusione con reazione nota la corrente e, successivamente, 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 modello *Dusty Gas* nella forma presentata danno luogo a un sistema malcondizionato. Nella procedura di risoluzione numerica è necessario riformulare le equazioni adottando una forma di tipo "Fickiano", che consiste nello riscrivere i flussi in maniera esplicita come prodotto tra la matrice dei contributi diffusivi (H) ed il vettore dei gradienti di concentrazione e del gradiente di pressione:

$$J_i = - \sum_{i=1}^{N_{Specie}} D_{ij}^{DGM} \nabla [c_j] - \left[\sum_{i=1}^{N_{Specie}} D_{ij}^{DGM} \frac{c_j}{D_j^{Knu,eff}} \right] \cdot \frac{B}{\mu} \cdot \nabla P \quad (3.73)$$

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:

$$H_{ij} = \left[\frac{1}{D_j^{Knu,eff}} + \sum_{i \neq j} \frac{c_j}{D_{ij}^{Mol,eff}} \right] \cdot \delta_{ij} + (\delta_{ij} - 1) \cdot \frac{c_i}{D_{ij}^{Mol,eff}} \quad (3.74)$$

$$D_{ij}^{DGM} = H_{ij}^{-1} \quad (3.75)$$

Nell'equazione (3.74), δ_{ij} rappresentano i delta di Kronecker, definiti come:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{con } i \neq j \\ 0 & \text{con } i = j \end{cases} \quad (3.76)$$

Nella risoluzione numerica del problema, è necessario introdurre l'inversione della matrice dei coefficienti H . Nel codice è stata 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 (3.77):

$$\frac{df(z)}{dz} + f(z, t) = 0 \quad (3.77)$$

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

$$\frac{df(z)}{dz} = \frac{f(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} = \dot{f} \quad (3.78)$$

Sostituendo la discretizzazione della derivata (3.78) nell'equazione (3.77), si ottiene:

$$\frac{df(z, t)}{dz} + f(z, t) \approx \frac{f(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} + f(z_i) \quad (3.79)$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{f_1(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} + f_1(z_i) = 0 \\ \dots \\ \frac{f_j(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} + f_j(z_i) = 0 \\ \dots \\ \frac{f_{N_{inc}}(z_i - z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} + f_{N_{inc}}(z_i) = 0 \end{array} \right. \quad (3.80)$$

Per risolvere numericamente il sistema è stato scelto l'integratore *LSODI*, basato sull'impiego dei metodi di Gear. Le condizioni al contorno vengono assegnate solo per le variabili differenziali, mentre i valori delle variabili algebriche vengono ottenuti risolvendo il sistema algebrico non lineare, costituito dalle equazioni differenziali. Tale sistema 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 pari a:

$$o(\dot{f}(z_i) - f) \approx \frac{(z_i - z_{i-1})}{2} \cdot \ddot{f}(\xi) = \frac{h}{2} \cdot \ddot{f}(\xi) \quad (3.81)$$

L'errore della discretizzazione varia linearmente con il passo della griglia: al diminuire di h , e quindi all'aumentare dei punti della griglia, l'errore diminuisce. La convergenza del sistema dipende quindi dai numero dei punti della griglia e, di conseguenza, dall'ampiezza del passo di integrazione. Se la SOFC viene alimentata con gas di sintesi, la procedura risolutiva finora presentata non è sufficiente per la risoluzione del sistema. La modalità di risoluzione utilizzata nel modello è di tipo ricorsivo e la *Figura 3.9* seguente fornisce una rappresentazione visiva del metodo utilizzato:

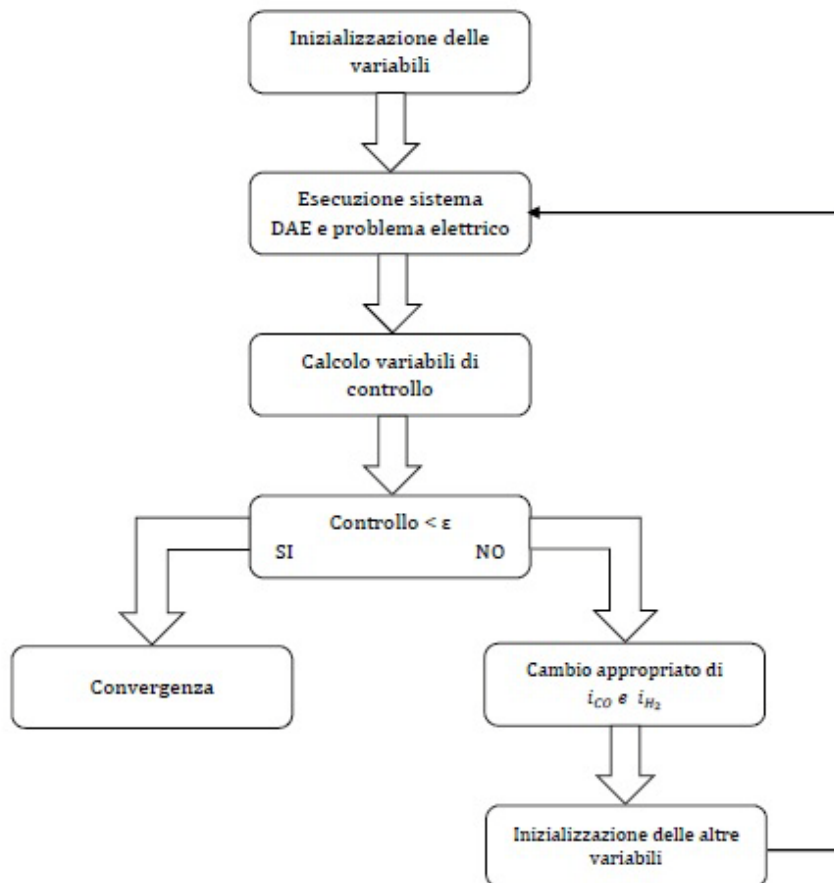


Figura 3.9: Diagramma di flusso per una SOFC alimentata con syngas

Particolare attenzione è stata utilizzata nella scelta delle condizioni iniziali per i_{H_2} e i_{CO} . Il problema è molto influenzato dalla scelta dei valori assegnati a queste variabili; per questo motivo è stato eseguito un tuning sull'inizializzazione di tali parametri per far sì che il sistema riesca sempre a raggiungere la convergenza. Il risultato ottenuto è il seguente:

$$i_{H_2} = i \cdot \frac{x_{H_2} + x_{H_2O}}{x_{CO} + x_{H_2} + x_{CO_2} + x_{H_2O}} \quad (3.82)$$

$$i_{CO} = i \cdot \frac{x_{CO} + x_{CO_2}}{x_{CO} + x_{H_2} + x_{CO_2} + x_{H_2O}} \quad (3.83)$$

Le equazioni (3.82) e (3.83) forniscono dei valori di primo tentativo rispettivamente per i_{H_2} e i_{CO} 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 (3.38).

Dopo la soluzione del sistema *DAE* e del problema elettrico, i parametri assumono valori diversi da quelli con cui si è inizializzato il sistema globale ed è quindi necessario introdurre delle variabili di controllo; in particolare, sono state scelte queste due formulazioni:

$$Control(1) = \sqrt{\frac{(i_{CO} + i_{H_2})}{i}} - 1 \quad (3.84)$$

$$Control(2) = (E_{Nernst}^{CO} - \eta_{att}^{CO}) - (E_{Nernst}^{H_2} - \eta_{att}^{H_2}) \quad (3.85)$$

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, la *Control(2)* invece fa riferimento alla consistenza della modellazione intesa come circuito in parallelo all'anodo.

Fino a che le variabili di controllo risulteranno maggiori di ε , pari a 10^{-6} , i parametri i_{H_2} e i_{CO} verranno aggiornati utilizzando un metodo di bisezione; la procedura iterativa terminerà quando le variabili di controllo saranno minori di ε e, di conseguenza, quando 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 al modello utilizzato per simulare la curva di polarizzazione, ed una seconda parte dinamica. Nell'esecuzione viene risolto prima il sistema stazionario; per questa prima soluzione si sono adottate le seguenti condizioni al contorno:

$$\begin{cases} C_i = C_{i,0} \\ J_i = 0 \\ P_i = P_{i,0} \\ t = 0 \\ z = 0 \end{cases} \quad (3.86)$$

In conclusione, i modelli matematici descritti sono stati utilizzati per simulare le curve di polarizzazione e di impedenza confrontate con i dati sperimentali nel *Capitolo 5*.

Capitolo 4

4. Descrizione dei dati sperimentali

In questo capitolo verranno presentati i dati sperimentali ottenuti nelle prove elencate in *Tabella 4.1*; verrà, inoltre, fornita una descrizione dei parametri geometrici della cella oggetto di studio, del processo di riduzione dell'anodo, un'analisi delle curve di polarizzazione (*POL*), delle prove di impedenza (*EIS*) e della variazione del valore di *OCV* (*Open Cell Voltage*, potenziale a cella aperta) al variare della temperatura e della miscela alimentata.

Le curve di polarizzazione permettono di descrivere la variazione del potenziale elettrico, misurato ai capi della cella, in funzione della densità di corrente estratta e sono quindi degli ottimi strumenti di valutazione delle prestazioni della fuel cell; le prove di impedenza, invece, consentono una caratterizzazione dei processi chimici e fisici che avvengono nella cella analizzata e possono quindi essere utilizzate per la derivazione delle cinetiche dei processi elettrochimici che hanno luogo nelle celle.

Le prove sperimentali sono state effettuate alimentando sempre 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, nelle quali sono stati alimentati flussi di 30 e 70 Ncc/min all'anodo e al catodo rispettivamente.

La cella è stata studiata eseguendo prove per 14 giorni effettivi alimentando le seguenti miscele reagenti:

- $H_2/N_2/H_2O$;
- $CO/CO_2/H_2O$;
- $H_2/CO/H_2O$;
- $CH_4/CO_2/H_2O$;
- $CH_4/CO_2/H_2/CO/H_2O$.

Tali miscele sono state studiate a 600 e 650°C per poter valutare le prestazioni della cella non soltanto al variare della composizione alimentata, ma anche per effetto della variazione della temperatura di reazione.

Le prove effettuate a 700°C hanno, inoltre, permesso una valutazione più completa dell'effetto della temperatura, a cui va aggiunta l'analisi riguardante la disattivazione della SOFC per invecchiamento (*ageing*) del sistema.

Day	T (°C)	P H ₂	P N ₂	P H ₂ O	P CO	P CO ₂	P CH ₄	P O ₂	P N ₂	Prova
1	600,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS
2	600,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
2	600,0	0,679	0,291	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
2	600,0	0,485	0,485	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
2	600,0	0,291	0,679	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
3	600,0	0,679	0,000	0,030	0,291	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
3	600,0	0,485	0,000	0,030	0,485	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
3	600,0	0,291	0,000	0,030	0,679	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
4	600,0	0,000	0,000	0,030	0,970	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
4	600,0	0,000	0,000	0,030	0,679	0,291	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
4	600,0	0,000	0,000	0,030	0,485	0,485	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
5	600,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
5	600,0	0,000	0,000	0,030	0,000	0,2425	0,7275	0,210	0,790	EIS
5	600,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
6	650,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
6	650,0	0,679	0,291	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
6	650,0	0,485	0,485	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
6	650,0	0,291	0,679	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
7	650,0	0,679	0,000	0,030	0,291	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
7	650,0	0,485	0,000	0,030	0,485	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
7	650,0	0,291	0,000	0,030	0,679	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
8	650,0	0,000	0,000	0,030	0,970	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
8	650,0	0,000	0,000	0,030	0,679	0,291	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
8	650,0	0,000	0,000	0,030	0,485	0,485	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
8	650,0	0,000	0,000	0,030	0,291	0,679	0,000	0,210	0,790	EIS
9	650,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
9	650,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,100	0,900	EIS+POL
9	650,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,050	0,950	EIS+POL
10	650,0	0,000	0,000	0,030	0,000	0,2425	0,7275	0,210	0,790	EIS
10	650,0	0,194	0,000	0,030	0,097	0,194	0,485	0,210	0,790	EIS+POL
10	600,0	0,194	0,000	0,030	0,097	0,194	0,485	0,210	0,790	EIS+POL
11	600,0	0,243	0,728	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS
11	600,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
11	600,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,100	0,900	EIS+POL
11	600,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,050	0,950	EIS+POL
12	600,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,100	0,900	EIS+POL
12	700,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
12	700,0	0,000	0,000	0,030	0,970	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
13	700,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL
13	700,0	0,000	0,000	0,030	0,000	0,2425	0,7275	0,210	0,790	EIS
13	700,0	0,194	0,000	0,030	0,097	0,194	0,485	0,210	0,790	EIS+POL
14	600,0	0,970	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,790	EIS+POL

Tabella 4.1: Elenco prove sperimentali

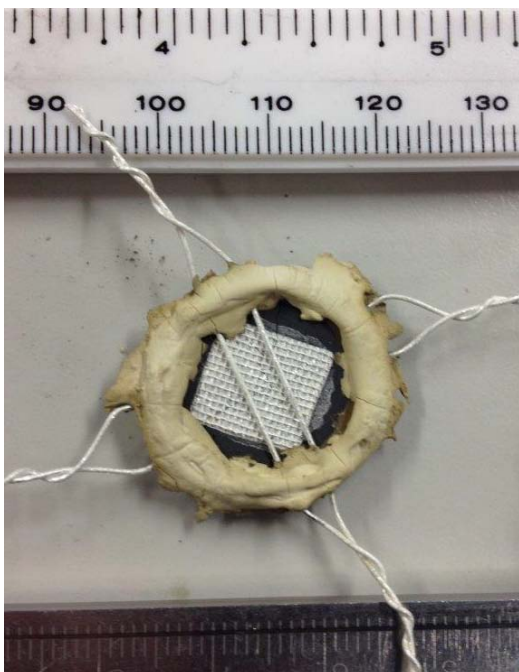
4.1. Descrizione geometrica della cella

In *Tabella 4.2* vengono riportati i parametri geometrici di interesse relativi all'anodo, al catodo e all'elettrolita che influenzano le prestazioni della cella studiata, prodotta all'Università degli Studi di Udine.

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

Tabella 4.2: Parametri geometrici della cella

Si fa notare che i diametri di anodo e catodo qui riportati risultano minori rispetto a quelli realmente ottenuti in fase di fabbricazione della cella e questo è dovuto al fatto che parte della fuel cell è stata ricoperta dal cemento termico usato per il fissaggio quando è stata montata sul reattore. La *Figura 4.1* mostra l'area catodica effettivamente esposta al flusso; tale fotografia, insieme ad un opportuno software, è stata utilizzata per valutare in maniera accurata l'area attiva effettiva della cella ed il diametro equivalente. Tale superficie geometrica è stata presa come riferimento per l'analisi dei dati sperimentali di seguito descritti.



Area effettiva misurata	0,82	cm^2
Diametro equivalente	1,02	cm

Tabella 4.3: Area e diametro effettivi misurati

Figura 4.1: Misura area effettiva catodica

4.1.1 Riduzione dell'anodo

Dopo aver portato il sistema alla temperatura di 600°C, la cella è stata attivata mediante il processo di *riduzione dell'anodo* facendo variare gradualmente la percentuale di idrogeno anodico alimentato. La riduzione anodica è un processo molto critico perché può portare al deterioramento della cella incidendo pesantemente sulle sue prestazioni, ma, nonostante questo, in letteratura è possibile trovare diversi esempi di procedure operative che variano a seconda della temperatura di reazione e della percentuale di idrogeno alimentata. In questo lavoro di tesi si è scelta una procedura di riduzione molto blanda sotto costante umidificazione (tramite saturatore posto sulla linea della corrente anodica), schematizzata di seguito:

1. portare la cella a 600°C alimentando un flusso anodico di 30 Ncc/min di azoto ed un flusso catodico pari a 100 Ncc/min di aria;
2. aumentare la % di idrogeno nella corrente anodica con step pari al 2%;
3. aspettare che il segnale vada a stazionario prima di procedere con un nuovo step;
4. alimentare idrogeno puro.

In *Tabella 4.4* viene riportata la procedura di riduzione nel dettaglio ed è possibile notare anche le percentuali di apertura delle linee di N₂ e H₂ precedentemente stimate con un accurato lavoro di calibrazione dei controllori digitali di portata (Brooks 2 e 3 rispettivamente per azoto e idrogeno):

H ₂ %	N ₂ %	Flusso H ₂ [Ncc/min]	Flusso N ₂ [Ncc/min]	Apertura H ₂ %	Apertura N ₂ %
0	100	0,00	30,00	0,00	13,70
2	98	0,60	29,40	0,40	13,42
4	96	1,20	28,80	0,97	13,14
6	94	1,80	28,20	1,53	12,86
8	92	2,40	27,60	2,09	12,58
10	90	3,00	27,00	2,65	12,31
12	88	3,60	26,40	3,22	12,03
14	86	4,20	25,80	3,78	11,75
16	84	4,80	25,20	4,34	11,47
18	82	5,40	24,60	4,90	11,19
20	80	6,00	24,00	5,47	10,91
22	78	6,60	23,40	6,03	10,64
24	76	7,20	22,80	6,59	10,36
26	74	7,80	22,20	7,15	10,08
28	72	8,40	21,60	7,72	9,80
30	70	9,00	21,00	8,28	9,52
32	68	9,60	20,40	8,84	9,25
34	66	10,20	19,80	9,40	8,97
36	64	10,80	19,20	9,97	8,69
38	62	11,40	18,60	10,53	8,41
40	60	12,00	18,00	11,09	8,13

42	58	12,60	17,40	11,65	7,85
44	56	13,20	16,80	12,22	7,58
46	54	13,80	16,20	12,78	7,30
48	52	14,40	15,60	13,34	7,02
50	50	15,00	15,00	13,90	6,74
52	48	15,60	14,40	14,47	6,46
54	46	16,20	13,80	15,03	6,18
56	44	16,80	13,20	15,59	5,91
58	42	17,40	12,60	16,15	5,63
60	40	18,00	12,00	16,72	5,35
62	38	18,60	11,40	17,28	5,07
64	36	19,20	10,80	17,84	4,79
66	34	19,80	10,20	18,41	4,51
68	32	20,40	9,60	18,97	4,24
70	30	21,00	9,00	19,53	3,96
72	28	21,60	8,40	20,09	3,68
74	26	22,20	7,80	20,66	3,40
76	24	22,80	7,20	21,22	3,12
78	22	23,40	6,60	21,78	2,85
80	20	24,00	6,00	22,34	2,57
82	18	24,60	5,40	22,91	2,29
84	16	25,20	4,80	23,47	2,01
86	14	25,80	4,20	24,03	1,73
88	12	26,40	3,60	24,59	1,45
90	10	27,00	3,00	25,16	1,18
92	8	27,60	2,40	25,72	0,90
94	6	28,20	1,80	26,28	0,62
96	4	28,80	1,20	26,84	0,34
98	2	29,40	0,60	27,41	0,06
100	0	30,00	0,00	27,97	0,00

Tabella 4.4: Procedura di riduzione anodica

La *Figura 4.2* mostra l'andamento del potenziale a cella aperta ottenuto durante il processo di riduzione appena descritto. La scelta di eseguire una procedura di riduzione piuttosto blanda è stata premiata dal raggiungimento di un buon valore finale di OCV senza danneggiare la cella.

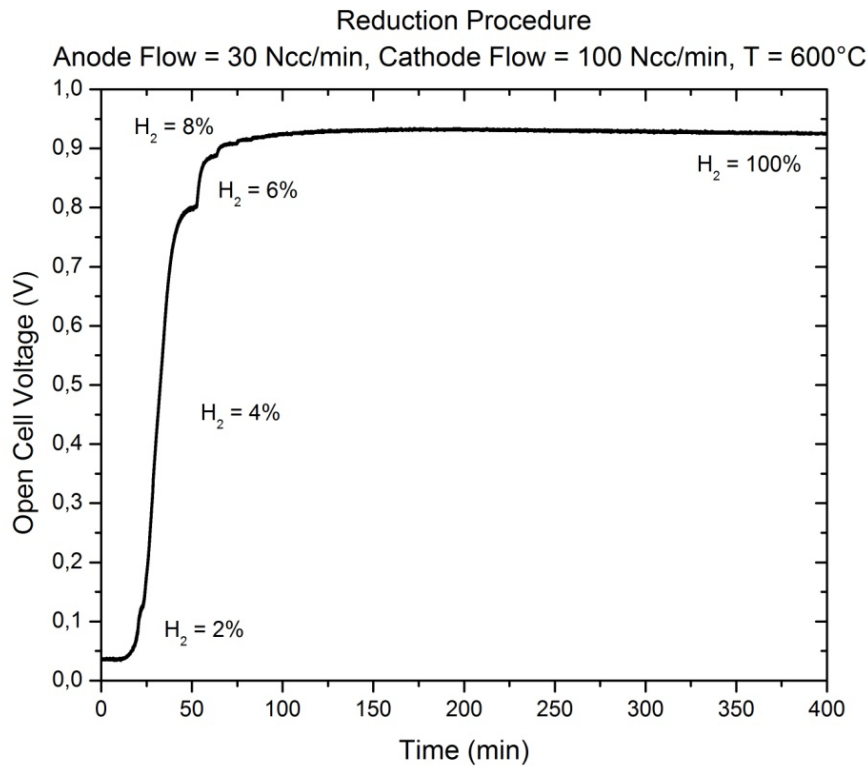


Figura 4.2: Procedura di riduzione

Analizzando la figura precedente si può notare come il sistema abbia raggiunto velocemente un valore stazionario di OCV nell'intorno di 0.90V (al termine del processo si misurano circa 0.93V): già con l'8-10% di H₂ in alimentazione il potenziale della cella ha raggiunto tale valore stazionario.

4.2. Sistema reagente H₂/N₂/H₂O

A seguito della procedura di riduzione, sono state eseguite le prove legate alla reattività del primo sistema reagente. Verranno presentati i dati ottenuti alimentando una miscela di H₂/N₂, sotto costante umidificazione, al variare della composizione 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 vengono messi a confronto 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 (4.1) (già presentata nel capitolo precedente e qui riportata per completezza), una formula teorica definita imponendo il raggiungimento dell'equilibrio chimico della reazione:

$$E_{Nernst} = E_0 - \frac{RT}{n_{el}F} \ln \left(\prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} (T, P, x) \right) \quad (4.1)$$

$$E_0 = - \frac{\Delta G_R^\circ}{n_{el}F} \quad (4.2)$$

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);
- a_i è l'attività del componente i-esimo;
- ν_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;
- ΔG_R° è l'energia libera di Gibbs standard di reazione.

I dati sperimentali mostrati in *Figura 4.3* fanno riferimento ad esperimenti condotti a 600 e 650°C in giorni diversi al variare della pressione parziale di idrogeno, con azoto come complemento. Le percentuali di H₂ alimentate vengono calcolate assumendo che nelle miscele reagenti sia sempre presente il 3% di H₂O proveniente dal saturatore; in questo modo è possibile considerare un contenuto di acqua non nullo e noto nell'ambiente di reazione.

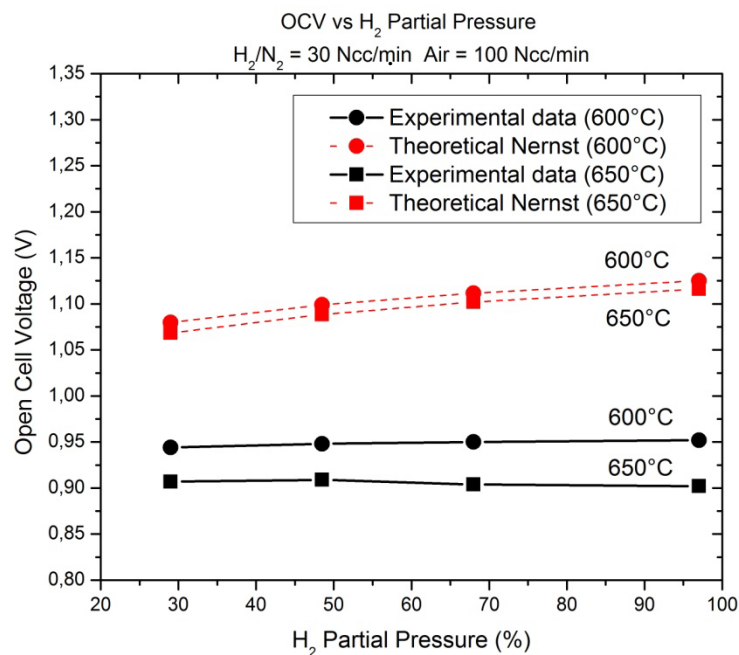


Figura 4.3: Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela H₂/N₂

Dalla figura precedente è possibile notare che gli OCV sperimentali sono minori rispetto a quelli teorici e questa è una prima conferma del fatto che gli elettroliti a base di ceria possono essere

considerati come elettroliti tipicamente non nernstiani. Avendo monitorato attentamente la temperatura durante le sperimentazioni, che si è mantenuta sempre costante, e dal confronto con la letteratura, è possibile affermare che le differenze riscontrate tra potenziali teorici ed OCV reali non sono dovute a perdite fisiche di leakage, ma al tipo di elettrolita utilizzato. 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* [4.1], che conferma la bontà del dato sperimentale misurato.

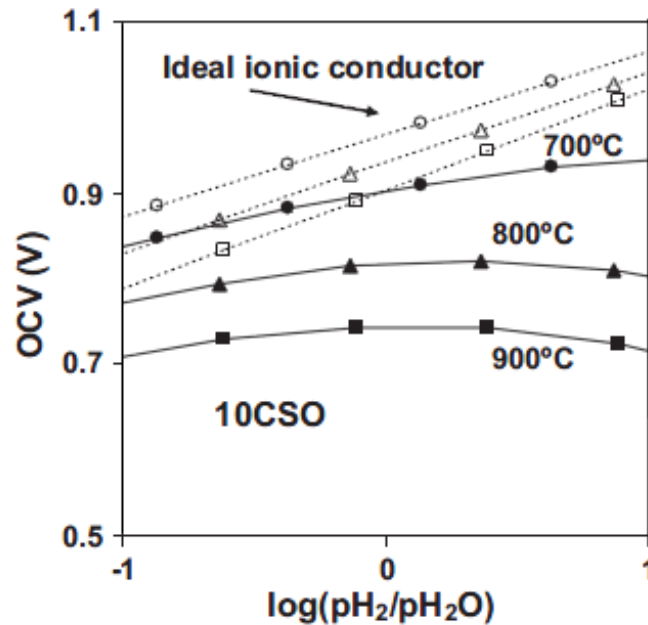


Figura 4.4: OCV al variare di H₂ alimentato [4.1]

La *Figura 4.4* riporta un'analisi condotta su celle caratterizzate dallo stesso elettrolita analizzato nel presente lavoro di tesi (*CSO, Cerium Samarium Oxide*), ma fa riferimento a simulazioni svolte considerando temperature maggiori rispetto a quelle descritte in questo capitolo; la sua analisi permette comunque di sottolineare la differenza tra gli OCV calcolati considerando la corrente di cortocircuito interna, caratteristica degli elettroliti con conducibilità elettronica, e potenziali di Nernst teorici. Inoltre, anche questi autori osservano che i valori di OCV misurati variano poco al variare della composizione alimentata.

Un'altra prova della bontà del dato sperimentale misurato e dei vantaggi di aver eseguito una lenta procedura di riduzione dell'anodo, è presentata in *Figura 4.5* [4.2].

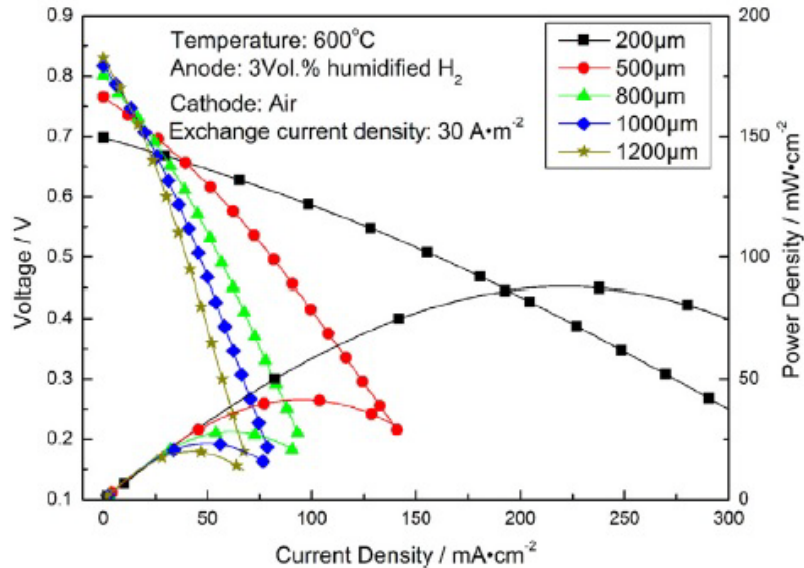


Figura 4.5: Curve di polarizzazione al variare dello spessore di elettrolita [4.2]

La figura fa riferimento ad esperimenti condotti su celle supportate all'elettrolita al variare dello spessore dello stesso; gli esperimenti sono stati condotti a 600°C con idrogeno umidificato su una cella Ni-SDC/SDC/SSC-SDC, quindi su materiali diversi da quelli analizzati, ma con elettrolita conduttivo. Tale figura mostra che, all'aumentare dello spessore dell'elettrolita utilizzato, l'OCV tende al valore nernstiano e che, a parità di condizioni operative, nelle sperimentazioni eseguite in laboratorio ed analizzate nel presente lavoro di tesi, sono stati raggiunti valori di OCV in linea con quelli riportati in letteratura. Si può dunque concludere che, avendo adottando una procedura di riduzione caratterizzata da una blanda variazione della percentuale di H₂ alimentato all'anodo, è stato possibile attivare la SOFC senza danneggiarla. Dalla letteratura è, quindi, noto che le correnti di cortocircuito diminuiscono di intensità all'aumentare dello spessore dell'elettrolita.

Osservando di nuovo la *Figura 4.3* precedente, si nota che sia i potenziali teorici sia quelli sperimentali diminuiscono all'aumentare della temperatura di reazione; la differenza tra 600 e 650°C aumenta se si considerano gli OCV rispetto ai dati nernstiani e ciò è dovuto all'effetto termodinamico relativo all'aumento di temperatura.

4.2.2. Curve di polarizzazione

Le curve di polarizzazione sono state ottenute utilizzando il galvanostato/potenzio stato: viene fatto variare il potenziale e si misura la corrente estratta corrispondente. La figura seguente permette di confrontare le polarizzazioni ottenute a 600 e 650°C al variare delle pressioni parziali di H₂ (97%, 68%, 48.5%, 29%) con N₂ a complemento e sotto costante umidificazione (corrispondente ad una frazione pari al 3% di H₂O).

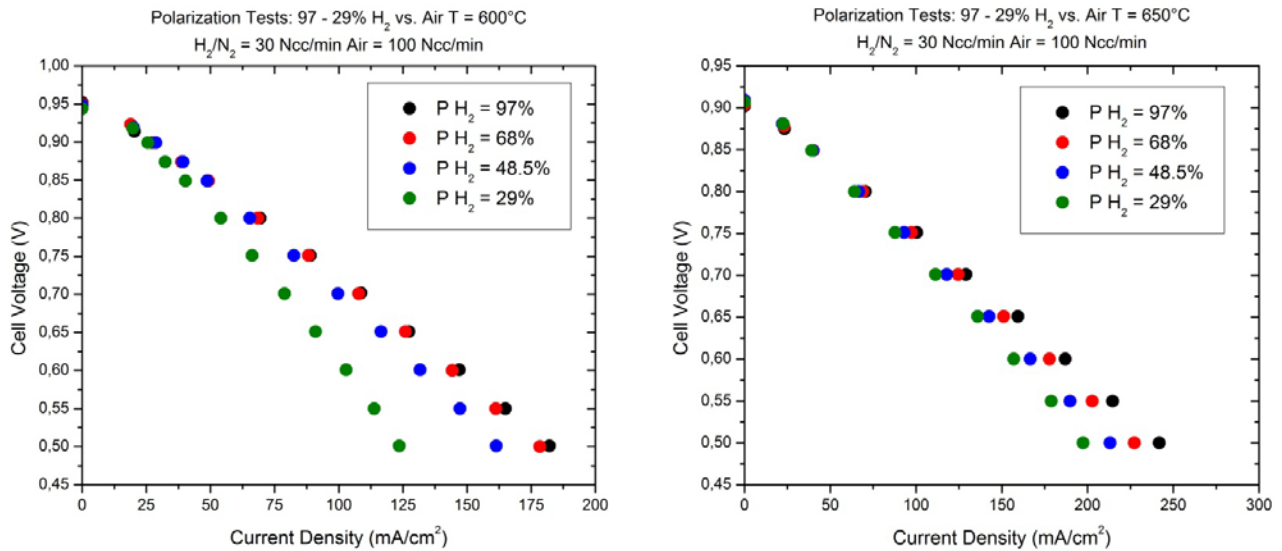


Figura 4.6: Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela H₂/N₂

Analizzando la *Figura 4.6* 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 per la pressione parziale di idrogeno. Una valutazione dell'effetto della pressione parziale dell'acqua sulla cinetica di reazione non può essere effettuata in maniera esaustiva, in quanto le prove sperimentali analizzate sono state condotte considerando una concentrazione di H₂O costante in alimentazione e le conversioni di H₂ realizzate non sono sufficienti a mostrare un eventuale effetto dovuto all'acqua.

In *Tabella 4.5* e *4.6* 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. Durante l'esecuzione delle curve di polarizzazione, si è deciso di non scendere al di sotto di questo valore di potenziale per evitare fenomeni di riossidazione dell'anodo della cella che avrebbe portato a rapida disattivazione.

T = 600°C & P = 1 atm			
P H ₂	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ ^{H₂} _{MAX}	P _{MAX} [mW/cm ²]
0,97	182,1	3,58%	91,07
0,68	178,4	5,00%	89,19
0,485	161,4	6,34%	80,68
0,29	123,6	8,12%	61,78

Tabella 4.5: Conversione e potenza massima estratta T = 600°C H₂/N₂

T = 650°C & P = 1 atm			
P H ₂	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ ^{H₂} _{MAX}	P _{MAX} [W/m ²]
0,97	241,8	4,75%	120,89
0,68	227,3	6,37%	113,66
0,485	213,2	8,37%	106,58
0,29	197,4	12,97%	98,70

Tabella 4.6: Conversione e potenza massima estratta T = 650°C H₂/N₂

Le conversioni mostrate sono le massime ottenute dalla cella e sono state calcolate utilizzando la seguente equazione (4.3):

$$\chi_{MAX}^{H_2} = \frac{i_{MAX}}{n_{el}F} \cdot \frac{A}{n_{ANODO}P_{H_2}} \quad (4.3)$$

dove:

- i_{MAX} è la densità di corrente massima ottenuta ad un potenziale pari a 0.50V (V_{MIN}), espressa in mA/cm²;
- A è l'area effettiva della cella (pari a 0.82 cm²);
- n_{ANODO} è il flusso anodico totale espresso in mol/s;
- P_{H_2} è la pressione parziale di idrogeno.

Dall'analisi delle conversioni ottenute, è possibile affermare che le resistenze di mass transfer non sono significative, dal momento che si sta operando in condizioni differenziali poiché le conversioni si mantengono basse. Facendo ancora riferimento ai grafici di *Figura 4.6*, si può analizzare l'effetto della temperatura sulle prestazioni della cella; in particolare si nota una diminuzione dell'OCV passando dalla prova a 600°C a quella a 650°C (effetto previsto dalla termodinamica) con un corrispondente aumento dell'attività della fuel cell: la conversione di H₂, la potenza elettrica e la densità di corrente estratta aumentano all'aumentare della temperatura.

In *Figura 4.7* si dimostra che le potenze calcolate nelle tabelle precedenti sono effettivamente le massime ottenibili dalla SOFC analizzata.

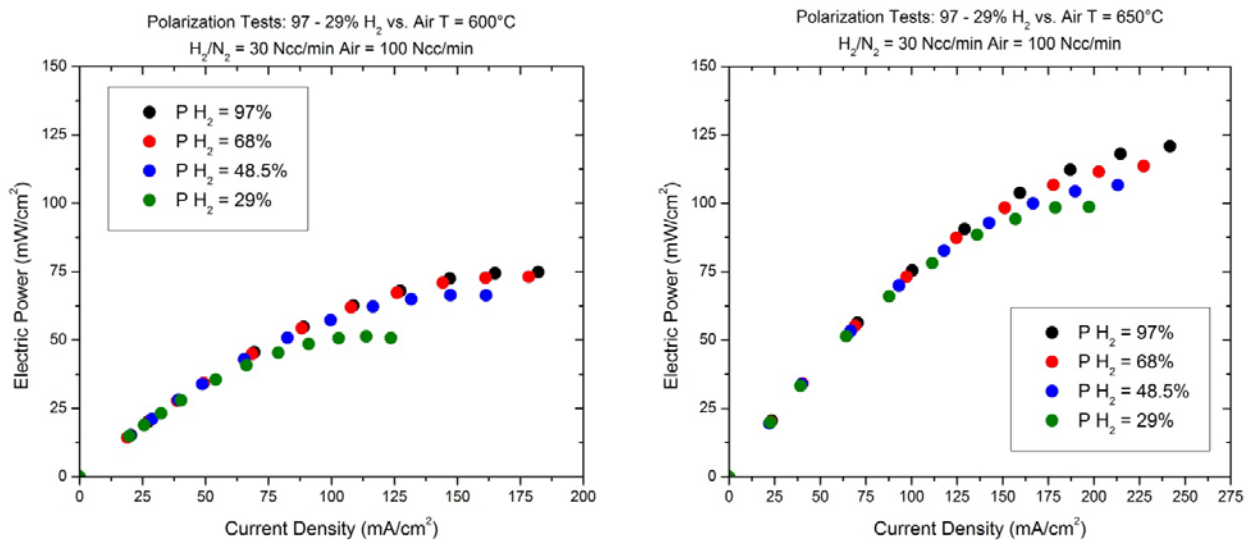


Figura 4.7: Potenza elettrica con H₂ a 600-650°C

4.2.3. Curve di impedenza

Per completare lo studio del primo sistema reagente, vengono presentate le curve di impedenza ottenute all'OCV a 600°C e 650°C al variare della pressione parziale di H₂ anodico; come 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 (*Figura 4.8*):

- Resistenza ohmica;
- Resistenza di polarizzazione.

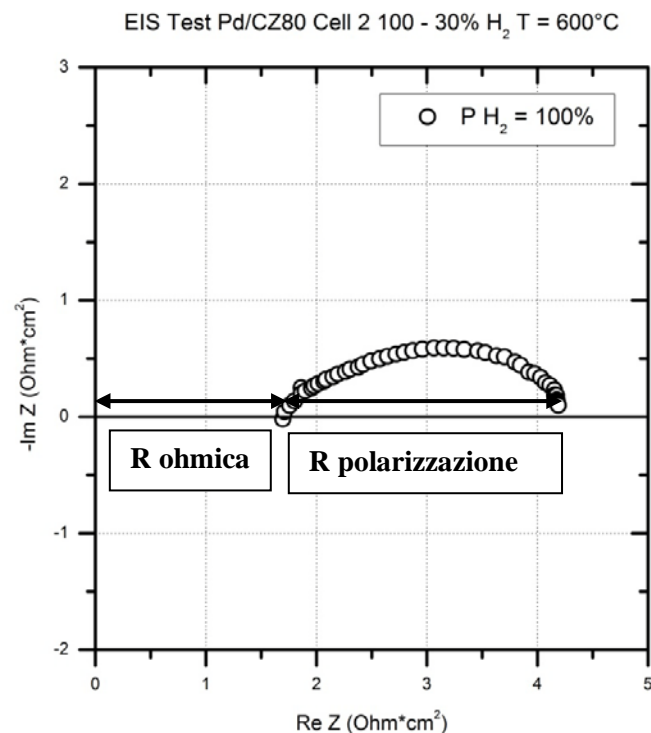


Figura 4.8: Diagramma di Nyquist

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 che avvengono durante la prova, 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.

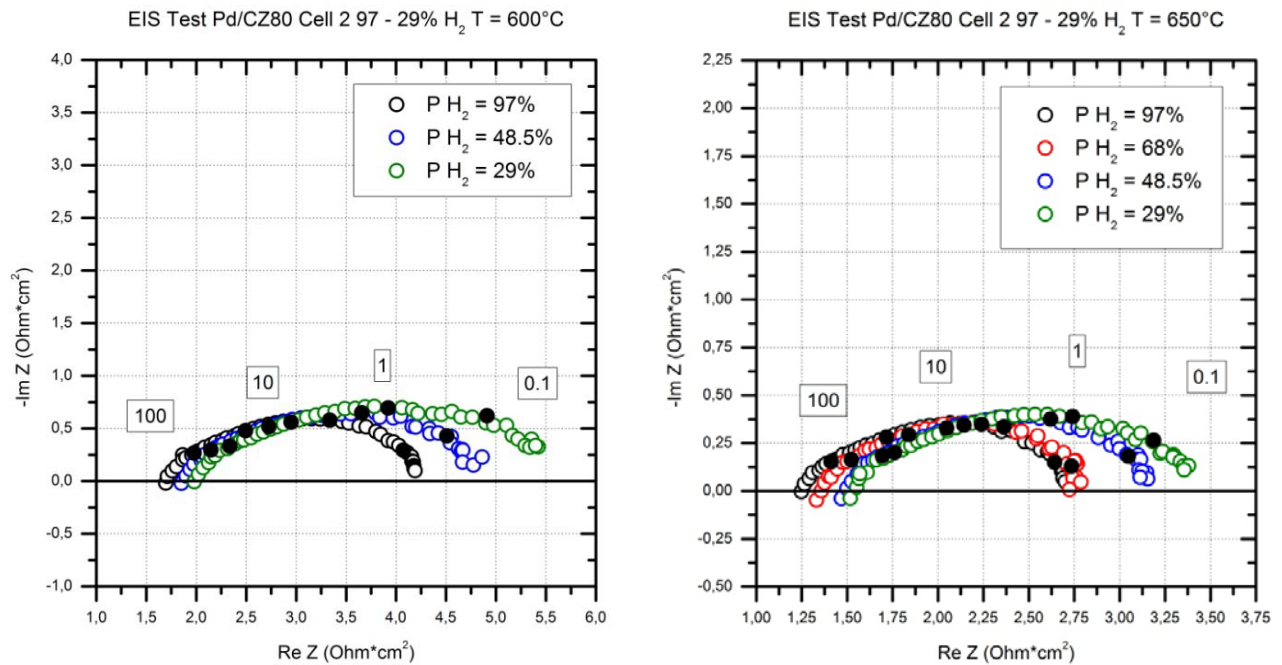


Figura 4.9: EIS H_2/N_2 600-650°C

Analizzando la figura precedente, si nota che le EIS ottenute non descrivono un arco perfetto; tale arco depresso è indice della presenza di diversi processi. 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 di 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. Nel corso delle prove è stato osservato che tale effetto risulta reversibile, con riduzione della resistenza al crescere della pressione parziale di H_2 in ingresso all'anodo: questo può suggerire che l'effetto prevalente sia quello legato alla conducibilità. La Figura 4.10 seguente mostra la variazione della resistenza ohmica al variare della pressione parziale di idrogeno per le prove a 600 e 650°C.

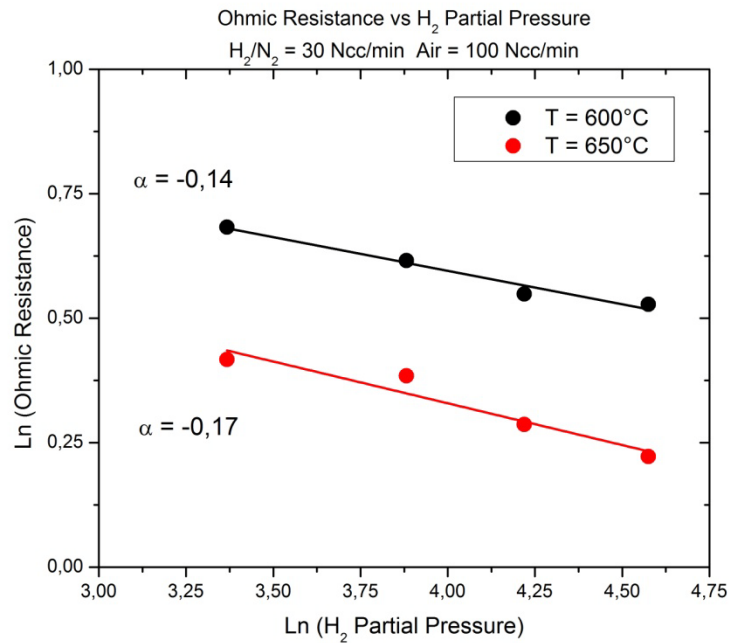


Figura 4.10: Variazione R_{ohm} vs P_{H_2} anodico

Osservando la figura è possibile ricavare un ordine apparente della variazione della resistenza ohmica in funzione dell'idrogeno alimentato all'anodo. Si ritrovano valori nell'intorno di -0.16, in accordo con quanto riportato in letteratura, dove è possibile trovare riferimenti relativi ad una dipendenza della conducibilità elettronica dell'elettrolita dalla pressione parziale di O₂ anodico, con un ordine di reazione apparente pari a -1/6 [4.1].

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 (4.4):

$$\sigma_{ion} = \frac{l_{elettrolita}}{R_{ohm} \cdot A} \quad \left[\frac{S}{cm} \right] \quad (4.4)$$

dove:

- $l_{elettrolita}$ indica lo spessore dell'elettrolita (380 μm)
- R_{ohm} è la resistenza ionica sperimentale, espressa in Ω ;
- A è la superficie della cella (0.82 cm²).

La conducibilità dipende dalla temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius, già presentata nel capitolo precedente e qui riproposta per completezza, (4.5):

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_{ion}^0}{T} \exp\left(-\frac{E_{att}^{ion}}{RT}\right) \quad (4.5)$$

Le *Tabelle 4.7* e *4.8* mostrano i valori sperimentali e le conducibilità calcolate applicando l'equazione (4.4):

P H ₂ [%]	R _{ohm} [Ω]	σ _i T [(S*K)/cm]	ln(σ _i T) [(S*K)/cm]
29	2,42	16,76	2,82
48,5	2,26	17,92	2,89
68	2,11	19,17	2,95
97	2,07	19,57	2,97

Tabella 4.7: Calcolo conducibilità H₂/N₂ a 600°C

P H ₂ [%]	R _{ohm} [Ω]	σ _i T [(S*K)/cm]	ln(σ _i T) [(S*K)/cm]
29	1,85	23,12	3,14
48,5	1,79	23,89	3,17
68	1,62	26,34	3,27
97	1,52	28,10	3,34

Tabella 4.8: Calcolo conducibilità H₂/N₂ a 650°C

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 4.9* seguente riporta i valori ottenuti al variare della pressione parziale di idrogeno alimentato all'anodo.

P _{H2} [%]	σ _i ^o [S*K/cm]	E _{att} ⁱ [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 4.9: Conducibilità ed energie di attivazione ioniche sperimentali

In letteratura si trovano valori analoghi a quelli stimati a parità di condizioni operative e per celle simili a quella analizzata nel presente lavoro di tesi. La *Tabella 4.10* ne riporta alcuni esempi:

Autore di riferimento	E _{att} ⁱ [kJ/mol]	σ _i ^o [S*K/cm]
Chalermkiti [4.2]	96,09	9,32E+04
Kosinski [4.3]	43,48	4,47E+03
	45,33	6,91E+03
	46,08	8,00E+03
	46,20	7,75E+03
Wang [4.4]	54,21	3,54E+04
Hyodo [4.5]	45,26	4,69E+01
	57,64	1,57E+02
	84,00	1,89E+03
Hyodo [4.6]	43,57	4,60E+02

Tabella 4.10: Analisi di letteratura su conducibilità ed energia di attivazione ioniche dell'elettrolita

I valori riportati in tabella sono in linea con quelli stimati sperimentalmente; le differenze presenti sono verosimilmente dovute ai diversi trattamenti che le celle subiscono in fase di preparazione e che influenzano la conducibilità dell'elettrolita utilizzato, quali ad esempio la granulometria di partenza dei pori, la procedura di preparazione e di calcinazione, i precursori del materiale. Inoltre, alcuni lavori fanno riferimento ad indagini dedicate al solo elettrolita e non, come nel caso presente, ad un elettrolita la cui conducibilità è stata stimata in presenza di anodo, catodo e collettore di corrente.

La *Figura 4.11* permette di sottolineare come varia la resistenza di polarizzazione al variare della temperatura operativa e della pressione parziale di idrogeno alimentato. In questa figura le curve sono state scalate sottraendo la resistenza ohmica.

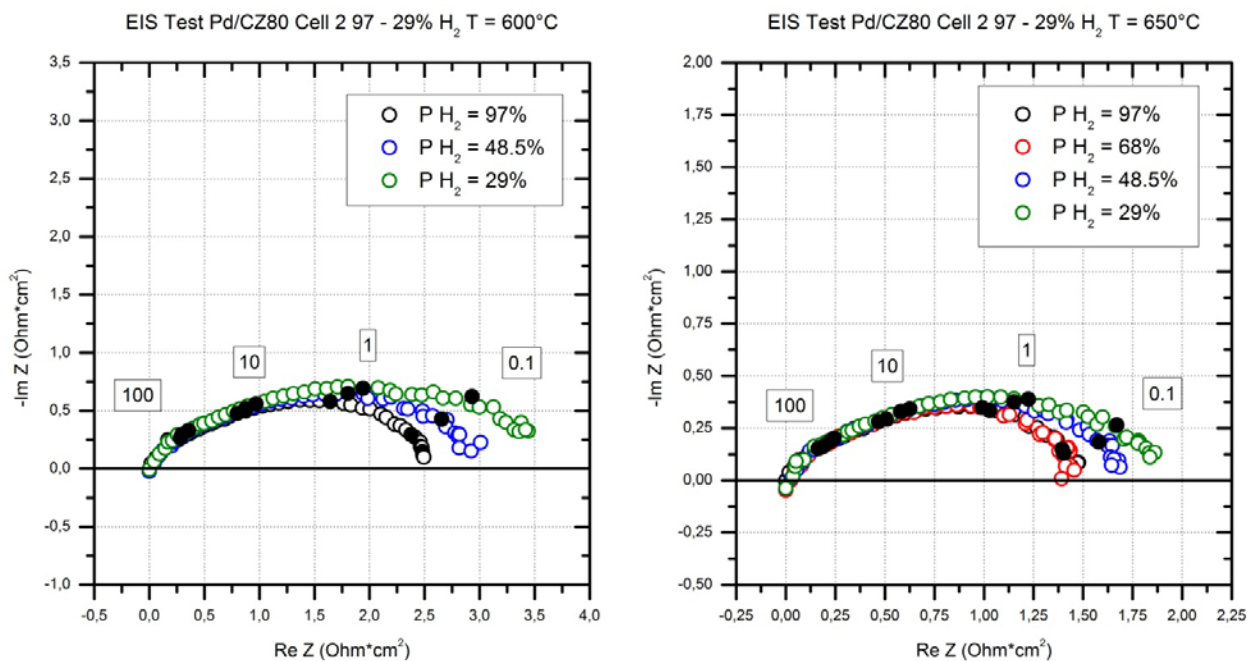


Figura 4.11: EIS H_2/N_2 600-650°C scalate a 0

Grazie alla *Figura 4.11* è possibile analizzare più dettagliatamente l'aumento della resistenza di polarizzazione al diminuire della pressione parziale di idrogeno alimentato all'anodo; tale effetto può essere dovuto ad un rallentamento della cinetica anodica, che conferma di nuovo la validità dell'assunzione di un ordine cinetico positivo per l'idrogeno (conclusione tratta anche in precedenza dall'analisi delle curve di polarizzazione).

4.2.4. Effetto della temperatura

I grafici riportati in *Figura 5.12* mostrano l'effetto della temperatura sulle curve di impedenza sperimentali; in particolare le prove riportate sono state realizzate con una P_{H_2} costante e pari al 97%.

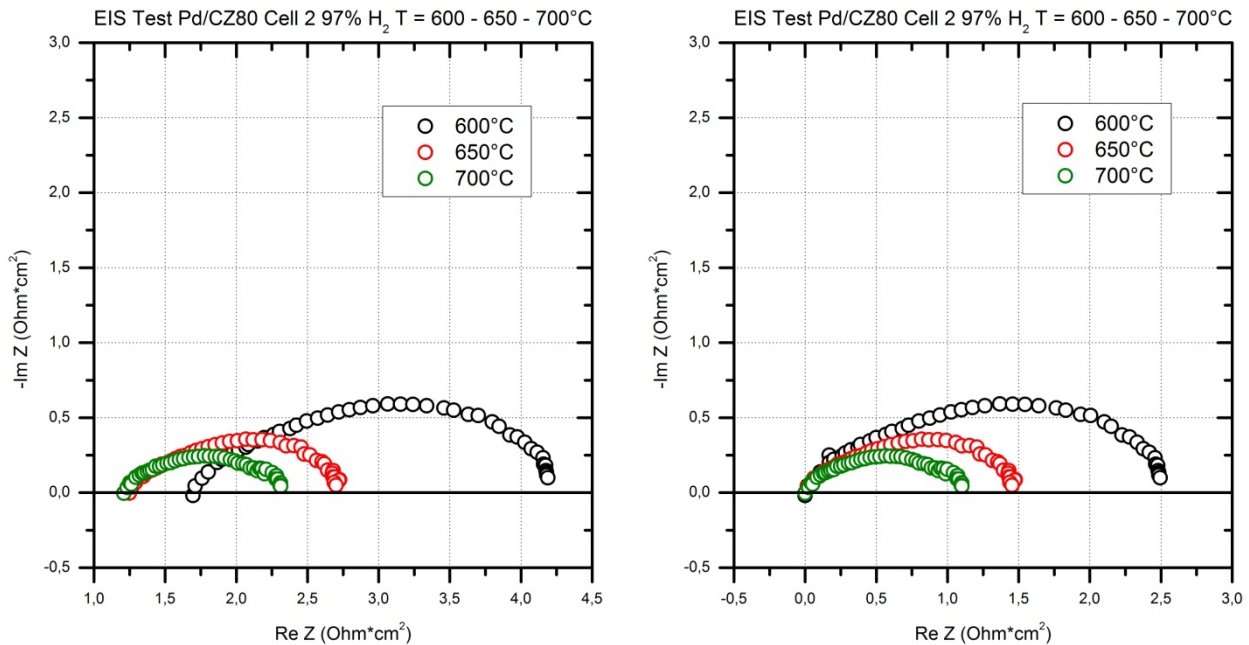


Figura 4.12: EIS effetto della temperatura $P_{H_2} = 97\%$

Analizzando la *Figura 4.12* è possibile sottolineare l'effetto atteso della temperatura sulle curve di impedenza: aumentando T , diminuiscono sia la resistenza ohmica (grafico a sinistra) sia quella di polarizzazione (grafico a destra) e questo provoca un aumento della conducibilità del sistema con un conseguente miglioramento delle prestazioni della cella. Nella prova a 700°C l'effetto termico non è però così marcato come ci si potrebbe aspettare in linea teorica: la resistenza ohmica misurata dovrebbe essere minore rispetto a quella ottenuta lavorando a 650°C, ma così non è per via di una parziale disattivazione per *ageing* della cella (fenomeno analizzato nel dettaglio nell'ultimo paragrafo di questo capitolo). Conclusioni analoghe possono essere tratte anche dall'analisi delle curve di polarizzazioni riportate in *Figura 4.13* e della *Tabella 4.9* seguenti.

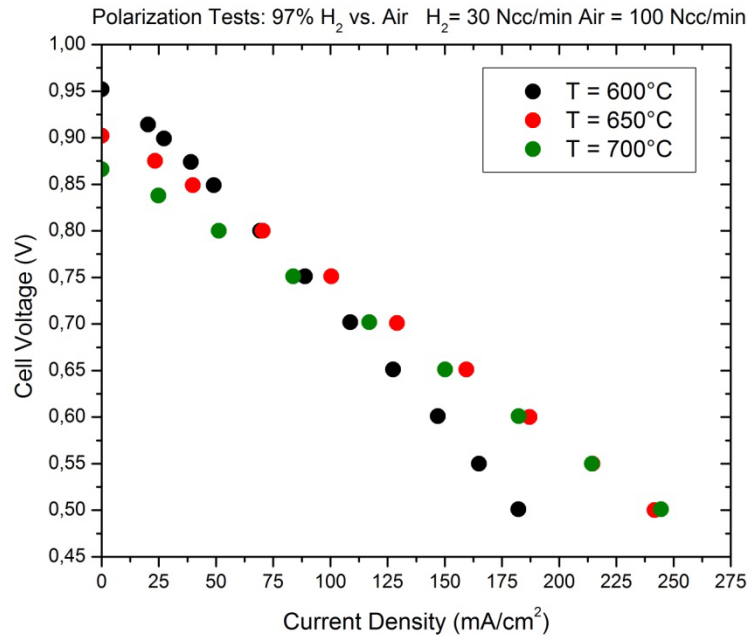


Figura 4.13: Polarizzazione effetto della temperatura PH₂ = 97%

Analizzando le polarizzazioni riportate in *Figura 4.13* è possibile notare di nuovo l'effetto atteso della temperatura sulle prestazioni della IT-SOFC; in particolare, all'aumentare della temperatura operativa si rileva un aumento del potenziale a parità di densità di corrente estratta, nonostante sia comunque presente un effetto di parziale disattivazione per invecchiamento del sistema: la curva a 700°C risulta infatti sovrapposta a quella a 650 nella seconda parte della curva e questo porta a valori di potenza elettrica e di corrente massima estratte pressoché costanti nelle due prove.

T	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ ^{H₂} _{MAX}	P _{MAX} [mW/cm ²]	OCV [V]
600	182,1	3,58%	91,07	0,952
650	241,8	4,75%	120,89	0,902
700	244,5	4,80%	122,25	0,866

Tabella 4.11: Conversione e potenza effetto T H₂/N₂

Si può infine osservare l'andamento termodinamico dell'OCV in funzione della temperatura: alzando T il potenziale a cella aperta diminuisce (come mostrato sia nella figura sia nella tabella).

4.3. Sistema reagente CO/CO₂/H₂O

L'approccio seguito nel caso del 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 quello 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, dunque, mostrati i risultati sperimentali relativi alle curve di polarizzazione e di impedenza realizzate al variare della temperatura operativa e della pressione parziale di CO, con CO₂ 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 4.14* viene mostrato il confronto tra OCV sperimentali e potenziali nernstiani ottenuti applicando l'equazione (4.1).

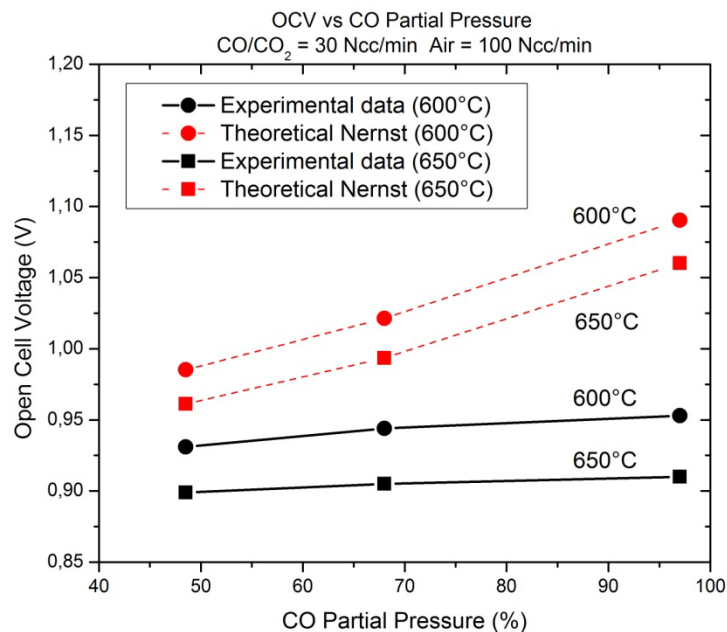


Figura 4.14: Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela CO/CO₂

Come con l'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 CO₂ a complemento e sotto costante umidificazione.

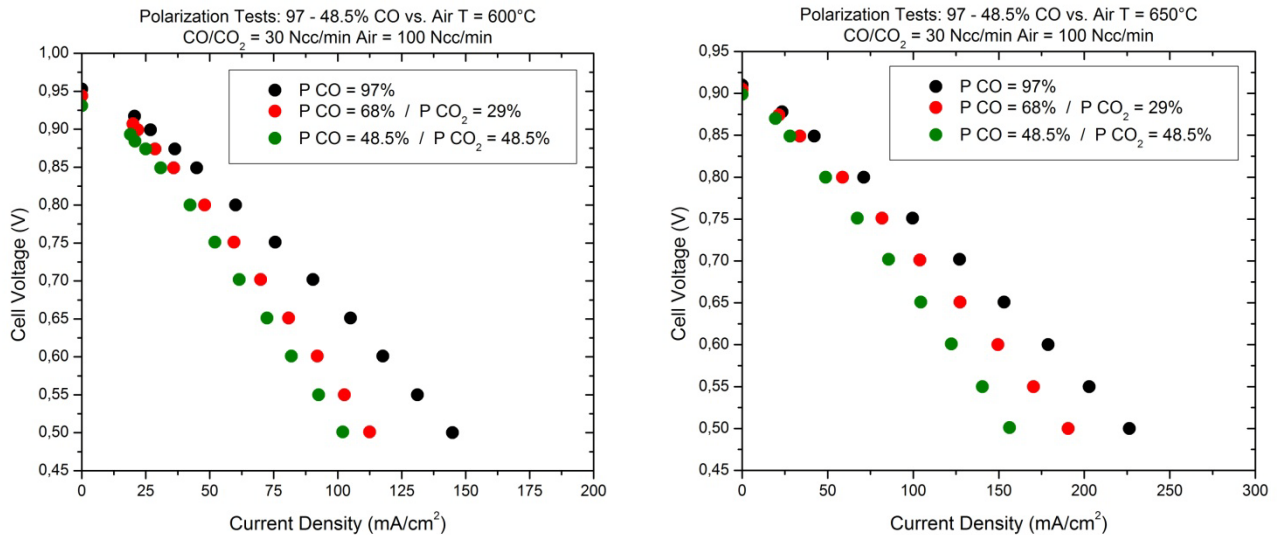


Figura 4.15: Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela CO/CO₂

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 sia a 650°C.

Rispetto al primo sistema reagente, in questo caso non è possibile fare deduzioni a priori sugli effetti cinetici di CO e CO₂. Nel caso dell'idrogeno, infatti, lavorando con una pressione parziale di acqua in ingresso sempre costante (pari al 3%), è stato possibile definire un ordine cinetico positivo per la pressione parziale di H₂; nelle prove sperimentali qui presentate, invece, vengono fatti variare entrambi i reagenti e, per questo motivo, le curve di polarizzazione di *Figura 4.15* mostrano un doppio effetto cinetico, potenzialmente sovrapposto, che non può essere analizzato a priori, ma solo in seguito durante la fase di modellazione (*Capitolo 5*).

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 (le conversioni e le potenze massime estratte dalla fuel cell aumentano passando da 600 a 650°C, come mostrato nelle *Tabelle 4.12* e *4.13* seguenti).

T = 600°C & P = 1 atm			
P CO	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ ^{CO} _{MAX}	P _{MAX} [mW/cm ²]
0,97	144,8	2,84%	72,42
0,68	112,5	3,15%	56,26
0,485	102,0	4,01%	51,02

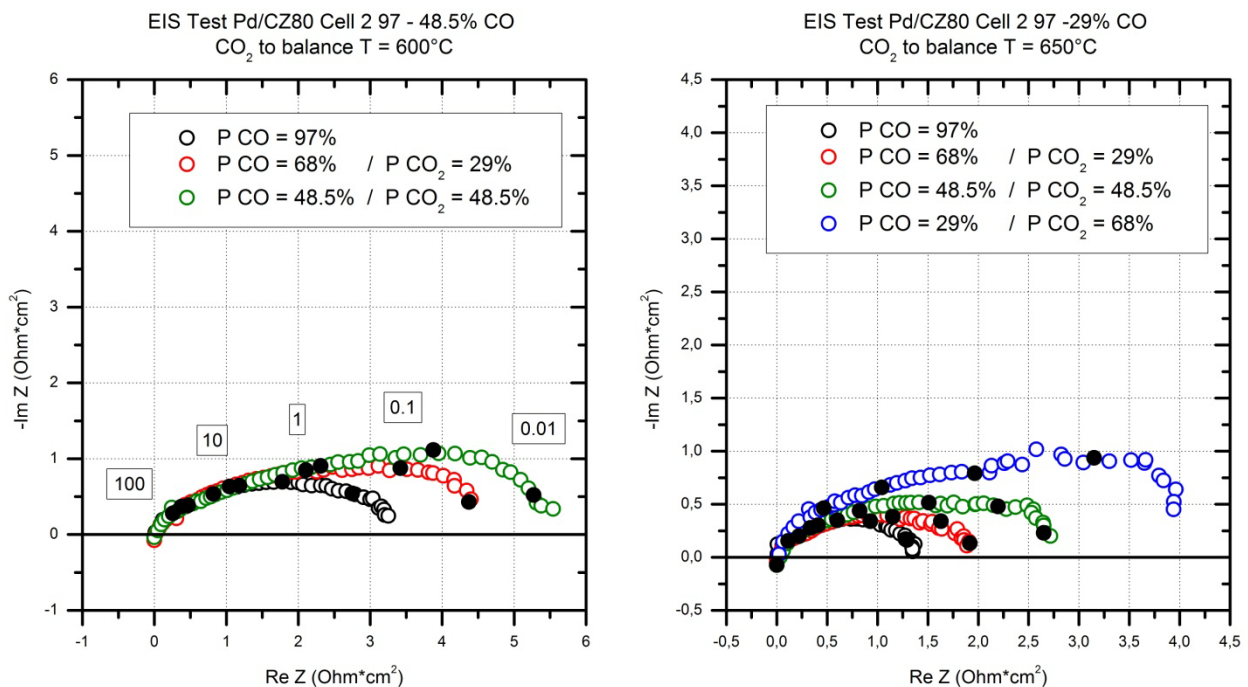
Tabella 4.12: Conversione e potenza massima estratta T = 600°C CO/CO₂

T = 650°C & P = 1 atm			
P CO	i_{MAX} [mA/cm ²]	χ_{MAX}^{CO}	P _{MAX} [mW/cm ²]
0,97	226,4	4,45%	113,18
0,68	190,5	5,34%	95,28
0,485	156,3	6,14%	78,14

Tabella 4.13: Conversione e potenza massima estratta T = 650°C CO/CO₂

4.3.3. Curve di impedenza

In Figura 4.16 vengono mostrate le curve di impedenza per la miscela CO/CO₂ al variare delle pressioni parziali dei reagenti alimentati (nel grafico relativo alla prova a 650°C non sono state riportate le frequenze misurate per evitare confusione). Le curve sono state scalate sottraendo il valore di resistenza ohmica.

Figura 4.16: EIS CO/CO₂ 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. Per il range di prove a 600°C si è scelto di non eseguire la sperimentazione al 29% di monossido di carbonio in ingresso per evitare un eccessivo rallentamento della cinetica anodica della cella.

Si sottolinea, inoltre, che alcune EIS non presentano la seconda intersezione con l'asse reale delle ascisse. Tale caratteristica è dovuta ad esigenze di tempo legate alla durata delle prove: infatti, poiché il sistema reagente risulta rallentato per motivi cinetici, bisognerebbe lavorare nel campo dei

mHz per poter completare l'arco, allungando così l'analisi di alcune ore ($1 \text{ mHz} = 10^3 \text{ s}$, lavorando con 10 decadi al secondo si avranno prove della durata di alcune ore: $10^4 \text{ s} = 2.8 \text{ h}$).

4.3.4. Effetto della temperatura

I grafici riportati in *Figura 4.17* mostrano l'effetto della temperatura sulle curve di impedenza sperimentali; in particolare le prove riportate sono state realizzate con una P_{CO} costante e pari al 97%.

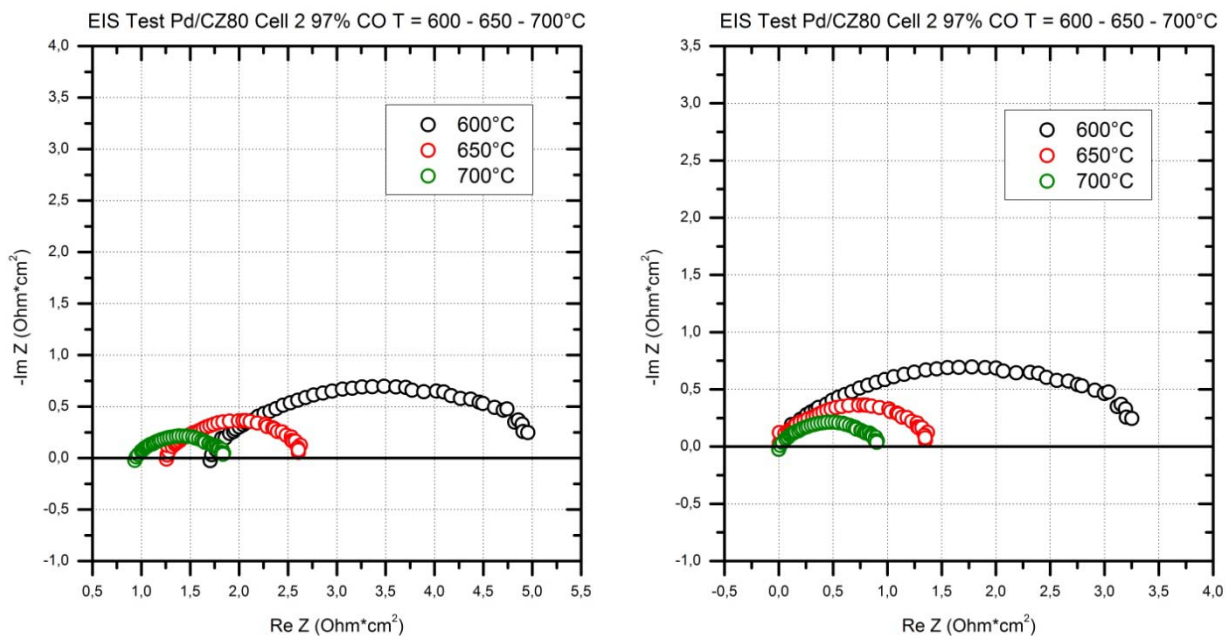


Figura 4.17: EIS effetto della temperatura $P_{\text{CO}} = 97\%$

Analizzando la *Figura 4.17* è possibile sottolineare l'effetto atteso della temperatura sulle curve di impedenza: aumentando T , diminuiscono sia la resistenza ohmica (grafico a sinistra) sia quella di polarizzazione (grafico a destra) e questo provoca un aumento della conducibilità del sistema con un conseguente miglioramento delle prestazioni della cella.

L'effetto ottenuto è analogo a quello presentato in precedenza per il sistema reagente H_2/N_2 e, anche qui, viene presentato il confronto tra le curve di polarizzazione al variare della temperatura operativa (*Figura 4.18*).

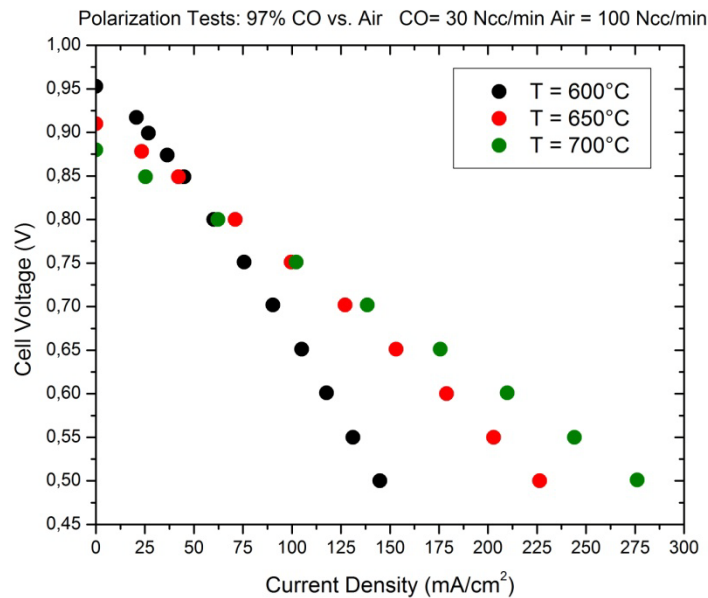


Figura 4.18: Polarizzazione effetto della temperatura $P_{CO} = 97\%$

Analizzando le polarizzazioni riportate in *Figura 4.18* si nota nuovamente l'effetto previsto della temperatura sulle prestazioni della cella; in particolare, all'aumentare della temperatura operativa si rileva un aumento del potenziale a parità di densità di corrente estratta.

T	i_{MAX} [mA/cm ²]	χ_{MAX}^{CO}	P_{MAX} [mW/cm ²]	OCV [V]
600	144,8	2,84%	72,42	0,953
650	226,4	4,45%	113,18	0,910
700	276,2	5,42%	138,08	0,880

Tabella 4.14: Conversione e potenza effetto T CO/CO₂

Anche la conversione e la potenza massima estratte dalla cella subiscono un incremento al crescere della temperatura (*Tabella 4.14*). Da ultimo, si ritrova ancora l'andamento termodinamico dell'OCV rispetto alla temperatura: alzando T il potenziale a cella aperta diminuisce.

4.3.5. Confronto H₂ vs CO a pari condizioni operative

Vengono ora confrontate le curve di polarizzazione e di impedenza ottenute da prove sperimentali svolte a 600°C con il 97% di H₂ e il 97% di CO rispettivamente (sotto costante umidificazione dal saturatore, H₂O = 3%).

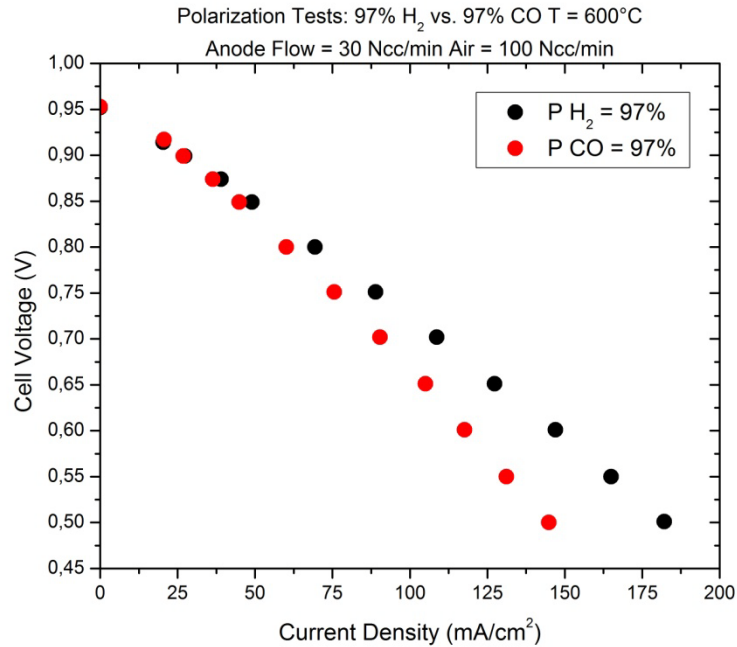


Figura 4.19: Polarizzazione H₂ vs CO T = 600°C

Esaminando la *Figura 4.19* è possibile suddividere in due parti la variazione del potenziale in funzione della densità di corrente estratta:

1. nell'area che va da 0 - 50 mA/cm², si registrano potenziali pressoché costanti con entrambi i reagenti alimentati; in particolare H₂ e CO mostrano lo stesso valore di OCV;
2. da 50 mA/cm² in avanti, il potenziale ottenuto con idrogeno aumenta rispetto a quello ottenuto con monossido di carbonio, arrivando a valori di conversione, potenza massima e prestazioni migliori della cella (*Tabella 4.15*).

T = 600°C & P = 1 atm			
P H ₂ / P CO	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ ^{H₂/CO} _{MAX}	P _{MAX} [mW/cm ²]
0,97	182,1	3,58%	91,07
0,97	144,8	2,84%	72,42

Tabella 4.15: Conversione e potenza confronto H₂/CO T = 600°C

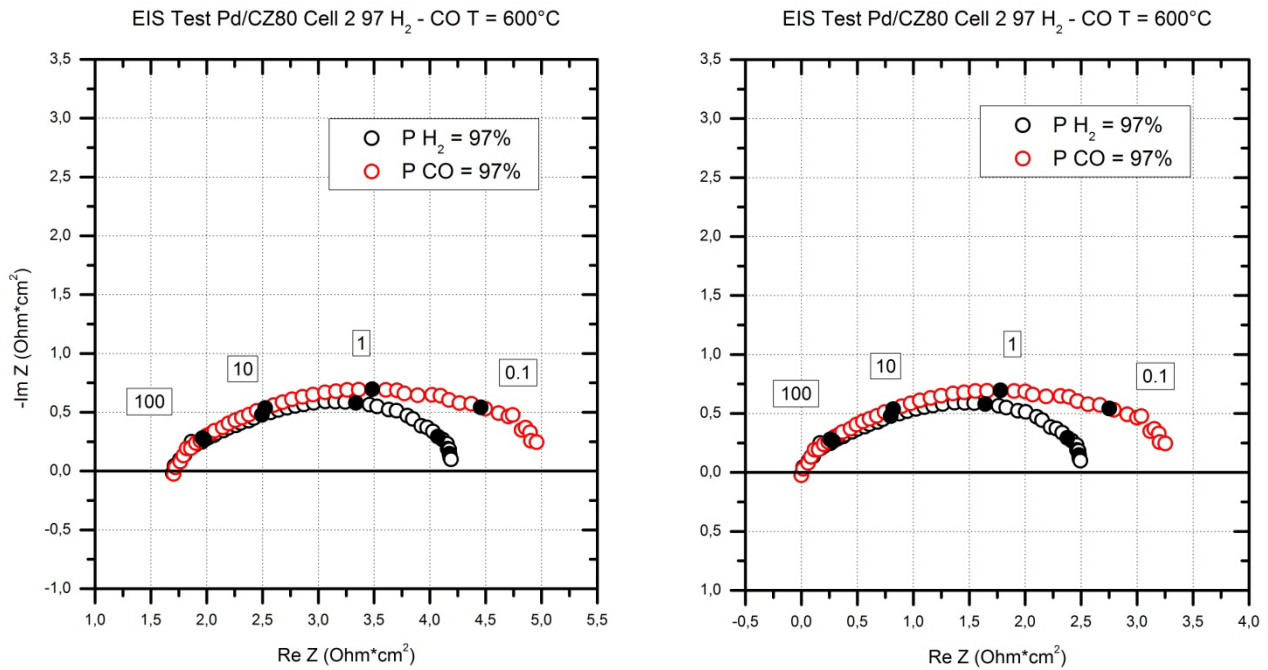


Figura 4.20: EIS H₂ vs CO T = 600°C

Analizzando le EIS di *Figura 4.20* si può osservare che la resistenza ohmica (grafico a sinistra) non varia al variare del reagente alimentato; si può quindi assumere che la conducibilità ionica dell'elettrolita non cambia se si alimentano idrogeno o monossido di carbonio. Per quanto riguarda la resistenza di polarizzazione (grafico a destra), essa aumenta passando dalla prova con H₂ a quella con CO; tale incremento potrebbe essere dovuto o ad un rallentamento della cinetica anodica oppure ad un innalzamento delle resistenze di diffusione, la cui variazione è contenuta nella parte finale delle EIS (area di bassa frequenza).

4.4. Sistema reagente $H_2/CO/H_2O$

In questo paragrafo verranno mostrati i dati sperimentali relativi a prove di polarizzazione ed impedenza ottenute alimentando syngas (miscela di H_2 e CO) al variare delle pressioni parziali dei reagenti e della temperatura operativa. Verrà mostrato anche il confronto tra OCV e potenziale teorico di Nernst.

4.4.1. Confronto OCV vs potenziale di Nernst

In *Figura 4.21* viene mostrato il confronto tra OCV sperimentali e potenziali nernstiani ottenuti applicando l'equazione (4.1) ai sistemi reagenti con idrogeno e monossido di carbonio alimentati singolarmente; la (4.1), infatti, non può essere utilizzata per stimare i potenziali teorici per la coalimentazione di due fuel differenti (H_2 e CO in questo caso). I potenziali di Nernst sono stati calcolati con la composizione sperimentale aggiungendo il 2% di CO_2 una volta (grafico a sinistra) considerando soltanto l'elettro-ossidazione di H_2 e l'altra (grafico a destra) considerando soltanto l'elettro-ossidazione di CO .

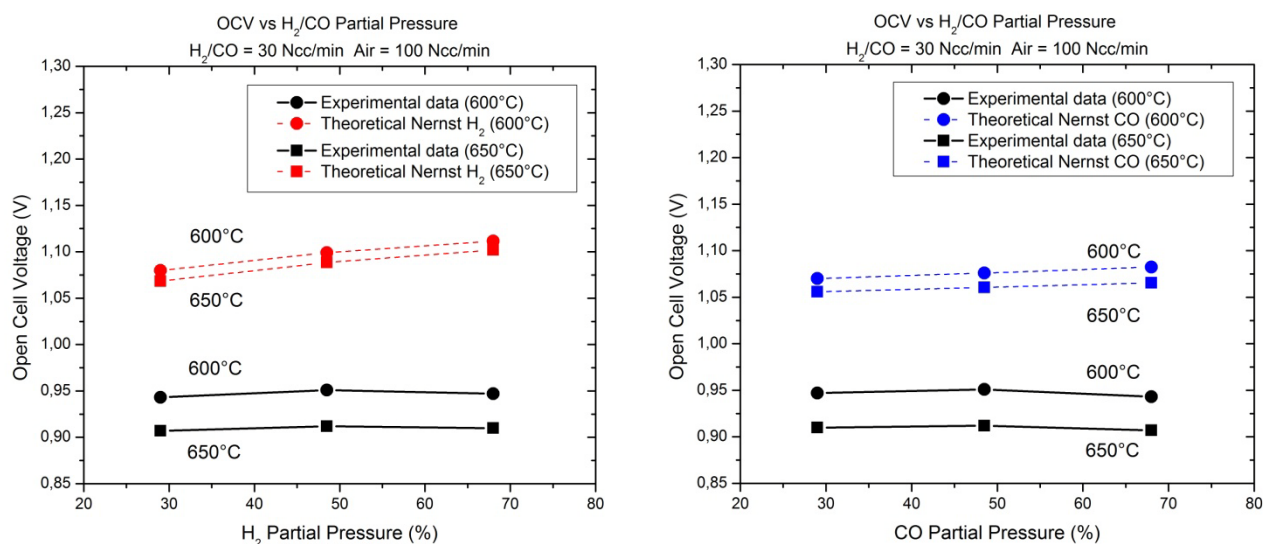


Figura 4.21: Confronto OCV con potenziale di Nernst miscela H_2/CO

Dalla figura si nota nuovamente una differenza piuttosto marcata tra OCV e potenziali di Nernst. 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 andamento non viene riprodotto dai potenziali nernstiani calcolati considerando attiva solo la reazione di elettro-ossidazione anodica di H_2 (grafico a sinistra di *Figura 4.21*) o di CO (grafico a destra); questo effetto di compensazione verrà analizzato più dettagliatamente mediante l'analisi delle curve di polarizzazioni e delle EIS.

4.4.2. Curve di polarizzazione

Guardando la *Figura 4.22* è possibile confrontare le curve di polarizzazione ottenute a 600 e 650°C al variare delle pressioni parziali di H₂ e CO (68%, 48.5%, 29%), sotto costante umidificazione.

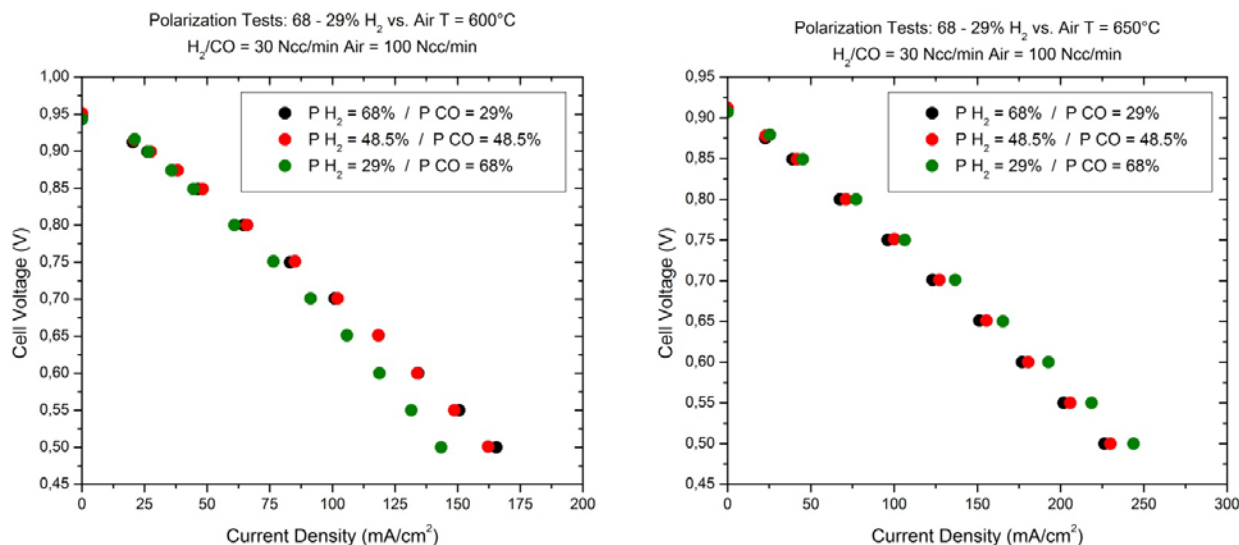


Figura 4.22: Curve di polarizzazione a 600 e 650°C miscela H₂/CO

Analizzando i due grafici qui riportati si nota un effetto di compensazione al variare delle pressioni parziali dei reagenti alimentati; in particolare, si ottengono valori pressoché costanti per quanto riguarda conversioni e potenze massime estratte dalla cella (*Tabella 4.16 e 4.17*).

T = 600°C & P = 1 atm				
P H ₂	P CO	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ _{MAX}	P [mW/cm ²]
0,68	0,29	165,4	3,25%	82,73
0,485	0,485	162,2	3,19%	81,10
0,29	0,68	143,4	2,82%	71,73

Tabella 4.16: Conversione e potenza massima estratta T = 600°C H₂/CO

T = 650°C & P = 1 atm				
P H ₂	P CO	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ _{MAX}	P [mW/cm ²]
0,68	0,29	226,4	4,45%	113,19
0,485	0,485	230,0	4,52%	114,99
0,29	0,68	243,9	4,79%	121,93

Tabella 4.17: Conversione e potenza massima estratta T = 650°C H₂/CO

L'esame di queste tabelle quantifica l'effetto di compensazione valutato in maniera qualitativa guardando la *Figura 4.22*. Inoltre, 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.

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):

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

L'analisi delle curve appena mostrate porta a conclusioni molto interessanti dal punto di vista sperimentale; 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_2 e/o CO , diminuiscono le prestazioni della cella (i.e. diminuiscono la corrente e la potenza massima estratte). Coalimentando questi due reagenti, però, il sistema non si comporta né da solo elettro-ossidatore di idrogeno (infatti diminuendo P_{H_2} non si hanno perdite di corrente estratta dalla fuel cell) né da solo elettro-ossidatore di monossido di carbonio (perché all'aumentare di P_{CO} non si registrano aumenti relativi alle prestazioni della cella), piuttosto il sistema agisce nel senso di un'ossidazione parallela di H_2 e CO . Tali dinamiche suggeriscono la presenza di un effetto di compensazione dovuto alla coalimentazione dei due fuel alimentati nella corrente anodica, probabilmente caratteristico dei materiali utilizzati.

4.4.3. Curve di impedenza

In *Figura 4.23* vengono mostrate le curve di impedenza sperimentali ottenute facendo variare la temperatura operativa e le pressioni parziali dei reagenti alimentati.

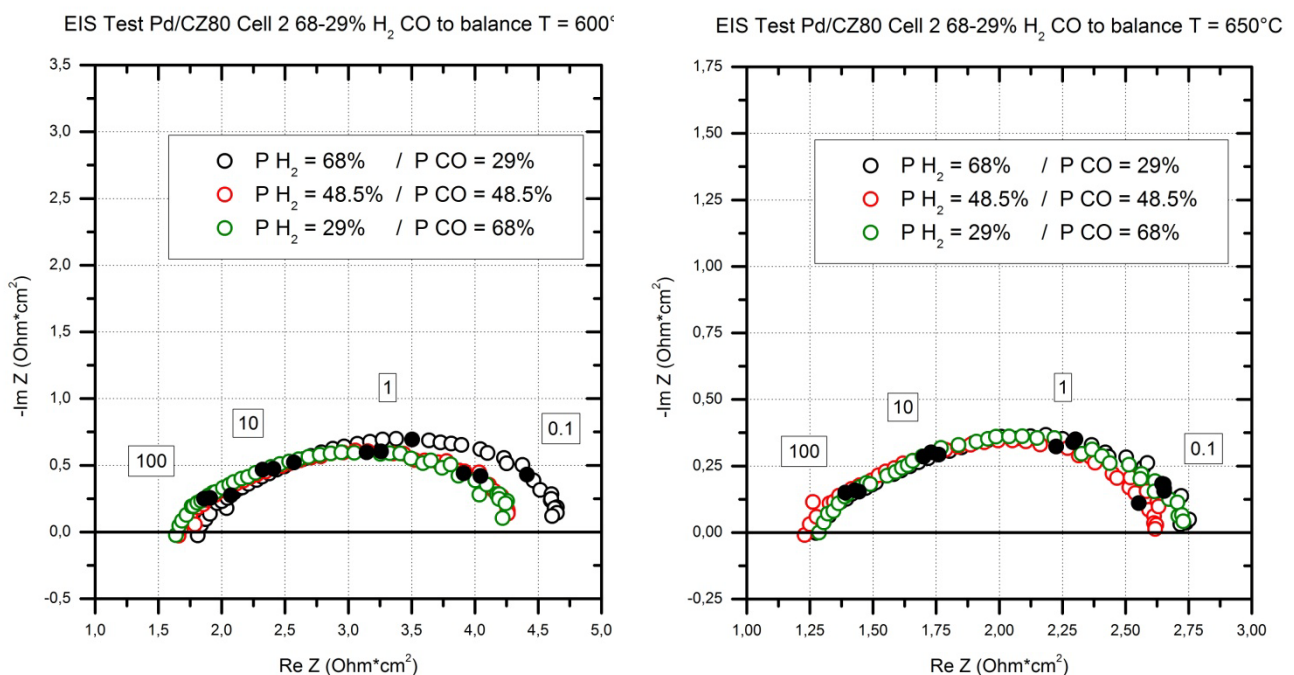


Figura 4.23: EIS H_2/CO 600-650°C

Le curve di impedenza di *Figura 4.23* 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.

Esaminando la *Figura 4.24* seguente è possibile indagare la variazione della resistenza di polarizzazione del sistema reagente studiato. In questa figura le curve sono state scalate sottraendo la resistenza ohmica.

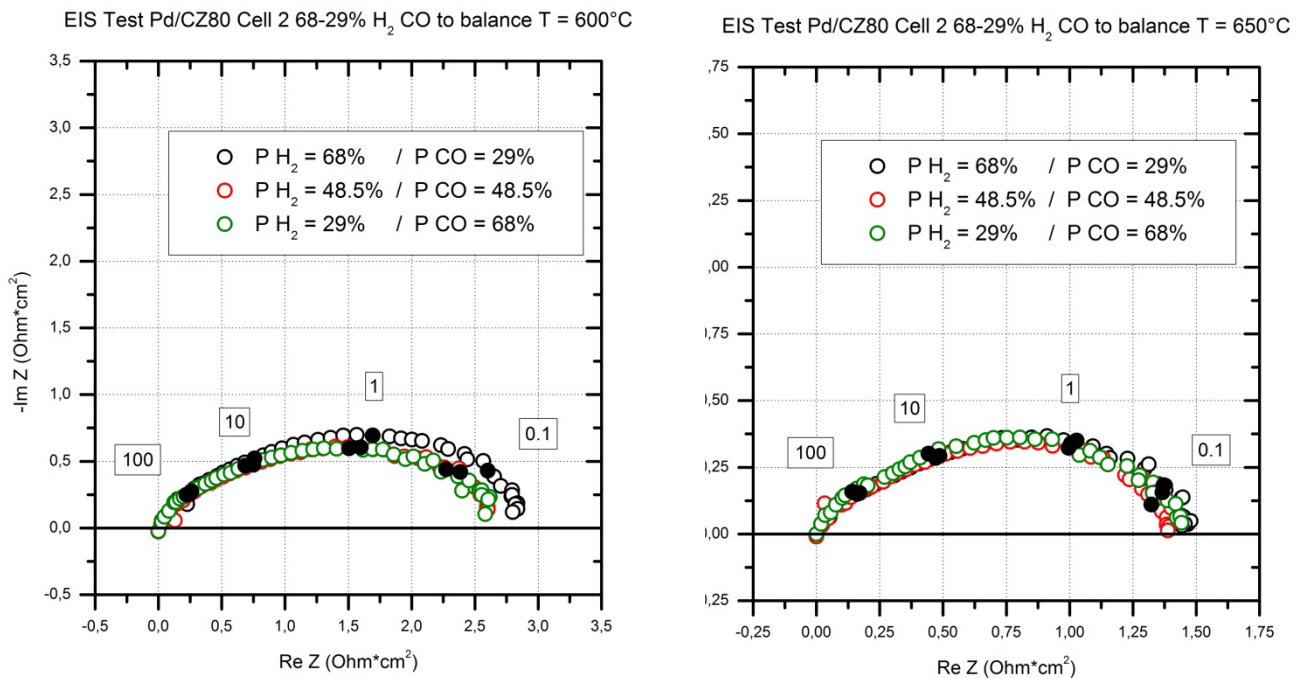


Figura 4.24: EIS H₂/CO 600-650°C scalate a 0

Anche le resistenze di polarizzazione possono essere considerate costanti al variare della pressione parziale di H₂ e CO in ingresso; le EIS, così come le curve di polarizzazione, suggeriscono che il sistema non si comporta né soltanto da elettro-ossidatore di H₂ né soltanto da elettro-ossidatore di CO, piuttosto come un co-ossidatore di idrogeno e monossido di carbonio.

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

4.4.4. Effetto della temperatura

Per completare l'analisi degli effetti che il syngas può avere sulle prestazioni della cella, viene ora analizzato l'effetto della temperatura; in particolare la *Figura 4.25* mette a confronto le EIS svolte a 600 e 650°C con $P_{H_2} = 68\%$, $P_{CO} = 29\%$ e $P_{H_2O} = 3\%$.

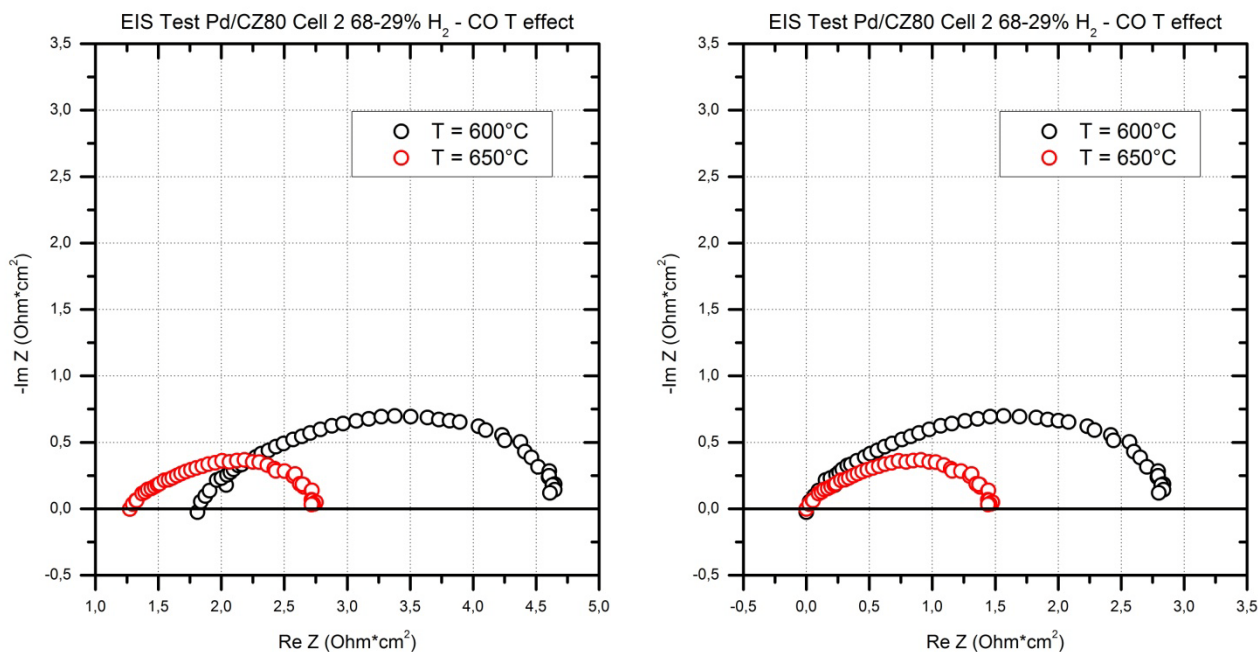


Figura 4.25: EIS effetto della temperatura $P_{H_2} = 68\%$ $P_{CO} = 29\%$

Come per le altre miscele studiate, anche alimentando gas di sintesi si ritrova l'effetto previsto della temperatura: le resistenze ohmiche (grafico a sinistra) e di polarizzazione (grafico a destra) diminuiscono al crescere di T e, di conseguenza, la conducibilità ionica dell'elettrolita tenderà ad aumentare. Tali dinamiche portano ad un miglioramento delle prestazioni della fuel cell, che può essere quantificato esaminando le polarizzazioni seguenti e, soprattutto, i dati riportati in *Tabella 4.18*.

$T [^{\circ}C]$	P_{H_2}	P_{CO}	$i_{MAX} [mA/cm^2]$	χ_{MAX}	$P [mW/cm^2]$	$OCV [V]$
600	0,68	0,29	165,4	3,25%	82,73	0,947
650	0,68	0,29	226,4	4,45%	113,19	0,910

Tabella 4.18: Conversione e potenza effetto $T_{H_2/CO}$

La *Figura 4.26* seguente analizza l'effetto sulle curve di polarizzazione dovuto alla variazione della temperatura operativa

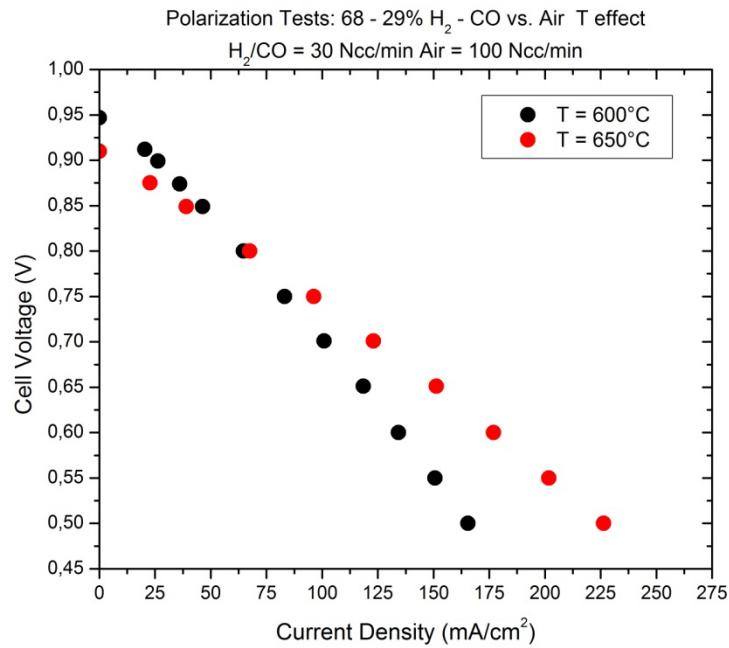


Figura 4.26: Polarizzazione effetto della temperatura PH₂ = 68% PCO = 29%

Le conversioni e le potenze massime ottenute dalla SOFC aumentano con la temperatura e gli OCV mostrano sempre l'andamento termodinamico atteso in funzione di T: diminuiscono passando da 600 a 650°C; come per gli altri sistemi reagenti, anche qui si rileva un andamento nernstiano dei potenziali a cella aperta in funzione della temperatura operativa.

4.5. Sistema reagente $CH_4/CO_2/H_2O$

Alimentando una miscela composta da CH_4 (74%) e CO_2 (23%), con costante umidificazione (3% H_2O), è stato possibile analizzare le prestazioni della cella in presenza di biogas. In *Figura 4.27* vengono mostrate le dinamiche descritte dagli OCV durante l'alimentazione di questa nuova miscela reagente al variare della temperatura operativa.

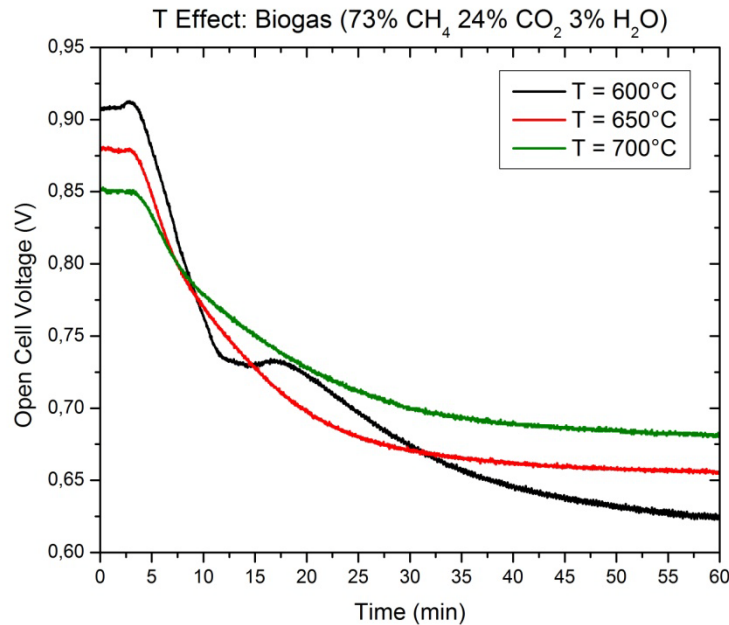
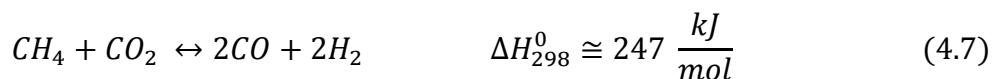


Figura 4.27: Dinamiche OCV in presenza di biogas

Si osservano dinamiche molto lente nel tempo: a partire da uno stato stazionario compreso tra 0 e 5 minuti circa e corrispondente ad un'alimentazione di solo idrogeno umidificato, si è passati ad un'alimentazione di biogas (73% CH_4 , 24% CO_2 , 3% H_2O) e si è atteso che i segnali raggiungessero uno nuovo stato stazionario. Quando il biogas raggiunge l'anodo della cella, il valore di OCV misurato crolla rapidamente e, con esso, si riduce anche l'attività della fuel cell. Tali dinamiche descritte dai potenziali a cella aperta sono indici del fatto che ciò che sta reagendo nella cella non è il metano, ma è l'idrogeno e/o il monossido di carbonio prodotti per dry reforming (4.7):



Si nota un abbassamento dell'OCV e si osserva una dinamica associata, sicuramente, anche ai volumi morti del tubo di reazione. Confrontando le variazioni degli OCV a diverse temperature, è possibile concludere che la cella analizzata non è un buon catalizzatore di reforming in quanto i valori raggiunti a fine transitorio mostrano una bassa attività della SOFC in tali condizioni operative. Inoltre, il fatto che gli OCV non rispettino l'andamento termodinamico nella temperatura (diminuzione all'aumentare di T) suggerisce che il sistema stia operando sotto controllo cinetico: aumentando T aumenta il valore di OCV raggiunto a stazionario perché aumenta la velocità del dry

reforming, che, essendo endotermico (come mostrato nell'equazione (4.7)), è favorito alle alte temperature.

Per questo sistema reagente si è scelto di eseguire soltanto le curve di impedenza (Figura 4.28/) perché, dato il basso valore di OCV raggiunto a stazionario (tra 0.70 e 0.60 V), si sarebbero ottenute polarizzazioni in un campo di ampiezza pari a 0.20 - 0.10 V; in queste curve, infatti, non si vuole scendere al di sotto di 0.50 V, valore che implica la riossidazione dell'anodo.

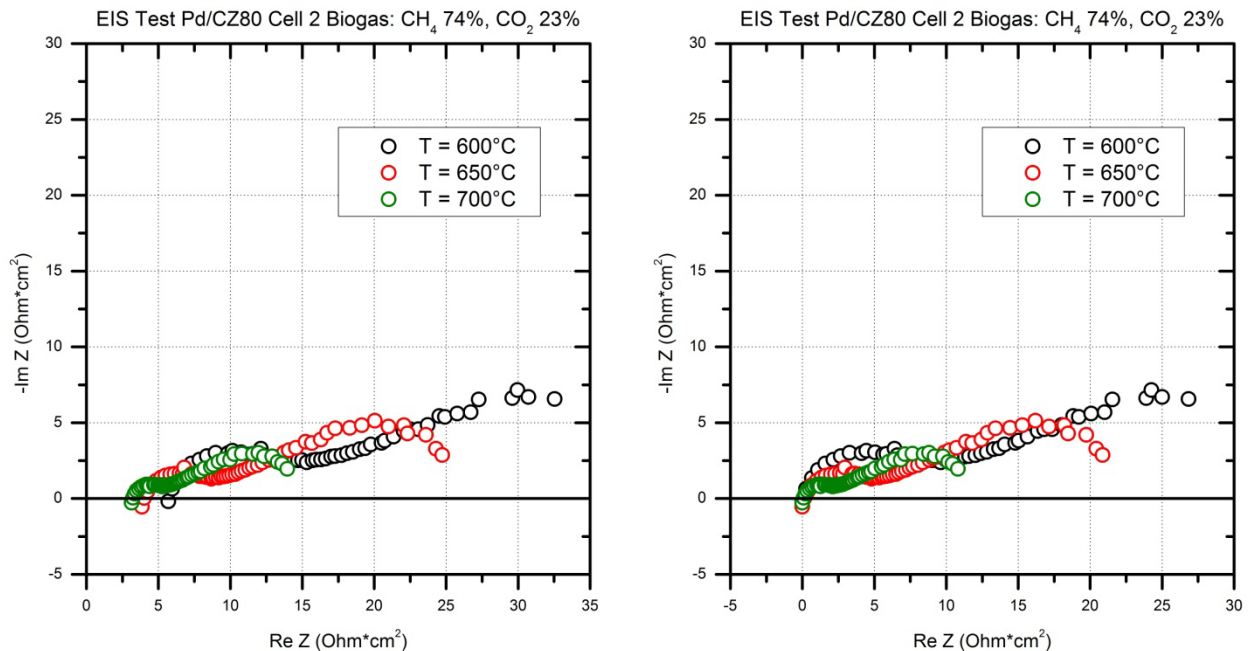


Figura 4.28: EIS biogas 600-650-700°C

Le resistenze ohmiche (grafico a sinistra) e di polarizzazione (grafico a destra) aumentano al diminuire della temperatura operativa; tali dinamiche indicano un rallentamento delle prestazioni della cella, evidenziabile specialmente alle basse temperature (come già rilevato dall'analisi dei valori di OCV ottenuti al variare di T). Appare evidente il rallentamento della cinetica anodica dovuto alla presenza di biogas, soprattutto al diminuire della temperatura operativa; in particolare si nota che le EIS non intersecano più l'asse reale delle ascisse nel campo a bassa frequenza e ciò rappresenta un'ulteriore prova dell'effetto cinetico appena citato. Come già anticipato in precedenza, essendo il sistema limitato per motivi cinetici, sarebbe necessario operare nel campo dei mHz per poter chiudere l'arco, allungando molto, di conseguenza, la durata della prova.

In conclusione, anche gli andamenti delle curve di impedenza suggeriscono che la cella analizzata non può essere considerata un buon catalizzatore per la reazione di reforming con biogas e che ciò che sta effettivamente reagendo non è il metano alimentato, ma è l' H_2 e/o il CO prodotti dalla reazione endotermica.

4.6. Sistema reagente $CH_4/CO_2/H_2/CO/H_2O$

A valle delle prove realizzate con biogas è stata alimentata una miscela di gas di sintesi avente la seguente composizione, al fine di valutare l'attività della cella a diverse temperature operative:

- $CH_4 = 48.5\%$
- $CO_2 = 19.4\%$
- $H_2 = 19.4\%$
- $CO = 9.7\%$
- $H_2O = 3\%$

Le dinamiche dei valori di OCV nel tempo sono riportate in *Figura 4.29*.

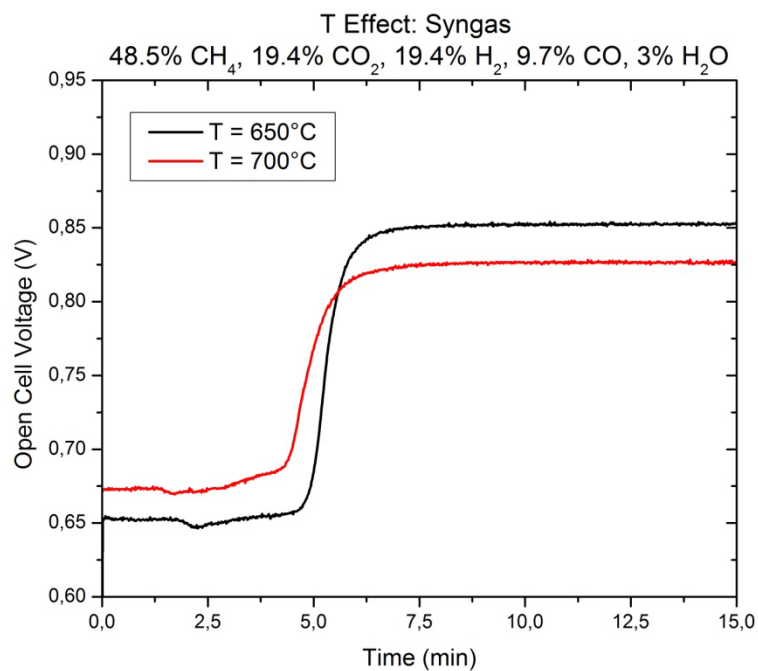


Figura 4.29: Dinamiche OCV con syngas

Le dinamiche descritte in figura rappresentano un'ulteriore conferma del fatto che la cella brucia solo H_2 e CO (come già evidenziato nel paragrafo precedente). In questo caso, si parte da un primo valore di OCV stabile corrispondente alle prove con biogas in alimentazione e si osserva una rapida crescita del potenziale quando la nuova miscela reagente (contenente idrogeno e monossido di carbonio) raggiunge l'anodo della SOFC. I valori di OCV raggiungono uno stazionario nell'intorno di 0.85V.

4.6.1. Curve di polarizzazione

In *Figura 4.30* mostra l'effetto della temperatura operativa sulle curve di polarizzazione, alimentando la miscela di gas di sintesi appena descritta.

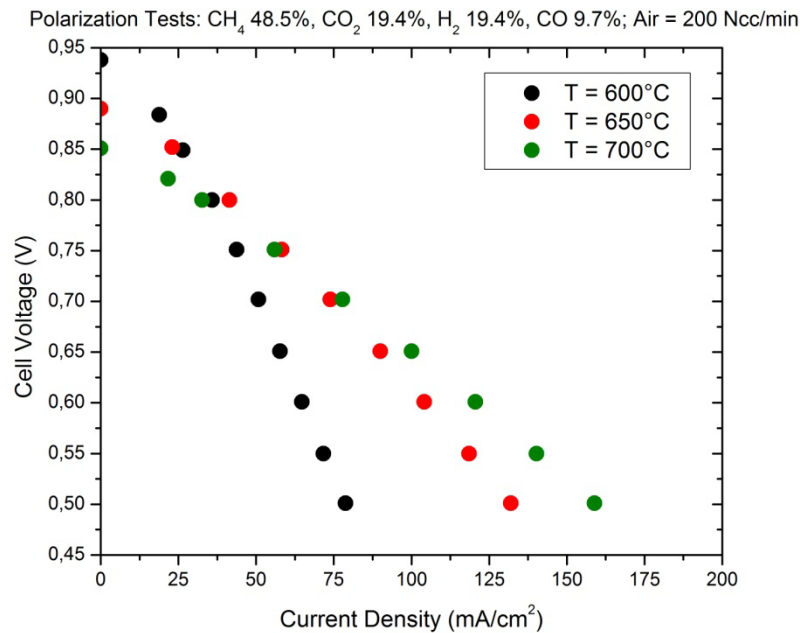


Figura 4.30: Polarizzazione con syngas a diverse T

T [°C]	P H ₂	P CO	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ _{MAX}	P [mW/cm ²]	OCV [V]
600	0,194	0,097	78,8	5,16%	39,39	0,938
650	0,194	0,097	132,0	8,64%	66,00	0,890
700	0,194	0,097	158,9	10,40%	79,44	0,851

Tabella 4.19: Conversione e potenza effetto T syngas

La *Figura 4.30* mostra l'effetto atteso della temperatura sulle prestazioni della cella: le conversioni e le potenze massime estratte aumentano passando da 600 a 700°C e la SOFC mostra ancora una buona attività considerando le condizioni particolari incontrate durante le prove precedenti, svolte alimentando biogas.

Si riscontra nuovamente l'andamento termodinamico degli OCV, che diminuiscono all'aumentare della temperatura operativa; tali potenziali si mantengono, comunque, su valori elevanti in tutte e tre le prove analizzate.

4.6.2. Curve di impedenza

Per completare l'analisi del sistema reagente considerato, vengono ora presentate le curve di impedenza al variare della temperatura operativa (*Figura 4.31*).

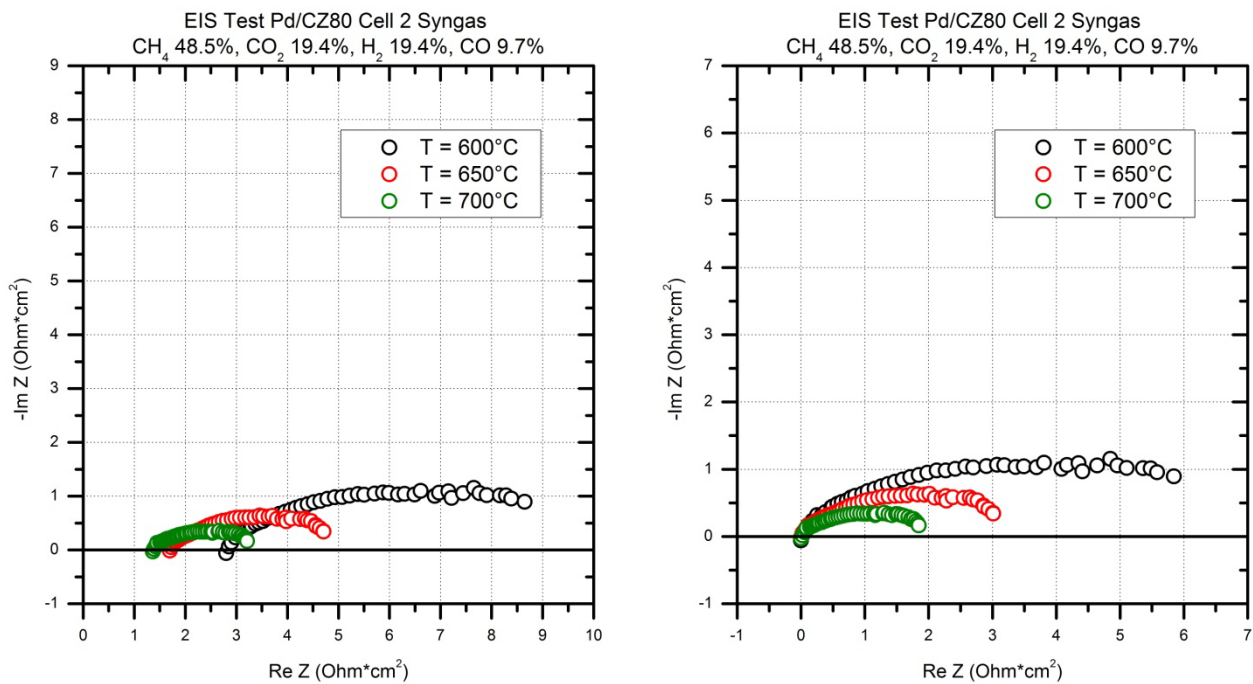


Figura 4.31: EIS con syngas a diverse T

Le impedenze di *Figura 4.31* confermano l'effetto previsto della temperatura sulle prestazioni della cella anticipato dalle curve di polarizzazione; in particolare, si nota una riduzione della resistenza ohmica (grafico a sinistra) con un conseguente aumento della conducibilità ionica dell'elettrolita. Anche le resistenze di polarizzazione (grafico a destra) diminuiscono passando dalla prova a 600 a quella a 700°C; si può, quindi, concludere che alzando la temperatura migliorano gli effetti cinetici e diffusivi dei processi che governano il funzionamento della fuel cell, provocando un miglioramento delle prestazioni del sistema.

4.7. Effetto dell'ossigeno catodico

A completamento dello studio sperimentale svolto sulla IT-SOFC con elettrolita a base di ceria, sono state svolte delle prove al variare della pressione parziale dell'ossigeno catodico. Tali esperimenti sono stati realizzati alimentando un flusso anodico di H_2 puro pari a 30 Ncc/min ed uno catodico pari a 70 Ncc/min, facendo variare la % di O_2 in ingresso (in costante umidificazione, $H_2O = 3\%$). In questo paragrafo verranno presentate ed analizzate le curve di polarizzazione e di impedenza al variare della temperatura operativa, oltre al confronto tra OCV e potenziali di Nernst.

4.7.1. Confronto OCV vs potenziale di Nernst

In *Figura 4.32* viene mostrato il confronto tra OCV sperimentali e potenziali nernstiani ottenuti applicando l'equazione (4.1).

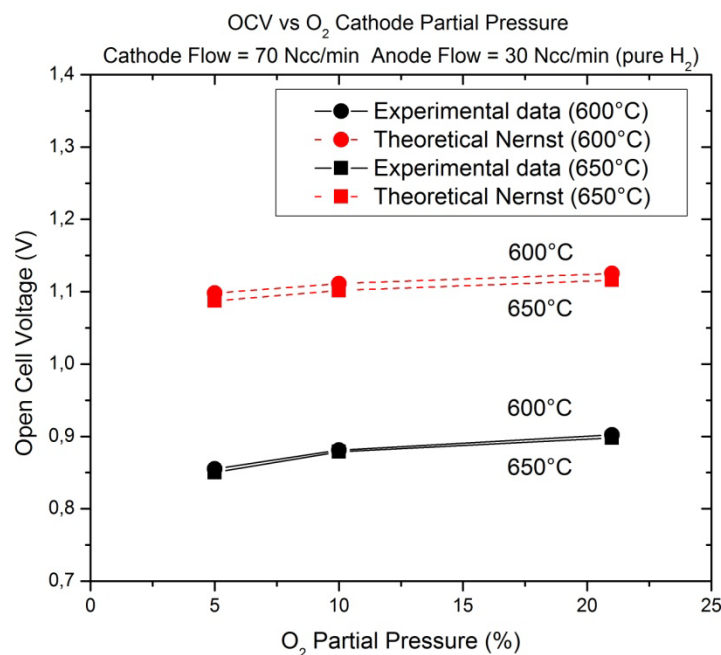


Figura 4.32: Confronto OCV con potenziale di Nernst O_2 catodico

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_2 al catodo: i potenziali diminuiscono leggermente al diminuire dell'ossigeno alimentato nella corrente catodica.

4.7.2. Curve di polarizzazione

La Figura 4.33 mostra le curve di polarizzazione sperimentali al variare della temperatura operativa e della pressione parziale di ossigeno alimentato al catodo.

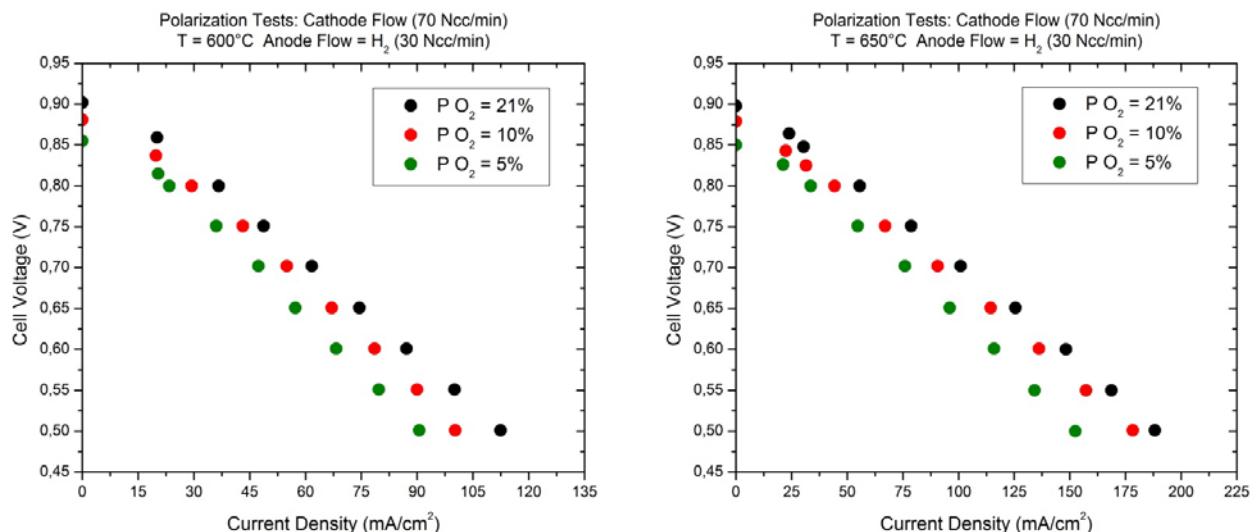


Figura 4.33: Curve di polarizzazione a 600 e 650°C O₂ catodico

Analizzando i due grafici si nota l'effetto atteso della temperatura sull'attività della cella, come già descritto per le precedenti miscele analizzate. Tale effetto viene quantificato nelle Tabelle 4.20 e 4.21 seguenti.

T = 600°C & P = 1 atm				
P H ₂	P O ₂	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ ^{H₂} _{MAX}	P [mW/cm ²]
0,97	0,21	112,5	2,21%	56,23
0,97	0,10	100,2	1,97%	50,11
0,97	0,05	90,6	1,78%	45,30

Tabella 4.20: Conversione e potenza massima estratta T = 600°C O₂ catodico

T = 650°C & P = 1 atm				
P H ₂	P O ₂	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ ^{H₂} _{MAX}	P [mW/cm ²]
0,97	0,21	188,2	3,70%	91,11
0,97	0,10	178,2	3,50%	89,12
0,97	0,05	152,5	2,99%	76,24

Tabella 4.21: Conversione e potenza massima estratta T = 650°C O₂ 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 O₂ a quella al 5% a parità di densità di corrente estratta.

4.7.3. Curve di impedenza

La Figura 4.34 mostra le curve di impedenza sperimentali al variare della temperatura operativa e della pressione parziale di ossigeno alimentato al catodo.

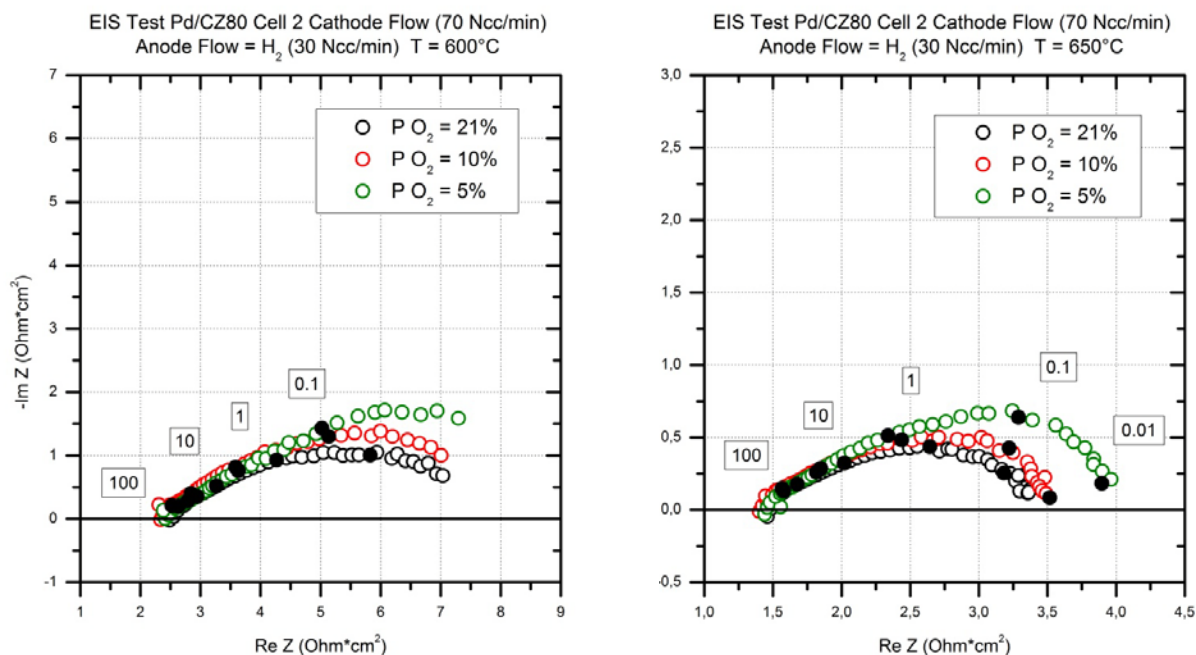


Figura 4.34: EIS O₂ catodico 600-650°C

Esaminando le EIS di Figura 4.34 si osserva che la resistenza ohmica resta costante al variare della pressione parziale di ossigeno catodico sia a 600 sia a 650°C; per questo motivo, la conducibilità ionica dell'elettrolita può essere considerata indipendente dalla P_{O₂} nel flusso alimentato al catodo.

Facendo riferimento alle impedenze riportate in Figura 4.35 è possibile analizzare la variazione della resistenza di polarizzazione al variare delle condizioni operative.

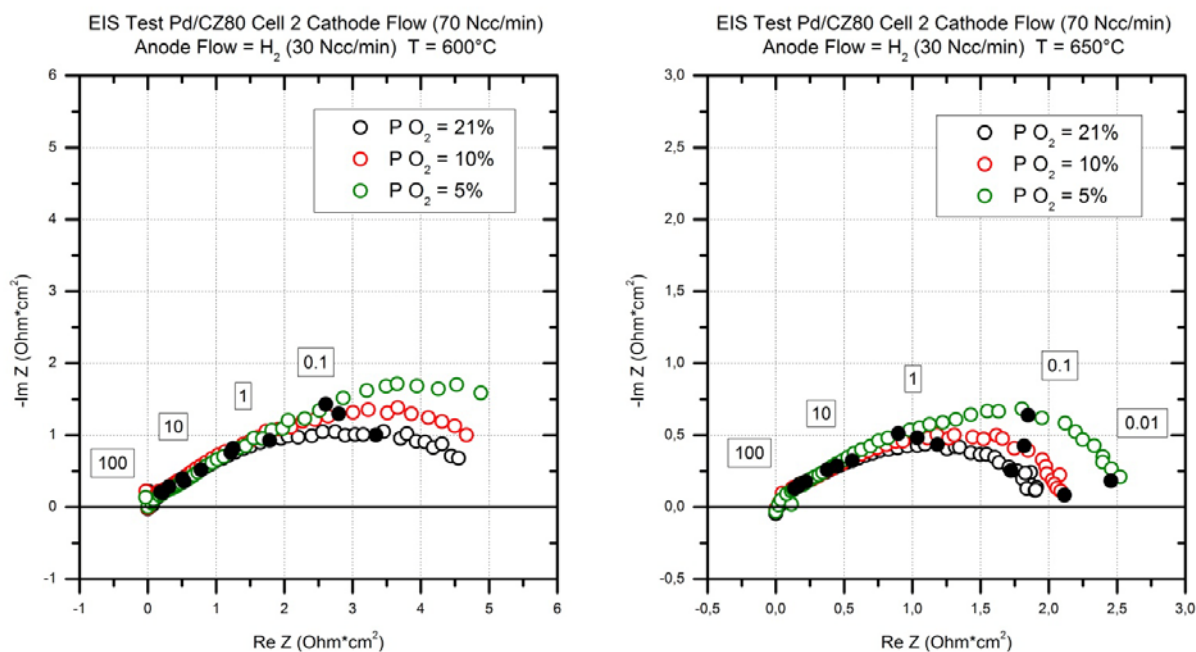


Figura 4.35: EIS O₂ catodico 600-650°C da 0

Si può osservare che la resistenza di polarizzazione aumenta al diminuire della pressione parziale di O_2 catodico e questo indica una diminuzione delle prestazioni della cella a seguito di rallentamenti cinetici dei processi caratteristici dell'impedenza stessa. Tale rallentamento è presente soprattutto alle basse temperature; anche in questo caso non è stato possibile riprodurre un arco perfetto perché, essendo il sistema meno attivo per ragioni cinetiche ed aumentando la resistenza di polarizzazione, si sarebbe dovuto lavorare a frequenze molto basse, con conseguente dilatazione del tempo di analisi.

In conclusione, l'attività di laboratorio analizzata ha permesso lo studio e la comprensione di importanti dinamiche relative al funzionamento di una IT-SOFC con elettrolita ed anodo a base di ceria al variare della composizione alimentata e della temperatura operativa; la bontà dei valori sperimentali ricavati è stata confermata dal confronto con i dati di letteratura.

4.8. Effetto dell'ageing

La Figura 4.36 mostra tre prove realizzate nelle medesime condizioni operative (i.e. $T = 600^\circ\text{C}$ e $P_{H_2} = 97\%$) a qualche giorno di distanza l'una dall'altra, al fine di valutare l'effetto di disattivazione dovuto all'ageing della cella.

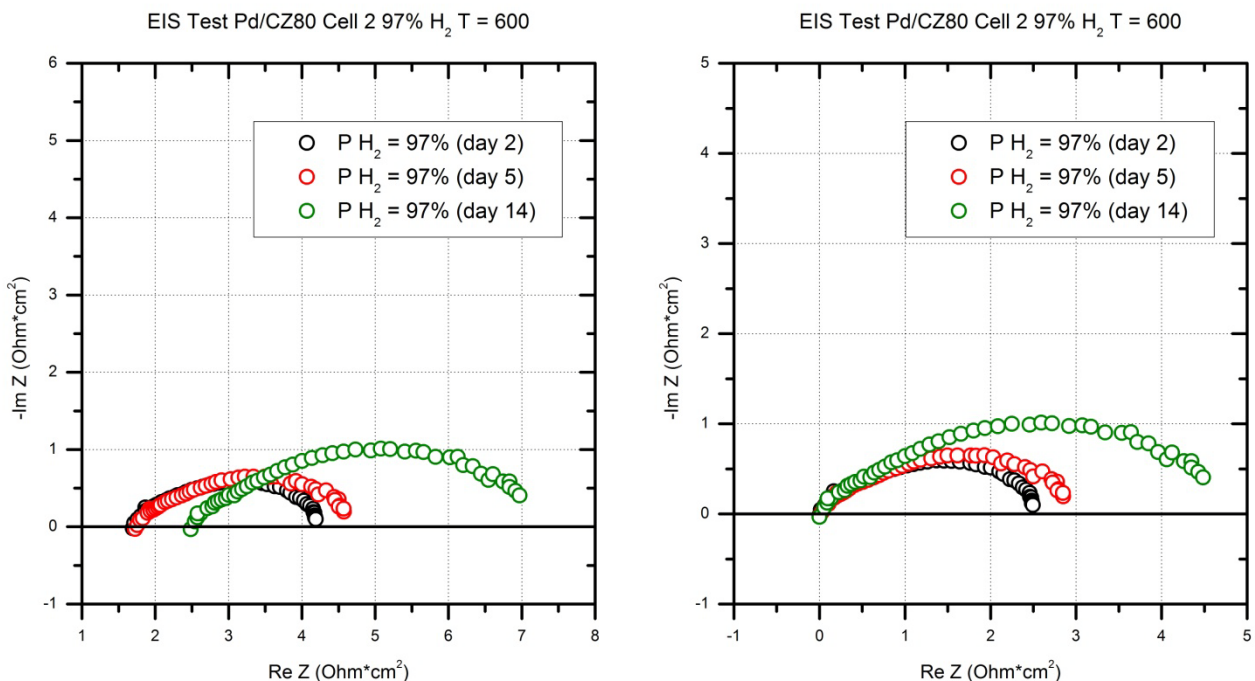


Figura 4.36: EIS effetto ageing $T = 600^\circ\text{C}$ $P_{H_2} = 97\%$

Dalla figura si evince chiaramente l'effetto di disattivazione dovuto all'invecchiamento della fuel cell, in particolare confrontando le prove svolte al secondo e al quinto giorno con quella realizzata alla fine della campagna sperimentale. Si nota chiaramente un aumento sia della resistenza ohmica (grafico a sinistra, in particolare per la prova realizzata il quattordicesimo giorno di test) sia di quella di polarizzazione (grafico a destra). Le cause di tali fenomeni possono essere dovute, ad

esempio, alla perdita di siti attivi della cella e, di conseguenza, a perdite di attività che portano ad aumenti del valore delle resistenze di polarizzazione misurate oppure a diminuzioni delle prestazioni del sistema dovute all'aumento della resistenza ohmica, legata alla riduzione dell'SDC presente nell'anodo e nell'elettrolita.

La *Figura 4.37* mostra invece l'effetto dell'invecchiamento sulle curve di polarizzazione ottenute nelle stesse condizioni delle EIS.

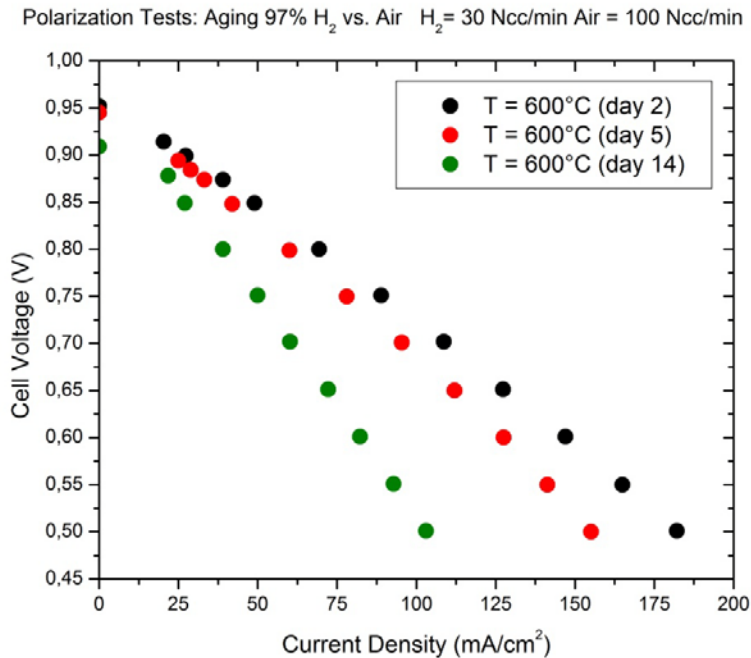


Figura 4.37: Polarizzazione effetto ageing T = 600°C PH₂ = 97%

SI nota una riduzione non soltanto del potenziale a parità di densità di corrente estratta, ma anche del valore dell'OCV. Il quadro generale tratteggiato dalle prove di impedenza e di polarizzazione evidenzia quindi un aumento della resistenza ohmica, della resistenza di polarizzazione ed un abbassamento dell'OCV. In particolare, l'aumento della resistenza ohmica, accompagnato dall'abbassamento dell'OCV, suggerisce la presenza di un effetto di riduzione attivo nella cella: l'elettrolita a base di ceria si riduce progressivamente e perde la capacità di trasferire ioni O²⁻.

day	P H ₂	i _{MAX} [mA/cm ²]	χ ^{H₂} _{MAX}	P _{MAX} [mW/cm ²]	OCV [V]
2	0,97	182,1	3,58%	91,07	0,952
5	0,97	155,1	3,05%	77,57	0,945
14	0,97	103,0	2,02%	51,51	0,909

Tabella 4.22: Conversione e potenza effetto ageing H₂ /N₂

In conclusione, anche l'analisi della *Tabella 4.22* mostra una riduzione delle prestazioni della cella confrontando prove realizzate nelle stesse condizioni operative, ma in giorni differenti. Nello studio dei dati ottenuti dalla fuel cell analizzata si deve, quindi, tener conto dell'effetto di parziale disattivazione dovuto all'*ageing* del sistema reagente.

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 3*. 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.

Uno degli scopi principali della tesi è quello di analizzare la cella in presenza di gas di sintesi e, in particolare, cercare conferme all'ipotesi della coesistenza dell'ossidazione di H_2 e CO . I dati descritti nel capitolo precedente hanno messo in luce un risultato molto interessante dal punto di vista sperimentale: coalimentando idrogeno e monossido di carbonio, infatti, il sistema non si comporta né soltanto da elettro-ossidatore di idrogeno (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). La IT-SOFC appare in grado di ossidare contemporaneamente entrambe le specie reagenti. Questo comportamento, non riportato in letteratura per materiali tradizionali, risulta un elemento di significativa originalità e viene pertanto analizzato nel dettaglio.

Il sistema è piuttosto complesso; per questo motivo si è scelto l'approccio schematizzato in *Figura 5.1*.

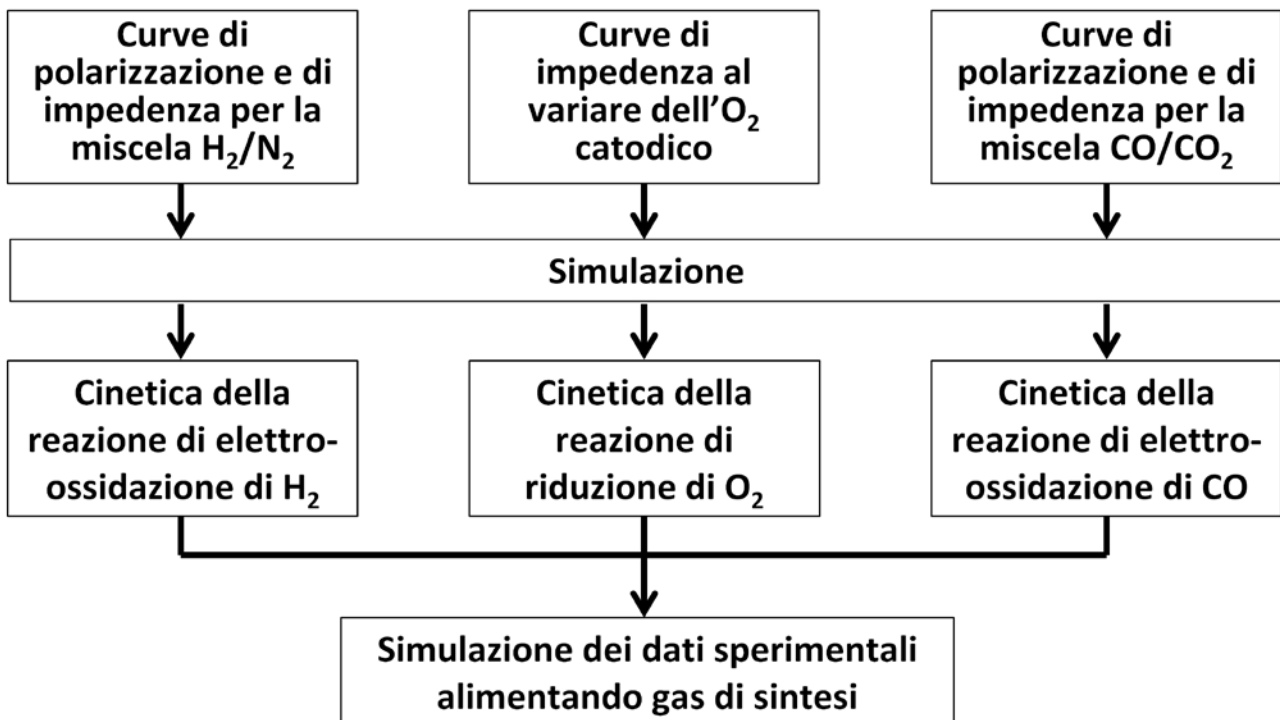


Figura 5.1: Approccio utilizzato per le simulazioni

Tale approccio consiste nello scorporare il processo di combustione del gas di sintesi nei singoli sottosistemi che lo compongono e successivamente analizzarli 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 legati alla combustione di syngas. Pertanto, verranno prima analizzati i dati con idrogeno ed azoto per derivare l'equazione cinetica globale della semireazione di ossidazione di H_2 , quindi verranno esaminati i dati relativi alle curve di impedenza ottenute al variare dell'ossigeno catodico, al fine di determinare i parametri cinetici relativi alla reazione di riduzione di O_2 . Il terzo step prevederà l'analisi dei dati con CO e CO_2 , finalizzata alla derivazione dell'equazione cinetica globale della semireazione di ossidazione del monossido di carbonio. Una volta ottenute le cinetiche relative ai sottosistemi considerati, sarà possibile simulare, in maniera totalmente predittiva, i dati relativi alle prove sperimentali realizzate alimentando gas di sintesi.

5.1. Schema di funzionamento della cella

La Figura 5.2, già presentata nel Capitolo 3 e qui riportata per maggior chiarezza, permette di studiare nel dettaglio lo schema di funzionamento della IT-SOFC analizzata.

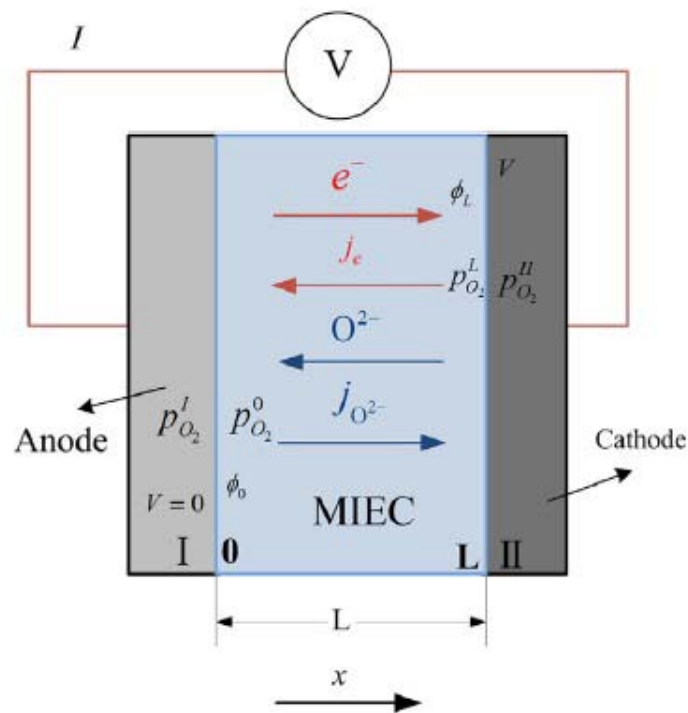
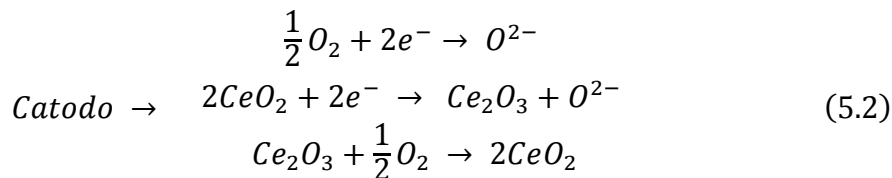
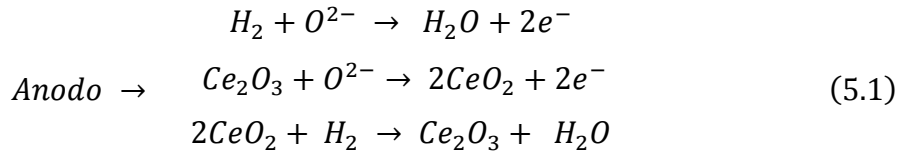


Figura 5.2: Schema di funzionamento della cella [5.1]

L'elettrolita a base di ceria, presente nella fuel cell, conduce non soltanto ioni, ma anche elettroni (elettrolita *MIEC*, *mixed ionic-electronic conductor*); per questo motivo, all'interno della cella si genera una corrente di verso opposto (*corrente di leakage* o 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 all'interfaccia anodo/elettrolita e catodo/elettrolita e che si estendono parzialmente all'interno dell'elettrolita stesso (zone corrispondenti ai piani di Helmholtz); 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 un riducente ai capi della fuel cell stessa produce una corrente interna all'elettrolita. Esiste quindi una quota della corrente prodotta dal voltaggio che viene spesa nel processo di ossidoriduzione della ceria contenuta sia nell'elettrolita sia nell'anodo della cella. 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.

L'ipotesi fondamentale, già descritta nel *Capitolo 3*, è quella di considerare la corrente totale come differenza tra la corrente prodotta per elettro-ossidazione all'anodo ($i_{O^{2-}}$) e quella elettronica generata nell'elettrolita (i_{e^-}) (equazione (5.3)) [5.1 - 5.2].

$$i_{Tot} = i_{O^{2-}} - i_{e^-} \tag{5.3}$$

Tale conclusione suggerisce un'evoluzione anche del concetto di OCV: il potenziale a cella aperta è definito come il potenziale ottenuto quando la corrente totale estratta dalla SOFC (5.3) è nulla e, di conseguenza, quando la corrente di cortocircuito uguaglia quella ionica.

Analizzando le curve di polarizzazione simulate dal modello, si potrà notare che la corrente di cortocircuito raggiungerà il suo valore massimo in corrispondenza dell'OCV e che tenderà a diminuire, fino ad azzerarsi, al crescere della corrente totale estratta dalla cella.

5.2. Confronto per il sistema reagente $H_2/N_2/H_2O$

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 vengono derivati per fitting i parametri elettronici dell'elettrolita. La conducibilità e l'energia di attivazione ioniche dell'elettrolita sono state stimate a partire dai dati sperimentali analizzati nel *Paragrafo 4.2.4*.

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.

$E_{att}^{H_2}$	72,40	[kJ/mol]
α_{H_2}	0,47	[-]
$i^{\circ}_{H_2}$	0,45	[A/cm ² /K]
E_{att}^{CO}	108,00	[kJ/mol]
α_{CO}	1,02	[-]
β_{CO_2}	-0,03	[-]
i°_{CO}	34,22	[A/cm ² /K]
$E_{att}^{O_2}$	139,90	[kJ/mol]
β_{O_2}	0,33	[-]
$i^{\circ}_{O_2}$	8,70E+03	[A/cm ² /K]

Tabella 5.1: Parametri cinetici ottimali T = 600-650°C

E_{att}^I	48,30	[kJ/mol]	exp
σ°_I	1,35E+04	[S*K/cm]	exp
$E_{att}^{e^-}$	218	[kJ/mol]	fitting
σ_{e^-}	3,50E+08	[S*atm ^{0,25} /cm]	fitting

Tabella 5.2: Parametri ottimali elettrolita T = 600-650°C

L'ultima colonna di *Tabella 5.2* sottolinea 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.

5.2.1. Confronto con le curve di impedenza

Dal confronto con le curve di impedenza sperimentali dei test svolti al variare di H₂ e di quelli svolti al variare di O₂ è stato possibile stimare i parametri cinetici ottimali relativi alle reazioni di elettro-ossidazione dell'idrogeno anodico e di riduzione dell'ossigeno catodico. Le EIS riportate in *Figura 5.3* fanno riferimento agli esperimenti di variazione della pressione parziale di idrogeno, discussi

nel *Paragrafo 4.2.3* del capitolo precedente. In questo modo è stato possibile stimare sia gli ordini di reazione delle specie reagenti sia le costanti cinetiche di reazione (riportate in *Tabella 5.1* e riproposte in *Tabella 5.3*); tali parametri descrivono le cinetiche di ossidazione di H₂ all'anodo (5.4) e di riduzione di O₂ (5.5) al catodo secondo un approccio di tipo power law:

$$i_{H_2}^{Ox} = i_{H_2}^{\circ} \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{H_2}}{RT}\right) \cdot P_{H_2}^{\alpha_{H_2}} \quad (5.4)$$

$$i_{O_2}^{Re} = i_{O_2}^{\circ} \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{O_2}}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^{\beta_{H_2}} \quad (5.5)$$

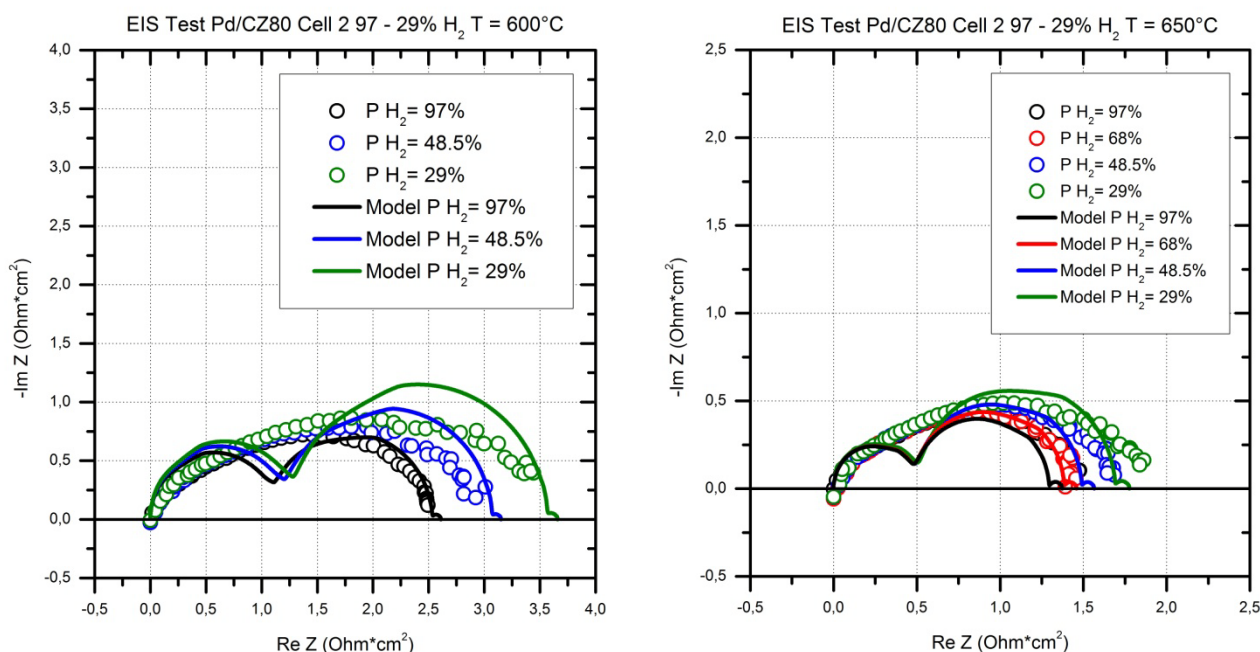


Figura 5.3: EIS vs modello mix H₂/N₂ T = 600-650°C

La *Figura 5.3* riporta il confronto tra curve di impedenza sperimentali ed EIS simulate utilizzando i parametri cinetici ottimali riproposti in *Tabella 5.3*.

$E_{att}^{H_2}$	72,4	[kJ/mol]
α_{H_2}	0,47	[-]
$E_{att}^{O_2}$	139,9	[kJ/mol]
γ_{O_2}	0,33	[-]

Tabella 5.3: Parametri cinetici mix H₂/N₂

Analizzando l'ordine di reazione dell'H₂, molto prossimo a 0.5, si può concludere che la reazione di elettro-ossidazione all'anodo è apparentemente controllata da un meccanismo di adsorbimento dissociativo dell'idrogeno stesso. 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, secondo la reazione:



Dalle prove effettuate non è stato possibile dedurre l'ordine di reazione dell'acqua perché gli esperimenti sono stati svolti 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.

La cinetica catodica è stata descritta partendo dall'analisi delle curve sperimentali descritte nel *Paragrafo 4.7*; tale studio verrà presentato nel dettaglio nel prossimo paragrafo.

L'energia di attivazione della reazione anodica è stata stimata a partire dai valori delle resistenze di polarizzazione sperimentali, applicando l'equazione (5.7) seguente:

$$\ln\left(\frac{1}{R_{pol}}\right) = \ln(i_{H_2}^{Ox} P_{H_2}^{\alpha}) - \frac{E_{att}^{OxH_2}}{RT} \quad (5.7)$$

Osservando, di nuovo, la *Figura 5.3* si può concludere che:

1. il modello permette di predire correttamente le resistenze di polarizzazione ottenute sperimentalmente (cioè la parte reale delle curve di impedenza);
2. la simulazione ha il limite di non riuscire a descrivere perfettamente la forma delle EIS sperimentali (cioè la parte immaginaria delle curve di impedenza), 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 anodici, catodici e del gas.

Il modello utilizzato per questo studio, già presentato e descritto nel *Capitolo 3*, è un *modello ibrido*: viene risolto in forma rigorosa il problema della reazione con diffusione all'interno degli elettrodi e, in assenza del bilancio di carica, si utilizza un approccio ai circuiti equivalenti per il calcolo della curva di impedenza, definita a partire da contributi di resistenza calcolati e da valori di capacità introdotti a posteriori come parametri indipendenti.

I valori di capacità utilizzati per simulare le curve di *Figura 5.3* sono riportati in *Tabella 5.4*; tali valori sono stati mantenuti costanti anche per lo studio dei successivi sistemi reagenti.

C_{anodo}	500	[$\mu F/cm^2$]
C_{catodo}	50	[$\mu F/cm^2$]

Tabella 5.4: Capacità anodica e catodica di modellazione

La *Figura 5.4* riporta lo schema di funzionamento del modello a circuiti equivalenti appena descritto [5.3].

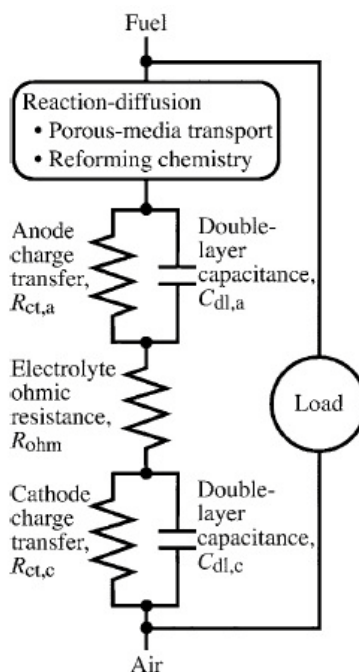


Figura 5.4: Modello ibrido per una SOFC [5.3]

Dal momento che non è presente un legame diretto fra il sovrapotenziale di attivazione e gli effetti capacitivi, gli archi legati alla cinetica elettrochimica risultano semicircolari e perfetti, non distorti e non influenzati dal processo diffusivo. 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 riportati in *Tabella 5.3* relativi al sottosistema con H₂.

La bontà della metodologia di analisi utilizzata e dell'accuratezza con la quale sono stati stimati i parametri cinetici ottimali, è sottolineata dalla *Figura 5.5* seguente, dove vengono confrontate le resistenze di polarizzazione sperimentali con quelle ottenute dalle simulazioni.

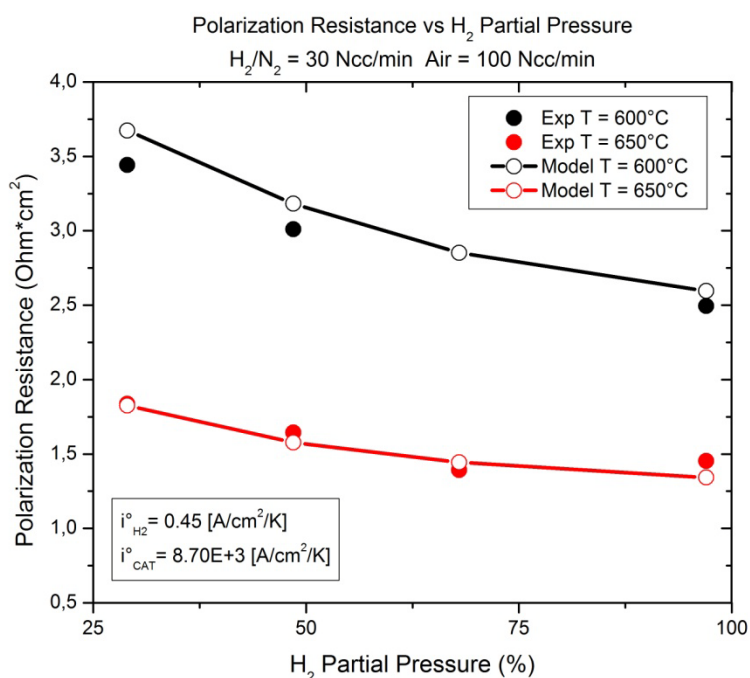


Figura 5.5: Resistenze di polarizzazione mix H₂/N₂

La buona approssimazione mostrata in figura tra dati sperimentali e valori simulati conferma l'efficienza 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:

- $CO/CO_2/H_2O$;
- $H_2/CO/H_2O$.

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 (*Figura 5.6 e 5.7*) ed uno studio più approfondito sulla parte della curva di impedenza relativa alla diffusione del gas (*Figura 5.8*).

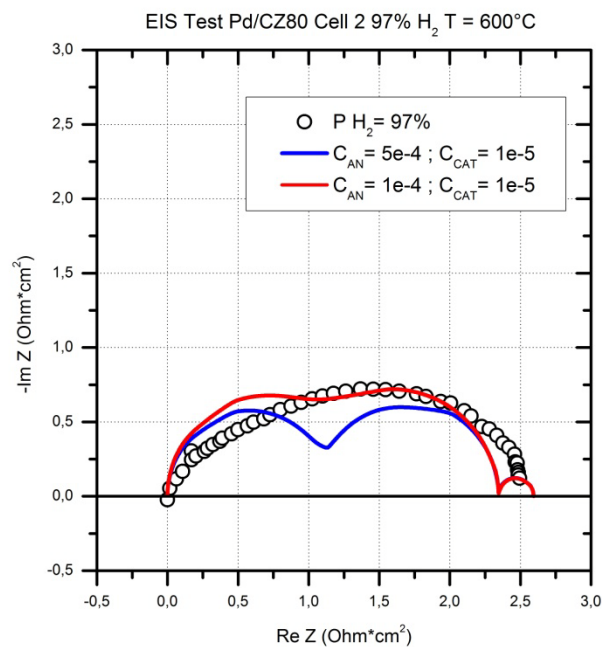


Figura 5.6: Analisi di sensitività rispetto al parametro di capacità anodica

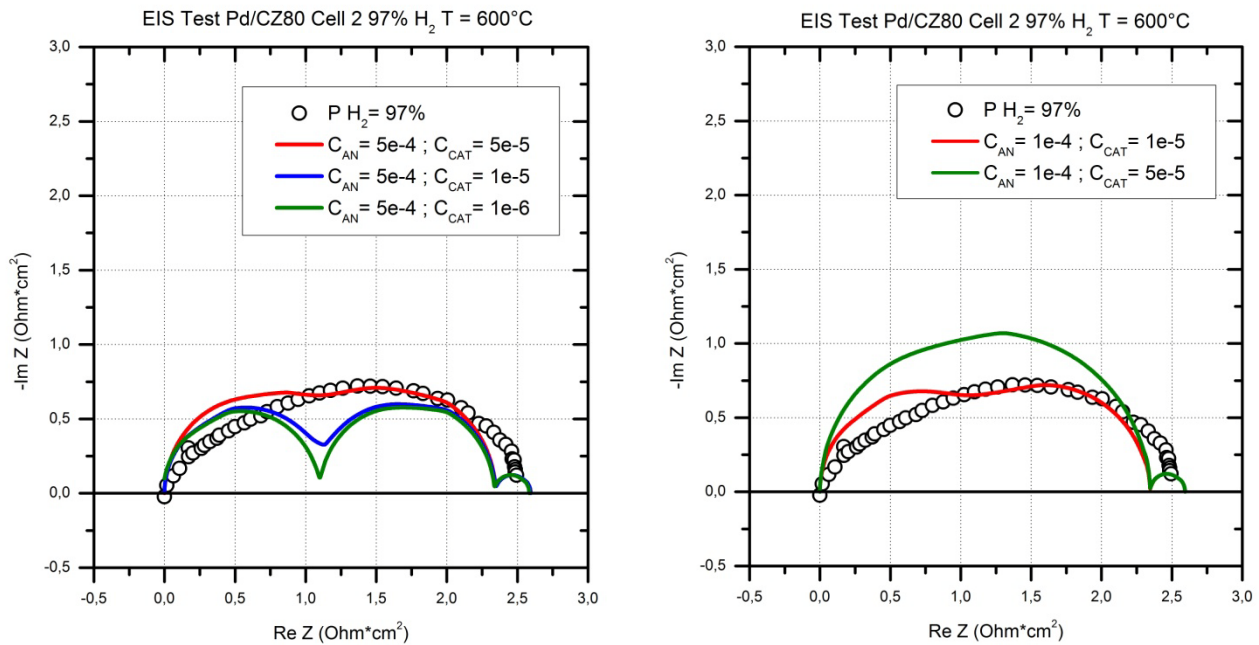


Figura 5.7: Analisi di sensitività rispetto al parametro di capacità catodica

L'analisi di sensitività mostrata suggerisce che, per approssimare al meglio il profilo delle EIS sperimentali, bisognerebbe diminuire la capacità anodica, lasciando costante quella al catodo (Figura 5.6), oppure aumentare quella catodica, a parità di capacità all'anodo (grafico a sinistra di Figura 5.7). Il grafico a destra di Figura 5.7 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 5.4 perché permette una discreta approssimazione delle impedenze di sperimentazione (soprattutto per le prove con un'alta concentrazione di combustibile in ingresso all'anodo, H₂ in questo caso) e la possibilità di analizzare nel dettaglio i diversi contributi resistivi che le caratterizzano. In particolare, in Figura 5.8 si riporta nel dettaglio il profilo dell'impedenza diffusiva del gas per la prova al 97% di H₂ a 600 e 650°C; tale figura permette anche di analizzare l'effetto dovuto alla corrente di cortocircuito.

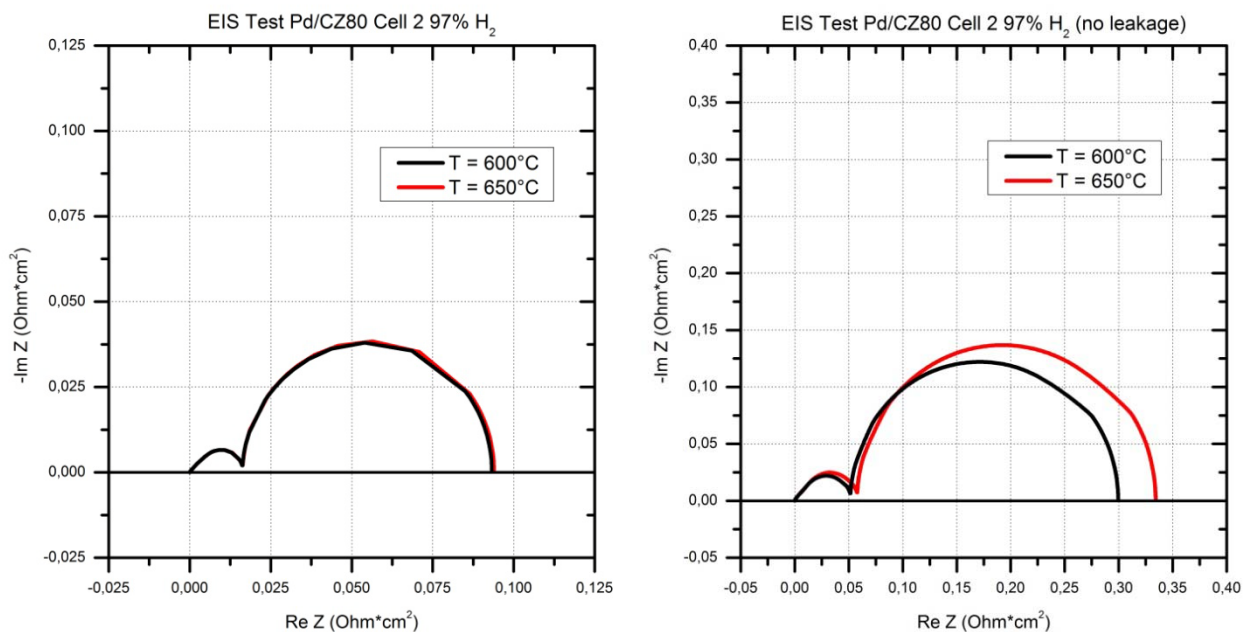


Figura 5.8: Profilo impedenza del gas mix H₂/N₂ T = 600-650°C

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 5.8* 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 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. Rispetto ad una cella tradizionale, in cui l'elettrolita non è dotato di conduzione ionica, all'OCV la resistenza di polarizzazione attesa è inferiore in presenza di una corrente di cortocircuito. Visivamente è facile comprenderne la ragione: nella cella con cortocircuito, la curva di polarizzazione intorno all'OCV (per esempio *Figura 5.12*) ha un a bassa pendenza intorno all'OCV, mentre la cella senza cortocircuito (per esempio *Figura 3.1*) mostra tipicamente un andamento molto rapido, con elevato pendenza. Essendo l'impedenza la derivata del potenziale nella corrente ($|\partial E_{Cella}/\partial i|$) è atteso che, nel caso di cella con cortocircuito, l'ampiezza dell'impedenza all'OCV sia inferiore. Osservando la *Figura 5.8* si nota, inoltre, che le curve di impedenza relative al gas variano poco al variare della temperatura di reazione (la diffusione dipende poco da T); la variazione osservata è legata alla maggior conversione realizzata a 650°C. 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. Tale confronto porta a concludere che la corrente di leakage, 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 5.9* 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.

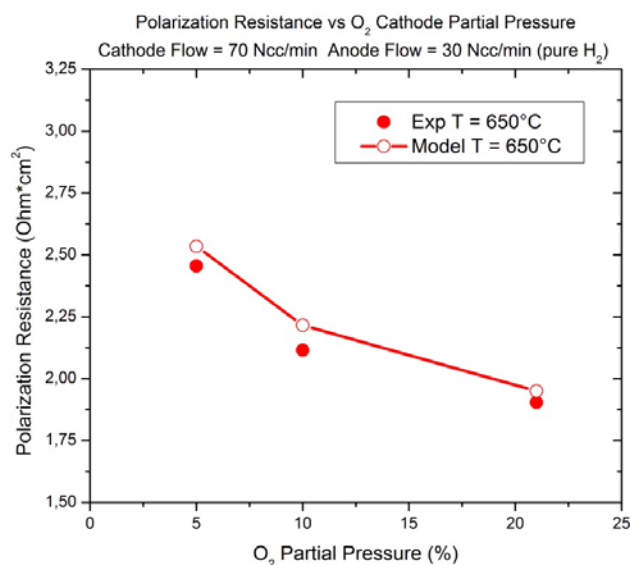


Figura 5.9: Resistenze di polarizzazione O₂ catodico

Le curve sperimentali descritte nel *Paragrafo 4.7* sono state utilizzate per definire la cinetica catodica già analizzata nel paragrafo precedente; in particolare è stato ottimizzato l'ordine di reazione della riduzione dell'ossigeno catodico. Il valore dell'energia di attivazione della reazione è quello definito in letteratura per catodi LSCF [5.4].

Il confronto mostrato in *Figura 5.9* permette di sottolineare di nuovo l'efficacia della metodologia di analisi seguita e la precisione con la quale sono stati stimati i parametri cinetici ottimali.

5.2.3. Confronto con le curve di polarizzazione

La *Figura 5.10* seguente mette a confronto le curve di polarizzazione sperimentali con quelle simulate utilizzando i parametri cinetici appena descritti (*Tabella 5.3*) ed il set di parametri relativi all'elettrolita a 600°C riportati in *Tabella 5.2*.

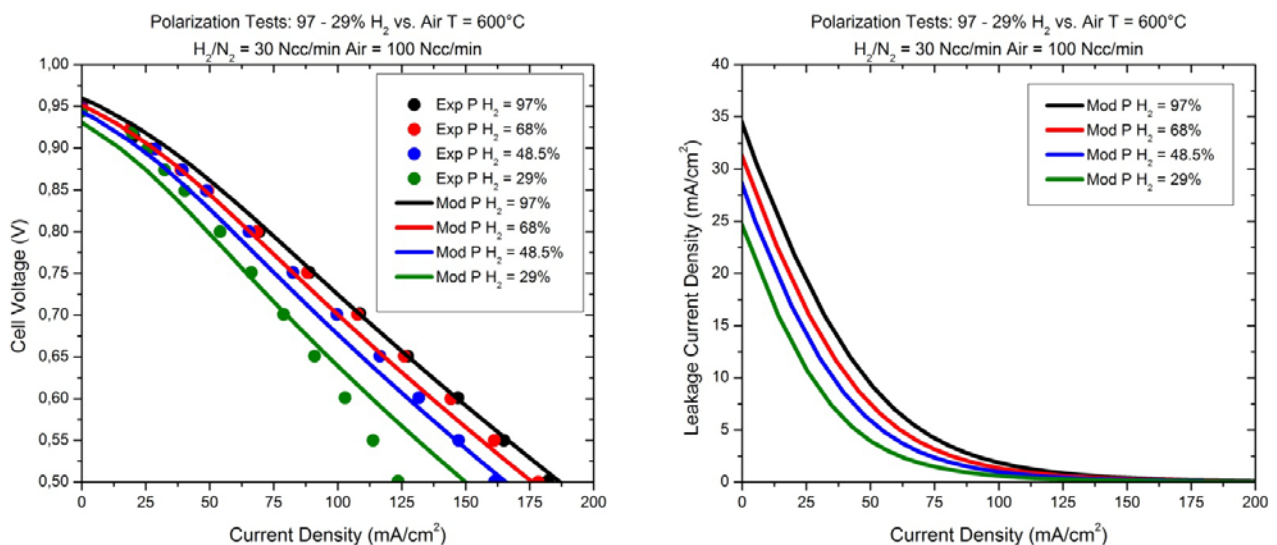


Figura 5.10: Polarizzazioni vs modello mix H₂/N₂ T = 600°C

Analizzando il grafico a sinistra di *Figura 5.10* è possibile notare una buona approssimazione tra dati sperimentali e curve modellate per le prove che vanno dal 97 al 48.5% di H₂ 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 5.10* riporta, invece, l'andamento della corrente di leakage 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 (5.8) seguente:

$$i_e^{\%} = \frac{i_{e_{max}^-}}{i_{TOT_{max}}} \quad (5.8)$$

I risultati ottenuti attraverso il confronto fra sperimentazione e modello consentono di trarre alcune conclusioni di tipo pratico. La cella IT-SOFC a base di ceria è molto inefficiente dal punto di vista dell'estrazione di corrente. Per poter lavorare con elettroliti a base di ceria è necessario introdurre degli strati protettivi che siano in grado di minimizzare, o quantomeno limitare, la corrente di cortocircuito; la *Figura 5.11* seguente mostra un confronto tra le curve di polarizzazione ($P_{H_2} = 97\%$, $T = 600^\circ\text{C}$) al variare dello spessore dell'elettrolita.

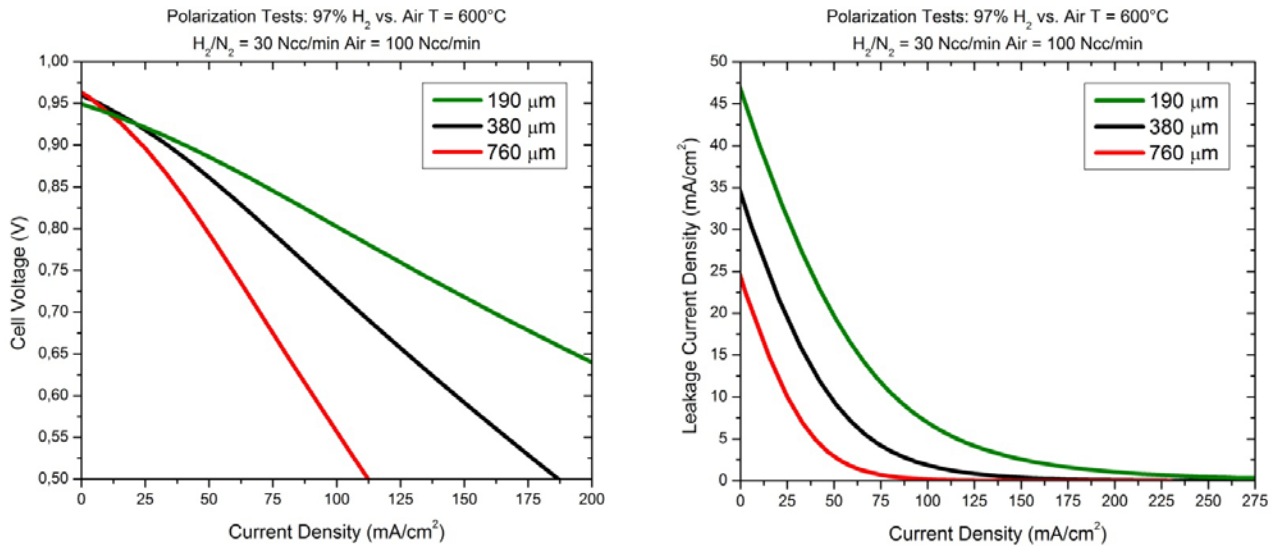


Figura 5.11: Polarizzazioni al variare dello spessore dell'elettrolita

Lavorare con elettroliti più spessi porta ad un miglioramento dell'OCV poiché la corrente parassita viene ridotta, ma, contemporaneamente, si registra un aumento notevole della resistenza di polarizzazione e, con essa, una diminuzione della corrente totale estratta dalla cella. Per poter ovviare alla scarsa efficienza elettrica, intesa come quantità di corrente estratta, degli elettroliti a base di ceria si può dunque intervenire a livello chimico in fase di preparazione della fuel cell, al fine di ridurre gli effetti parassiti dovuti alla corrente di cortocircuito attraverso l'introduzione di strati protettivi non conduttivi elettricamente, ma solo dal punto di vista ionico.

La *Figura 5.12* riporta il confronto tra le curve di polarizzazione sperimentali e simulate realizzate a 650°C ; tali curve sono state realizzate utilizzando il set di parametri relativi all'elettrolita riportato in *Tabella 5.2*.

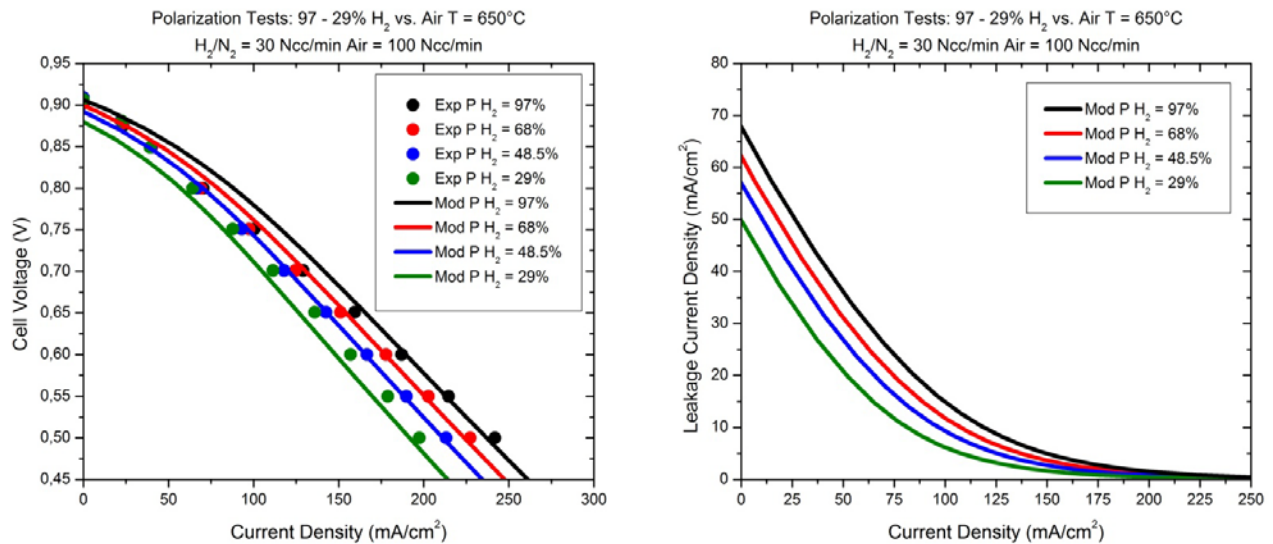


Figura 5.12: Polarizzazioni vs modello mix H₂/N₂ T = 650°C

Analizzando il grafico a sinistra di *Figura 5.12* 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 H₂. La precisione con cui viene descritta la polarizzazione al 29% è minore, probabilmente a causa della parziale riossidazione dell'anodo. Anche dal grafico relativo alla corrente di cortocircuito (a destra in *Figura 5.12*) 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 (5.7)) 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 ed i parametri dell'elettrolita utilizzati rappresentano un set ottimale per tale studio.

La *Figura 5.13* 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 di conducibilità ionica ed elettronica dell'elettrolita, delle energie di attivazione associate e della costante cinetica dell'elettro-ossidazione dell'idrogeno. Tale analisi è stata svolta partendo dai parametri ottimali riportati nelle *Tabelle 5.2* e *5.3* (curve nere nei grafici seguenti) e considerando una P_{H₂} = 48.5% e T = 600°C.

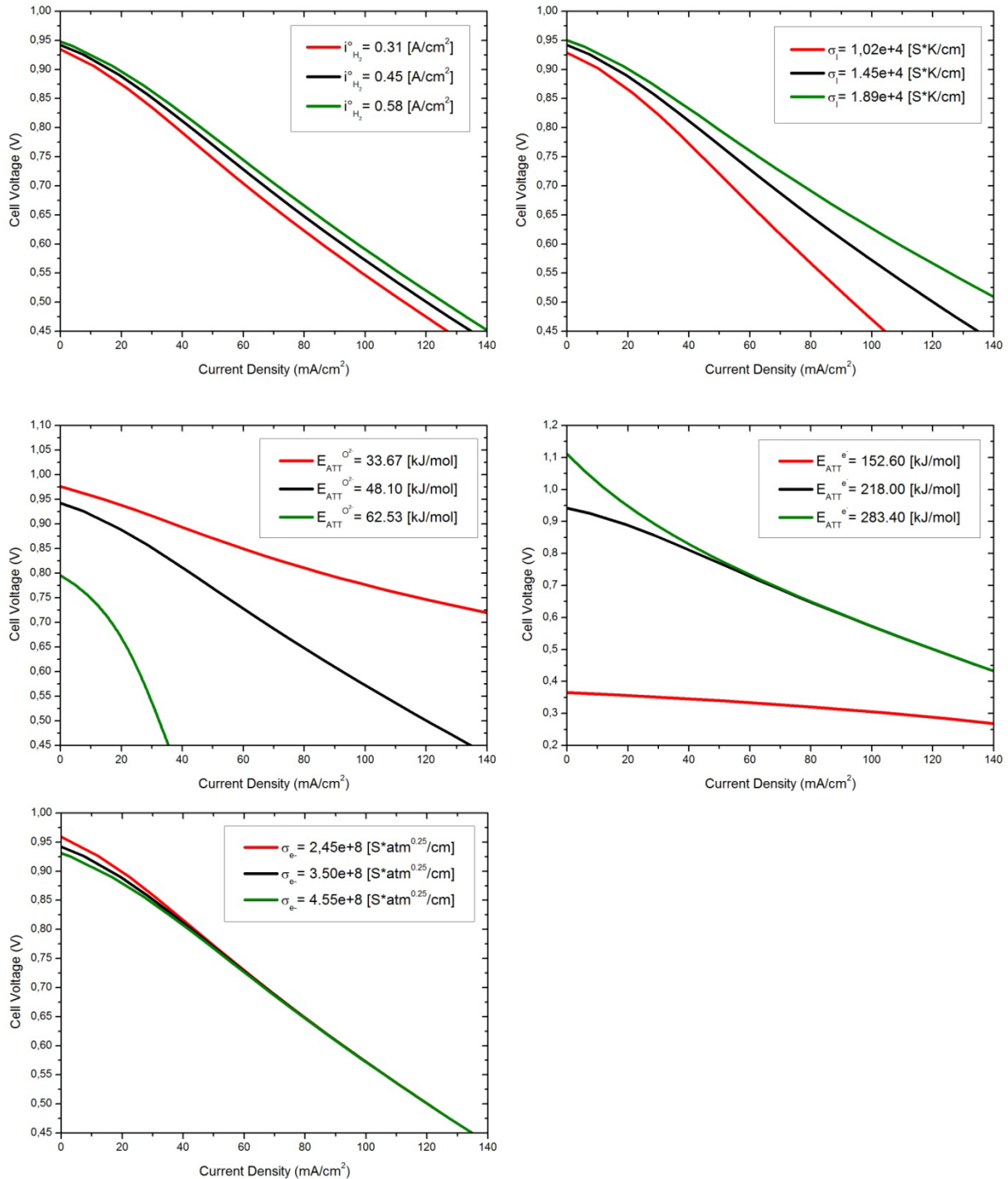


Figura 5.13: Analisi di sensitività H₂

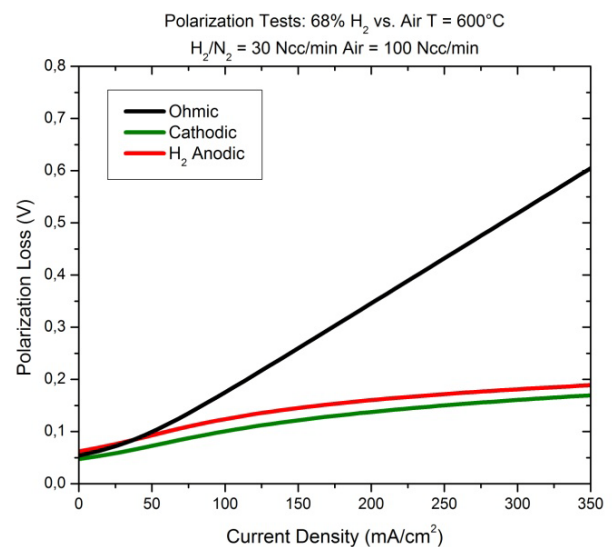
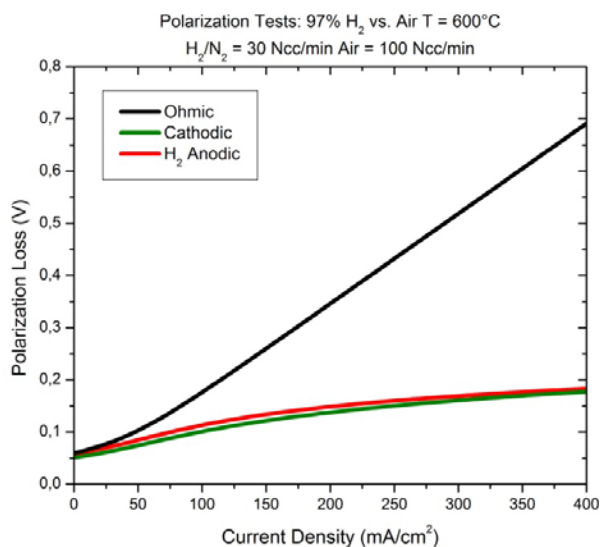
I grafici riportati in *Figura 5.13* sono stati realizzati facendo variare, di volta in volta, un solo parametro e mantenendo costanti tutti gli altri; l'obiettivo è quello di definire la sensitività del sistema per variazioni pari a $\pm 30\%$ dei coefficienti considerati. Analizzando tali grafici si 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: nel primo caso, infatti, si rende più efficace e veloce il trasporto degli ioni; nel secondo caso, si rende meno efficace e meno intensa la corrente di cortocircuito,

La variazione della costante cinetica di reazione modifica l'intervallo di potenziale delle curve: 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 5.14 e 5.15*).



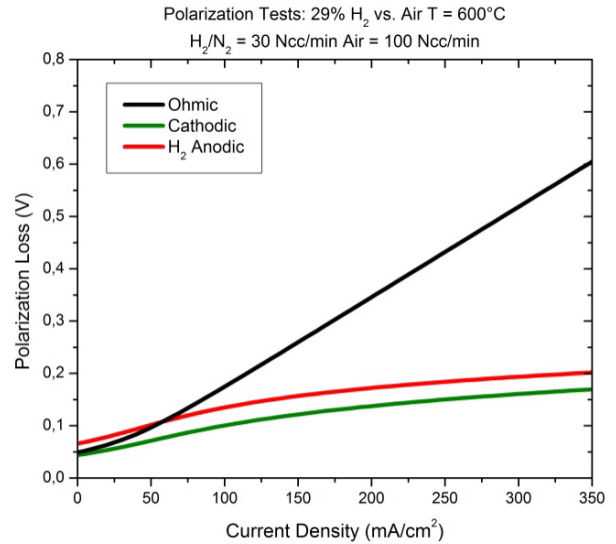
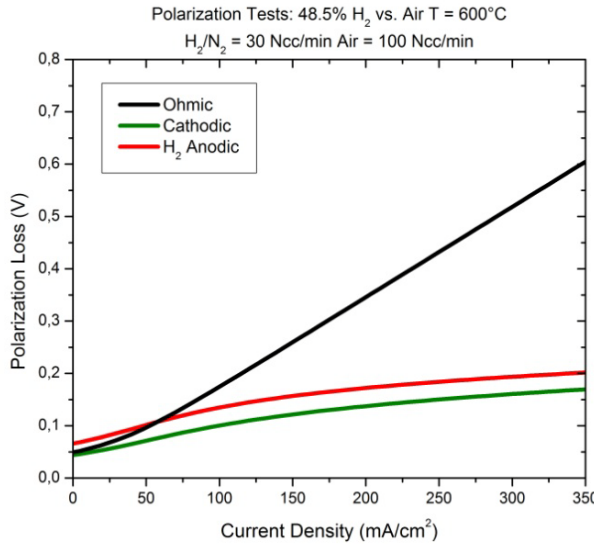
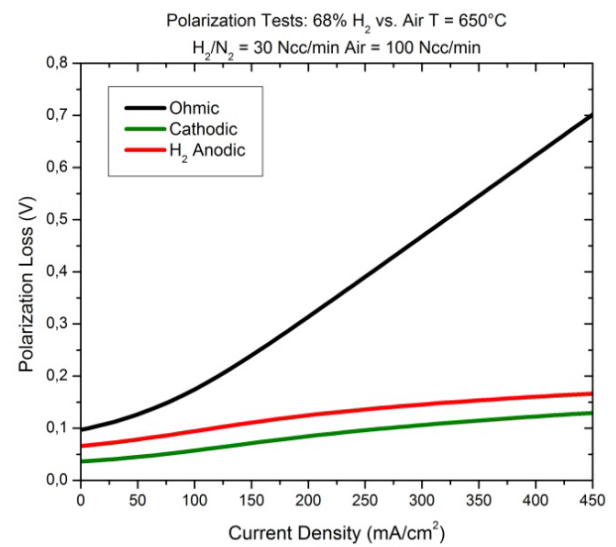
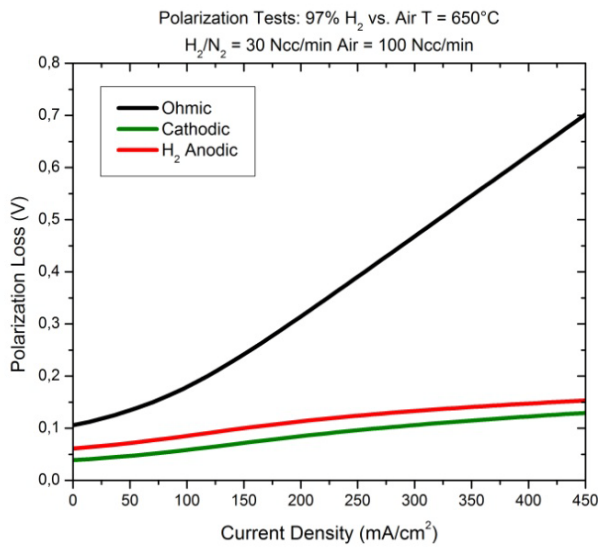


Figura 5.14: Perdite di polarizzazione mix H₂/N₂ T = 600°C

A 600°C (Figura 5.14) 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/cm²: tali andamenti suggeriscono che, in questi casi, la cella sia controllata dai contributi di polarizzazione relativi all'anodo nei tratti iniziali delle curve.



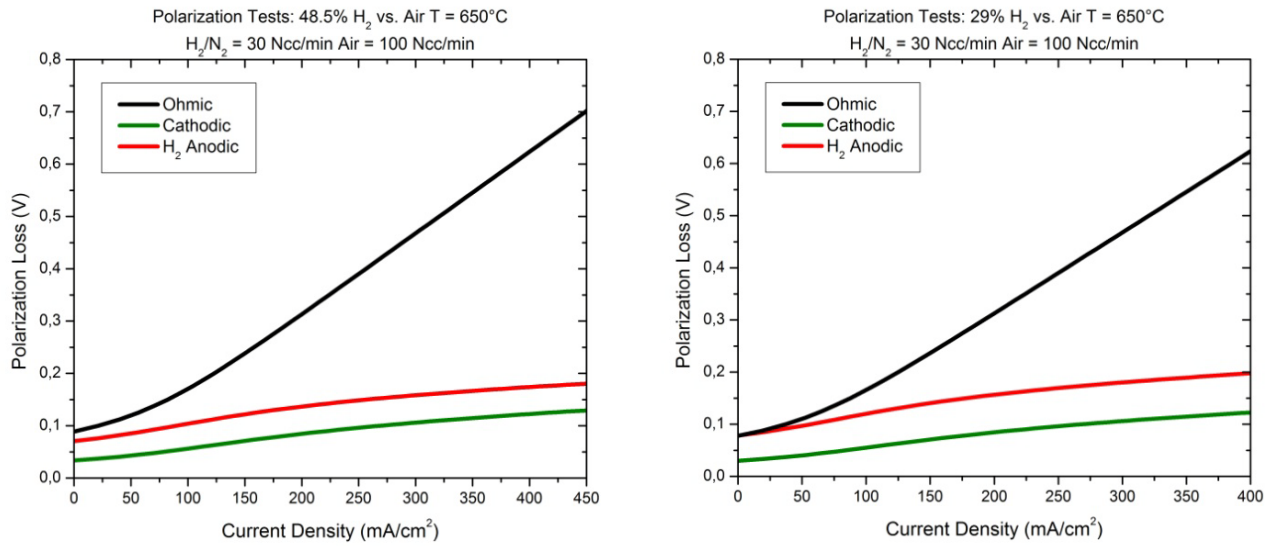


Figura 5.15: Perdite di polarizzazione mix H₂/N₂ T = 650°C

A 650°C (*Figura 5.15*) 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 prevalenza di quelle misurate all'anodo soprattutto al diminuire di P_{H2} in ingresso.

5.3. Confronto per il sistema reagente CO/CO₂/H₂O

Per stimare i parametri cinetici relativi alla reazione di elettro-ossidazione anodica di CO in presenza di CO₂, è stata effettuata un'analisi del tutto analoga a quella per la miscela H₂/N₂; in questo caso, però, non vengono modificati i parametri relativi alla cinetica di riduzione dell'ossigeno al catodo, già ottimizzati in precedenza. Allo stesso modo, nell'analisi delle curve di polarizzazione vengono utilizzati i parametri relativi all'elettrolita stimati in precedenza.

5.3.1. Confronto con le curve di impedenza

Dal confronto tra curve di impedenza sperimentali e 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 (5.9).

$$i_{CO}^{Ox} = i_{CO}^{\circ} \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}^{CO}}{RT}\right) \cdot P_{CO}^{\alpha_{CO}} \cdot P_{CO_2}^{\alpha_{CO_2}} \quad (5.9)$$

In *Figura 5.16* si riporta il confronto tra curve sperimentali e curve simulate utilizzando i parametri cinetici ottimali stimati, riproposti in *Tabella 5.5*.

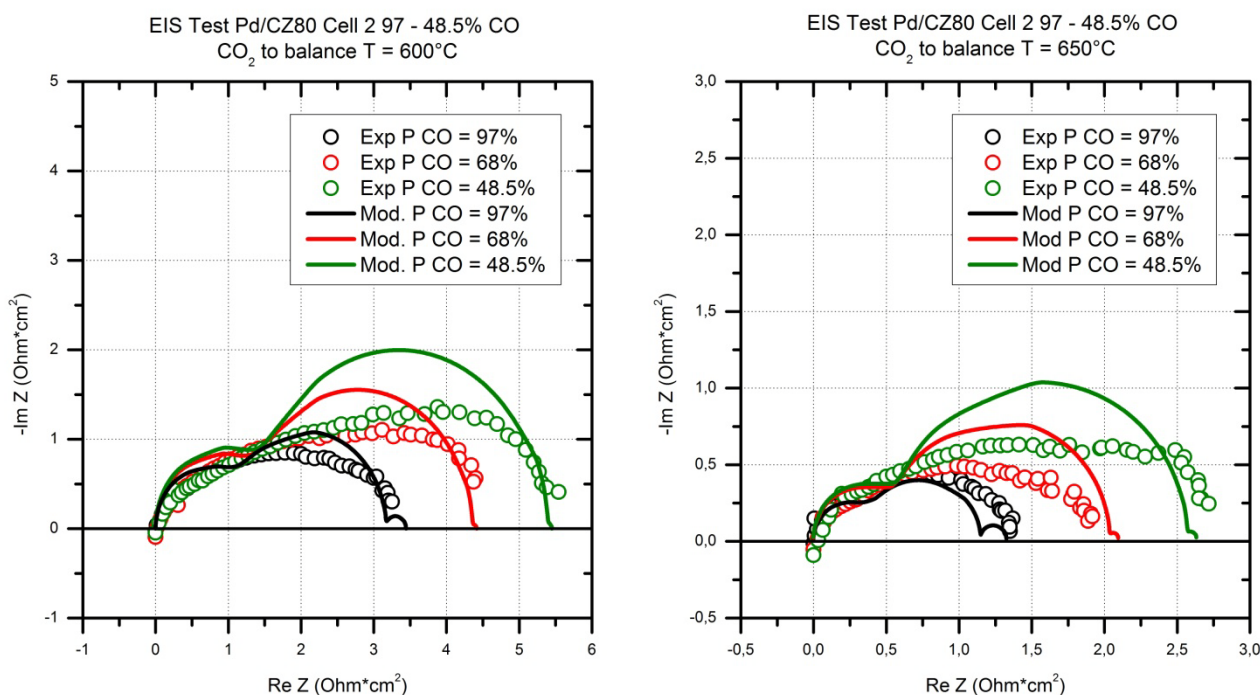


Figura 5.16: EIS vs modello mix CO/CO₂ T = 600-650°C

E_{att}^{CO}	108,00	[kJ/mol]
α_{CO}	1,02	[-]
β_{CO_2}	-0,03	[-]
i°_{CO}	34,22	[A/cm ² /K]
$E_{att}^{O_2}$	139,90	[kJ/mol]
β_{O_2}	0,33	[-]
$i^{\circ}_{O_2}$	8,70E+03	[A/cm ² /K]

Tabella 5.5: Parametri cinetici mix CO/CO₂

L'energia di attivazione della reazione anodica è stata stimata a partire dai valori delle resistenze di polarizzazione sperimentali, applicando l'equazione (5.10) analoga alla (5.7), ma scritta per il CO:

$$\ln\left(\frac{1}{R_{pol}}\right) = \ln\left(i_{CO}^{Ox} P_{CO}^{\alpha} P_{CO_2}^{\beta}\right) - \frac{E_{att}^{OxCO}}{RT} \quad (5.10)$$

Dall'analisi dei grafici di *Figura 5.16* si possono trarre conclusioni simili a quelle ottenute per il sistema H₂/N₂ 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 5.4*).

Analizzando l'ordine di reazione del CO 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 CO₂, 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.

L'efficienza della metodologia di analisi utilizzata e dell'accuratezza con la quale sono stati stimati i parametri cinetici ottimali, è sottolineata dalla *Figura 5.17* riportata di seguito, dove vengono confrontate le resistenze di polarizzazione sperimentali con quelle ottenute dalle simulazioni.

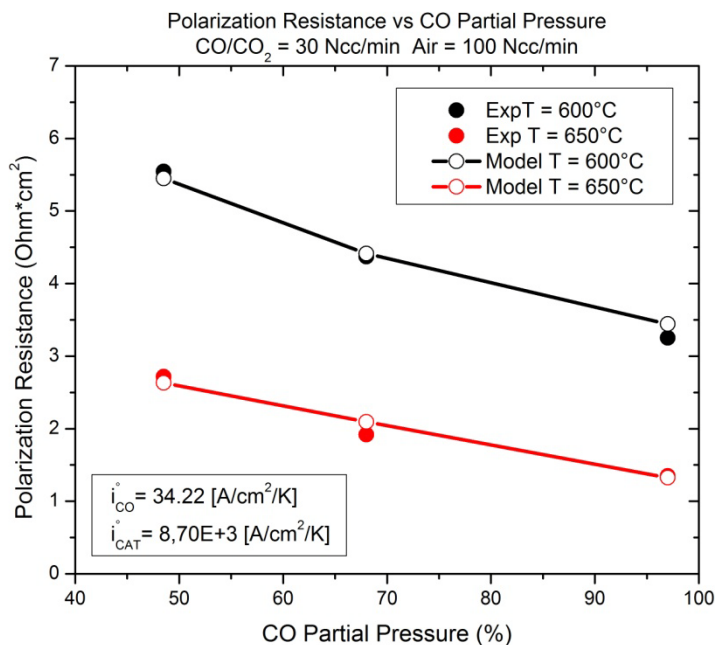


Figura 5.17: Resistenze di polarizzazione mix CO/CO₂

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 5.18); l'analisi di tale figura consente di studiare l'effetto della corrente di cortocircuito sul sistema.

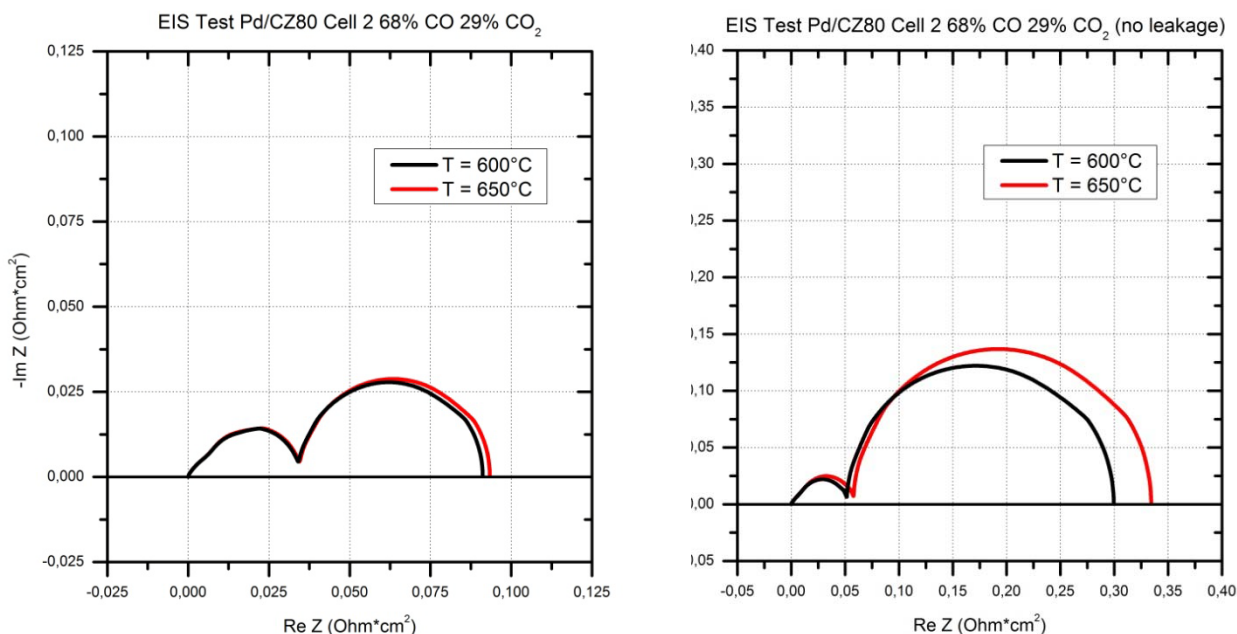


Figura 5.18: Profilo impedenza del gas mix CO/CO₂ T = 600-650°C

Confrontando i due grafici è possibile analizzare l'effetto della corrente di cortocircuito lo stesso effetto, dovuto all'elettrolita MIEC a base di ceria, già descritto per il sistema reagente a base di idrogeno; in particolare, nella prova svolta a parità di condizioni operative, ma senza considerare la

corrente di cortocircuito (grafico a destra di *Figura 5.18*; 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 a tale corrente 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.

Osservando la *Figura 5.18* si nota, inoltre, che le curve di impedenza relative al gas restano pressoché costanti al variare della temperatura di reazione (la diffusione dipende poco da T); come anticipato per l'idrogeno (*Figura 5.8*), 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.

5.2.1. Confronto con le curve di polarizzazione

Le *Figure 5.19* e *5.20* riportano il confronto ottenuto a 600 e 650°C tra curve di polarizzazione sperimentali e curve simulate utilizzando i parametri cinetici ottimali appena descritti (*Tabella 5.5*) e il set di parametri relativi all'elettrolita riportati in *Tabella 5.2*.

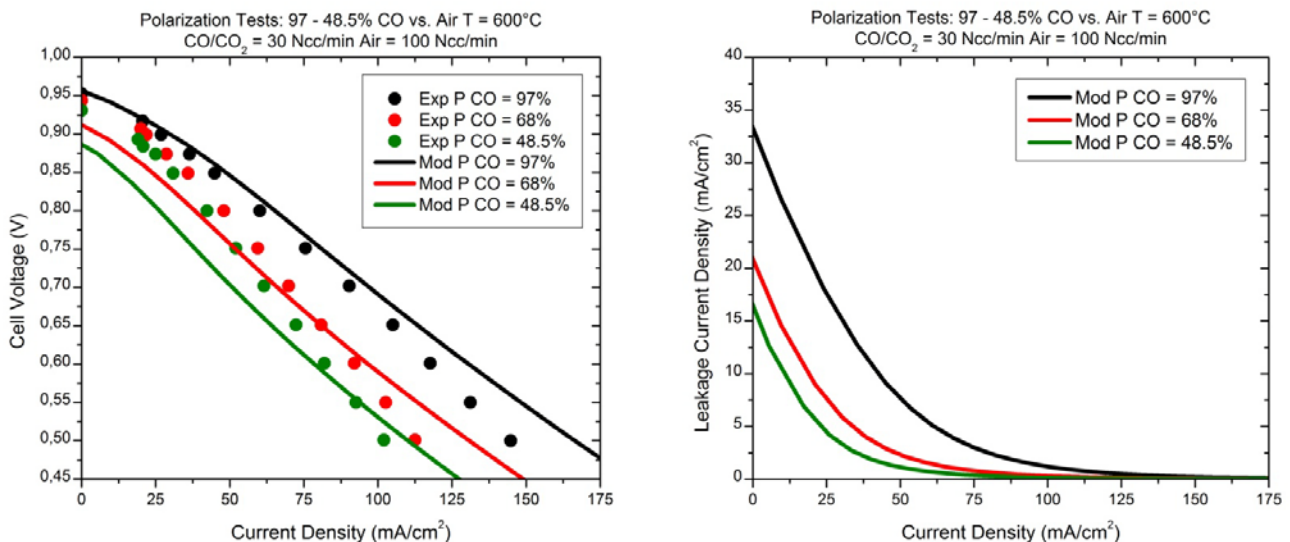


Figura 5.19: Polarizzazioni vs modello mix CO/CO₂ T = 600°C

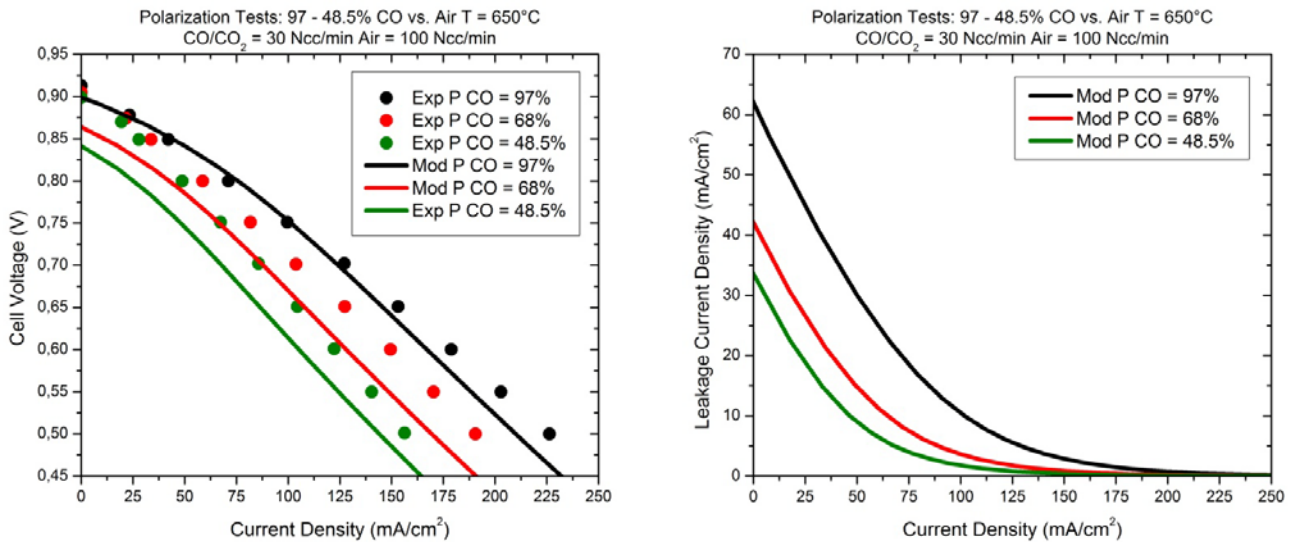


Figura 5.20: Polarizzazioni vs modello mix CO/CO₂ T = 650°C

Analizzando i grafici riportati nelle figure precedenti appare evidente che solo le simulazioni a 650°C (Figura 5.20) 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 5.19) 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 dalla sperimentazione; le simulazioni successive non ricalcano né il potenziale a cella aperta né la pendenza della curva.

Una spiegazione possibile della variazione osservata nella descrizione dei dati relativi al monossido di carbonio è dovuta al fatto che il CO è un riducente più efficace di H₂ e, per questo motivo, dal punto di vista chimico la variazione dell'ambiente riducente con CO e CO₂ è differente rispetto a quella osservata con H₂ e N₂. Tale differenza può richiedere una diversa descrizione della corrente di cortocircuito e può anche influire 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 5.22). Tale analisi è stata svolta partendo dai parametri ottimali riportati nelle Tabelle 5.5 e 5.2 precedenti (curve nere nei grafici seguenti) e considerando una P_{CO} = 68% (P_{CO₂} = 29%) e T = 600°C.

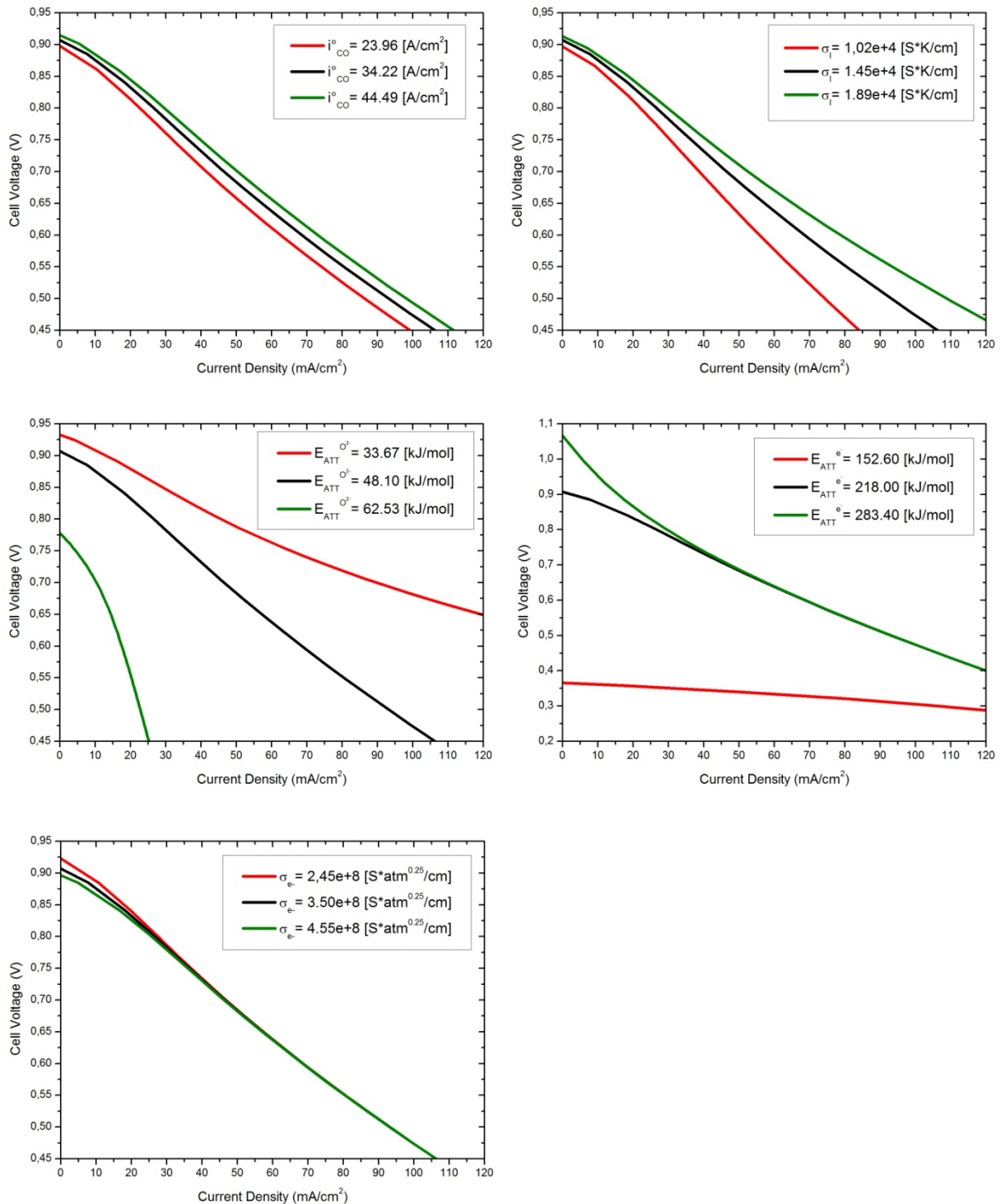


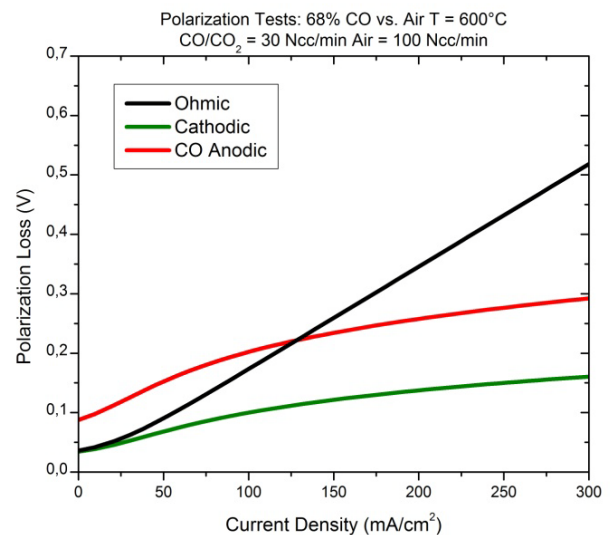
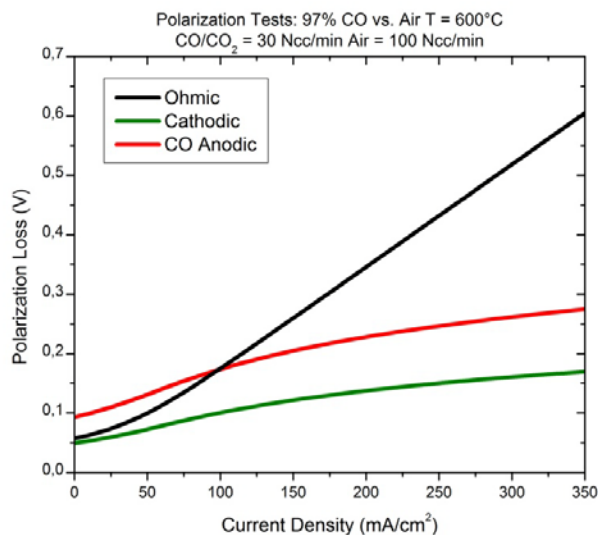
Figura 5.21: Analisi di sensitività CO

I grafici riportati in *Figura 5.21* 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 *Figura 5.13* 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 leakage) 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 5.22 e 5.23* rispettivamente).



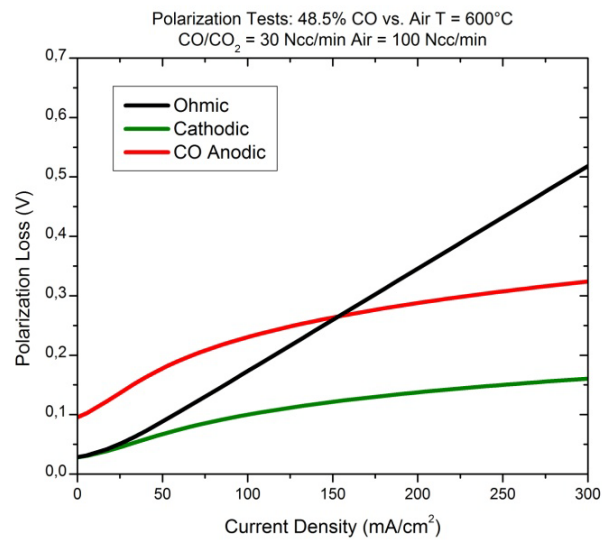


Figura 5.22: Perdite di polarizzazione mix CO/CO₂ T = 600°C

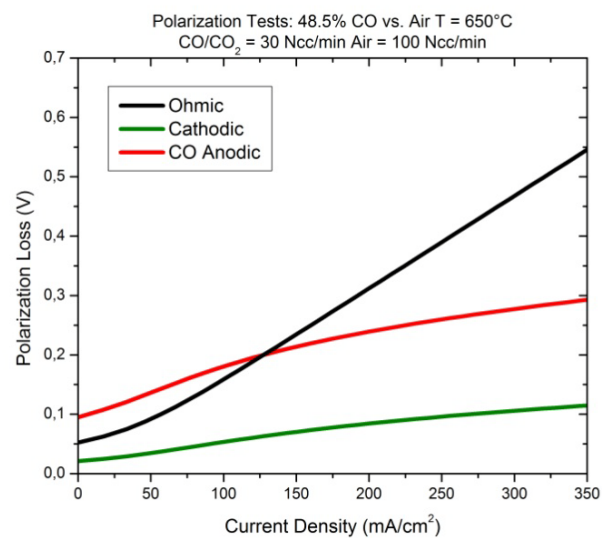
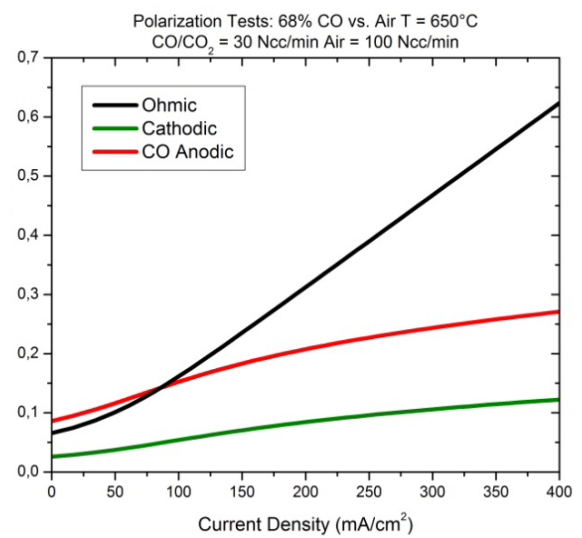
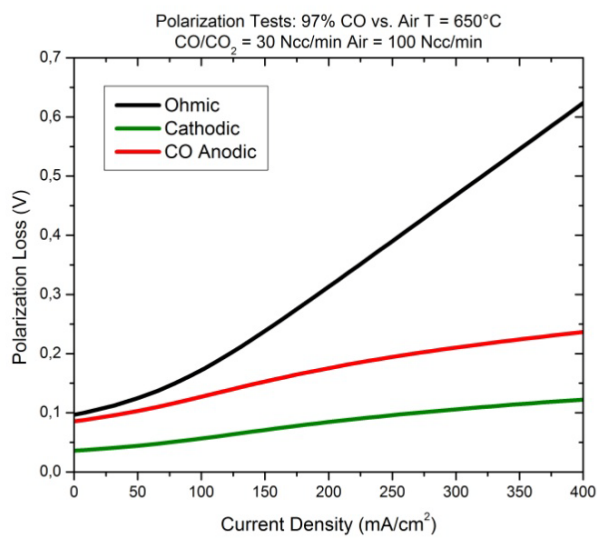


Figura 5.23: Perdite di polarizzazione mix CO/CO₂ T = 650°C

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 $650^{\circ}C$ (Figura 5.23); 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 prevalenza della parte anodica.

5.3. Confronto per il sistema reagente $H_2/CO/H_2O$

Nei paragrafi precedenti, 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. Le curve di polarizzazione realizzate alimentando gas di sintesi sono state simulate con i set di parametri cinetici e dell'elettrolita a 600 e $650^{\circ}C$ riportati, rispettivamente, in Tabella 5.1 e 5.2. Nel paragrafo seguente verranno confrontate le polarizzazioni simulate con quelle ottenute in laboratorio al variare delle temperatura operativa e delle pressioni parziali dei reagenti alimentati.

5.3.1. Confronto con le curve di polarizzazione

I grafici riportati in Figura 5.24 e 5.25 mostrano il confronto tra curve di polarizzazione sperimentali e curve simulate, al variare della temperatura operativa e della pressione parziale dei reagenti alimentati.

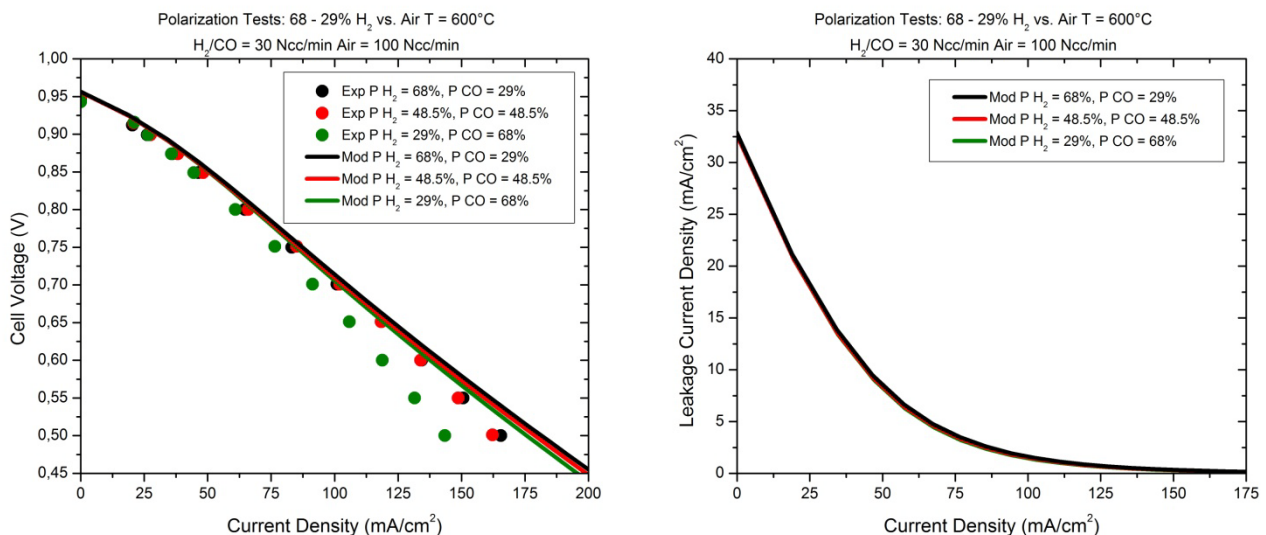


Figura 5.24: Polarizzazioni vs modello syngas $T = 600^{\circ}C$

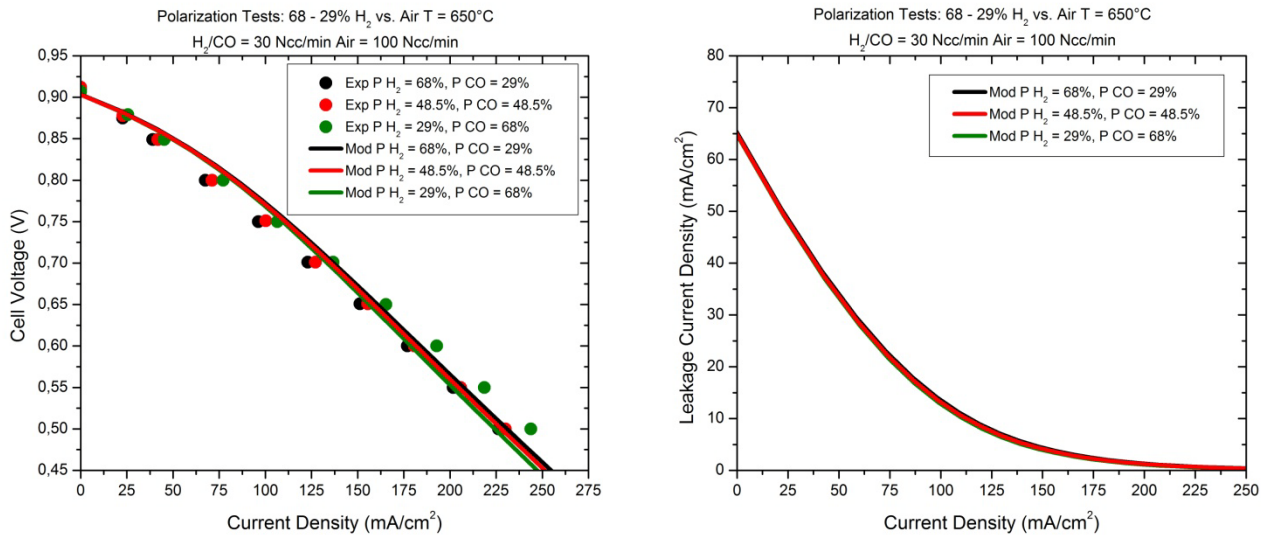
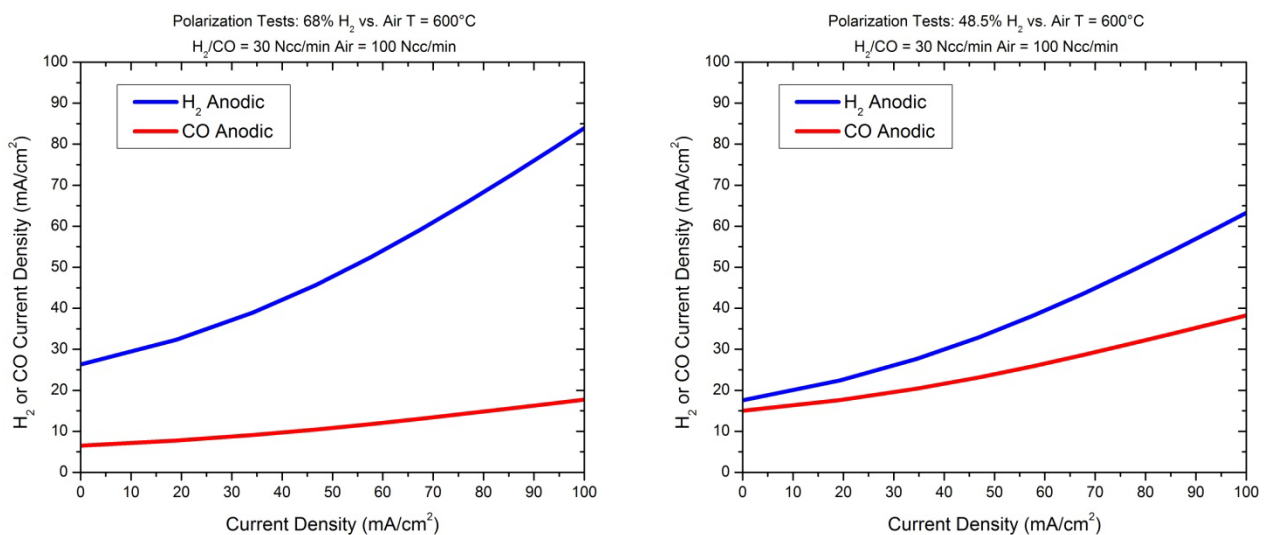


Figura 5.25: Polarizzazioni vs modello syngas T = 650°C

Analizzando le curve riportate in *Figura 5.24* e *5.25* 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_{H₂} e P_{CO} in ingresso (solo la seconda parte della curva realizzata a 600°C con il 29% di idrogeno viene descritta con minor precisione); tali andamenti sono stati precedentemente descritti nel *Paragrafo 4.4.2* e si ritrovano anche nelle curve che riportano la corrente di leakage 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 (5.8) 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 5.26* e *5.27* seguenti.



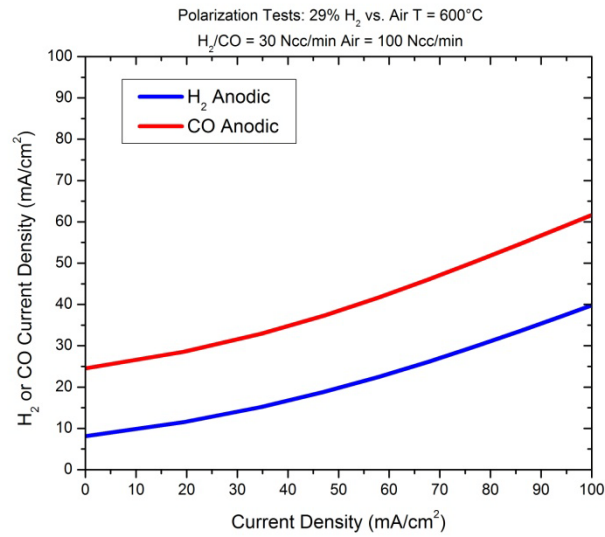


Figura 5.26: Ripartizione corrente anodica syngas T = 600°C

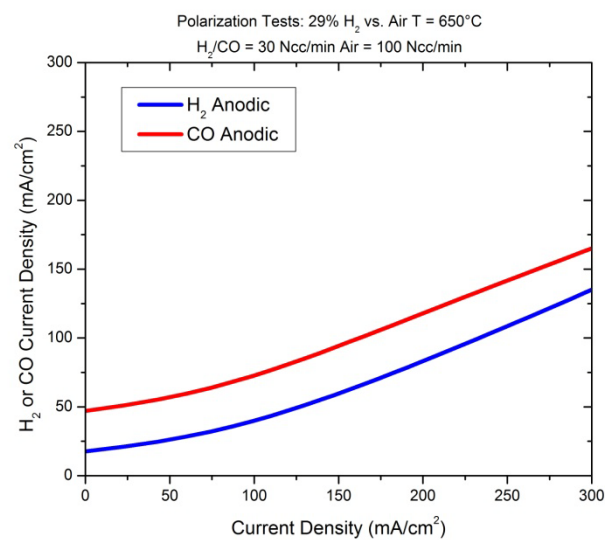
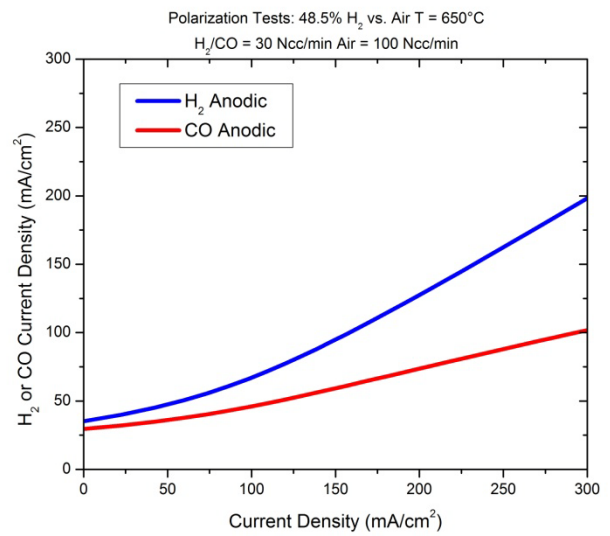
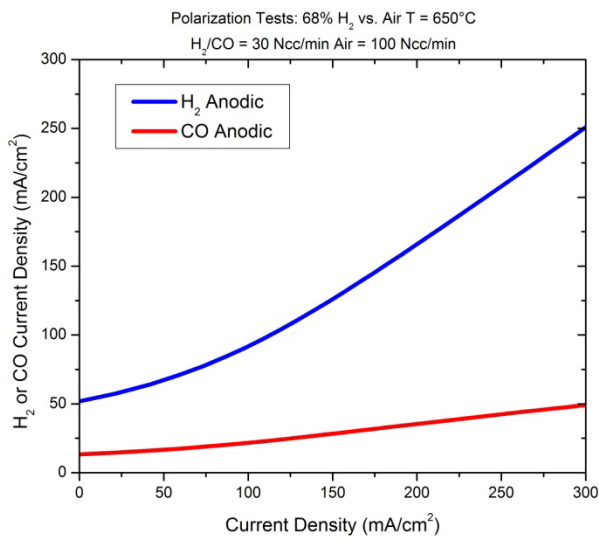


Figura 5.27: Ripartizione corrente anodica syngas T = 650°C

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 IT-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 nernstiani delle due specie reagenti: il potenziale di Nernst dell'idrogeno è, infatti, maggiore rispetto a quello del monossido di carbonio. Questo è un risultato importante perché dimostra dal punto di vista numerico la sensatezza dell'ipotesi della coossidazione, su basi totalmente predittive. Infine, le *Figure 5.28* e *5.29* mostrano le perdite di polarizzazione ottenute dal modello a 600 e 650°C rispettivamente.

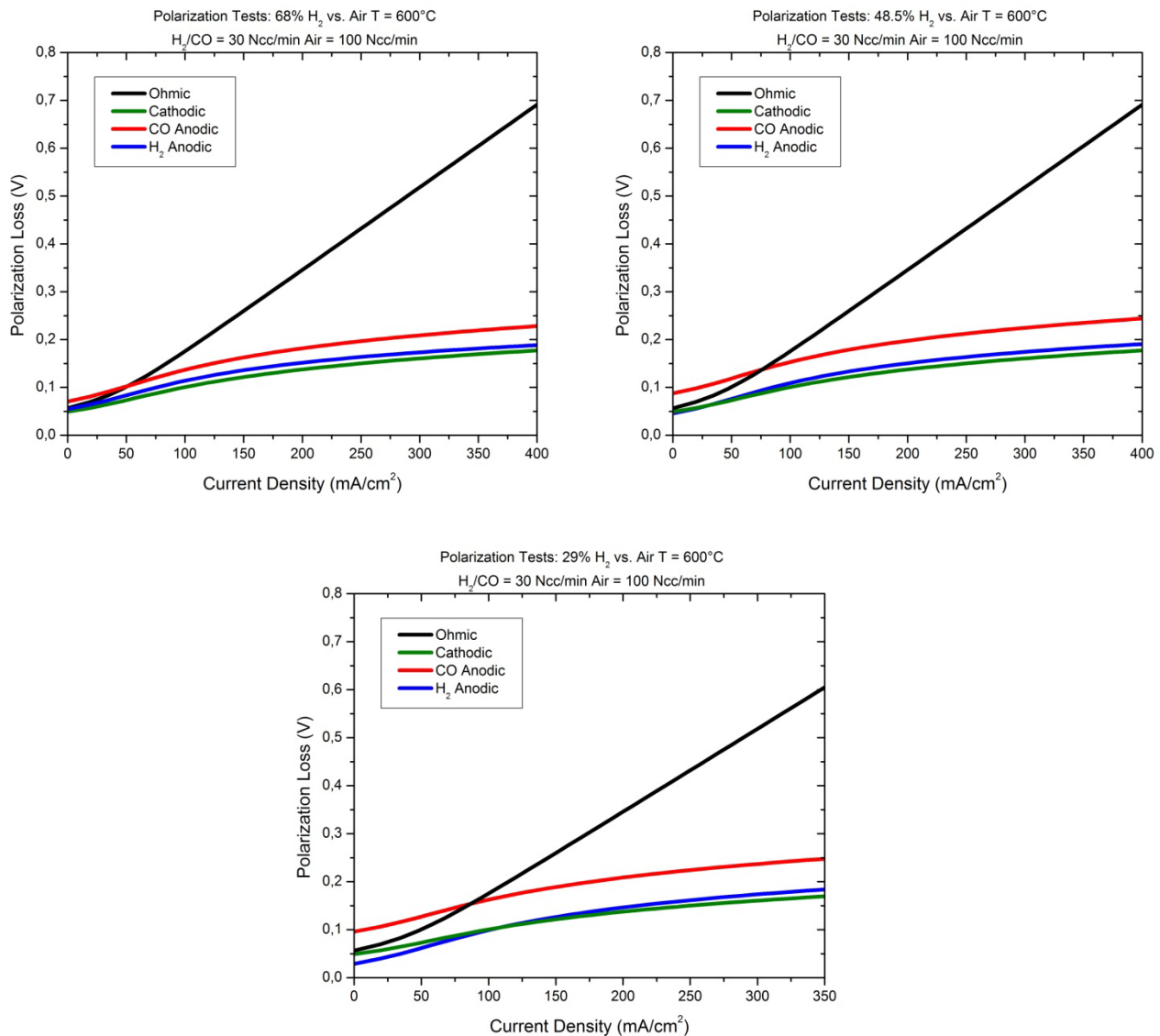


Figura 5.28: Perdite di polarizzazione syngas T = 600°C

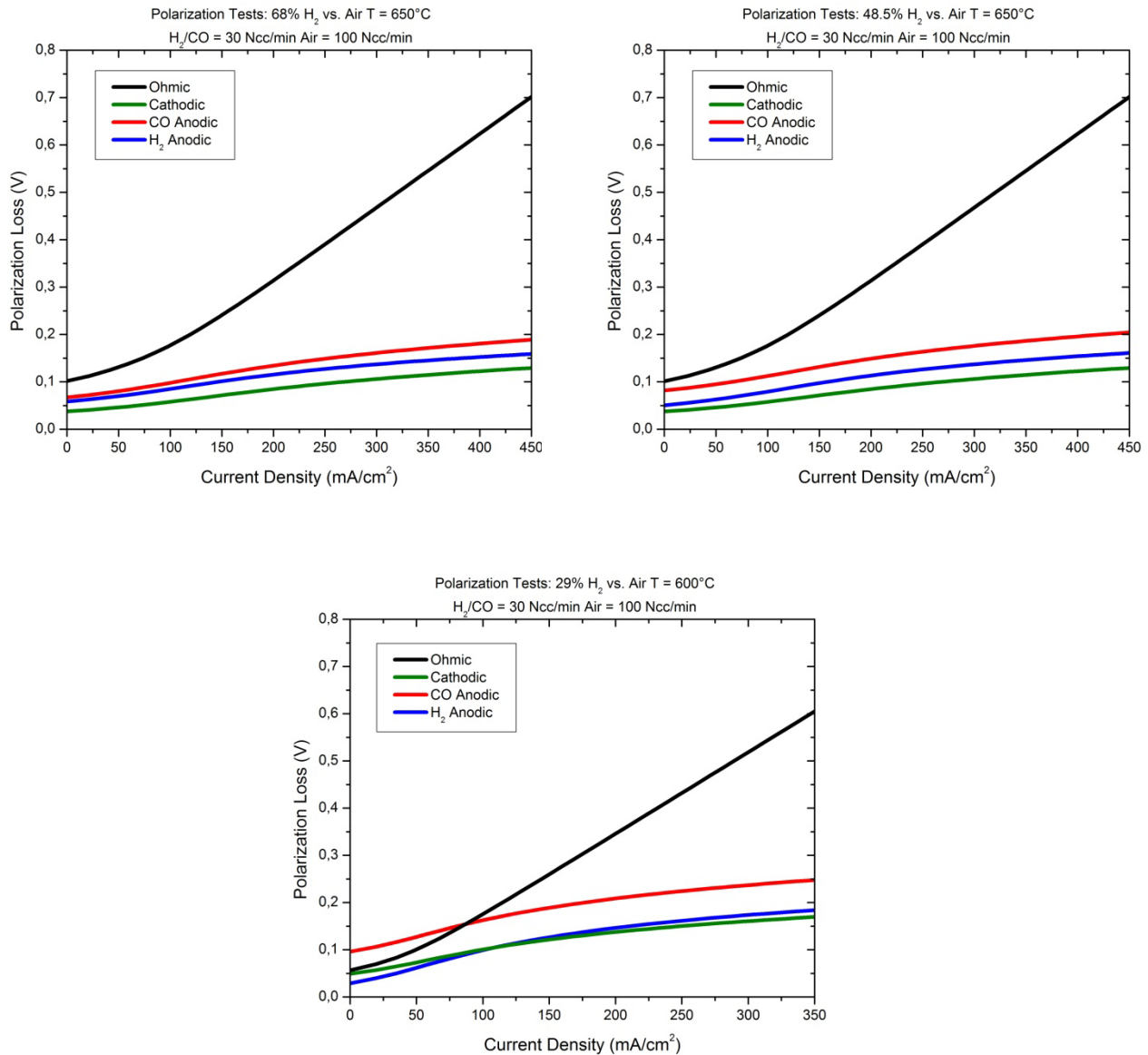


Figura 5.29: Perdite di polarizzazione syngas T = 650°C

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. La prova finale a conferma dell'ipotesi relativa alla coesistenza delle reazioni di ossidazione di H₂ e CO, è fornita dalle Figure 5.30 e 5.31 seguenti, nelle quali sono state simulate le curve di polarizzazione sperimentali, misurate alimentando gas di sintesi al variare della temperatura, considerando da un alto solo la reazione di elettro-ossidazione anodica di idrogeno (Figura 5.30) e dall'altro (Figura 5.31) soltanto quella relativa al monossido di carbonio.

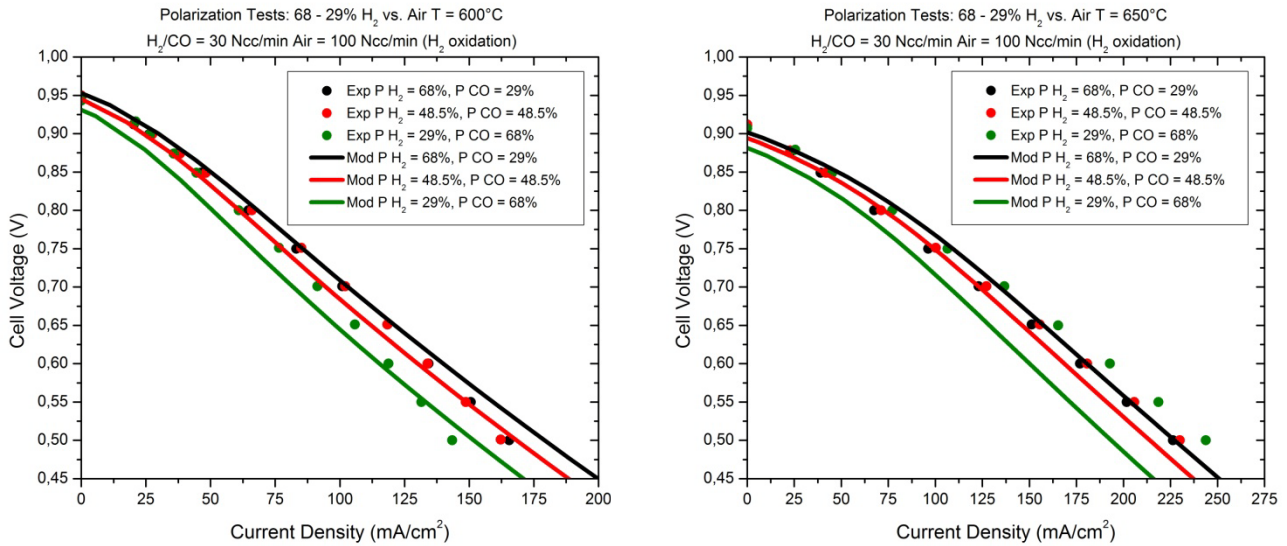


Figura 5.30: Polarizzazioni syngas simulate considerando solo l'elettro-ossidazione di H_2 $T = 600-650^\circ C$

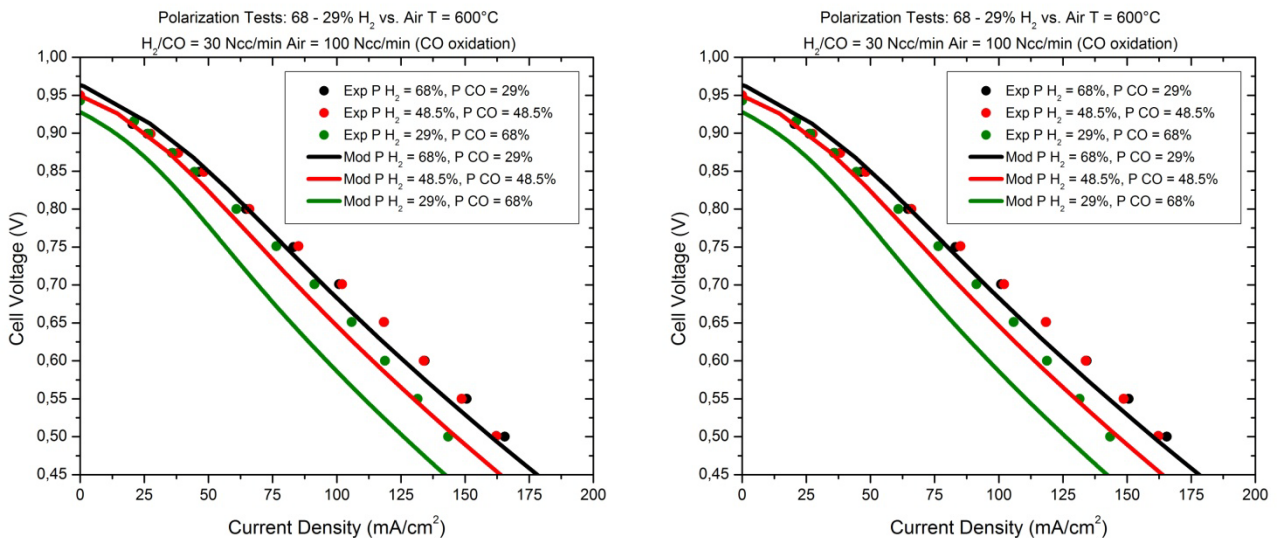


Figura 5.31: Polarizzazioni syngas simulate considerando solo l'elettro-ossidazione di CO $T = 600-650^\circ C$

Le curve di polarizzazione così simulate non descrivono accuratamente i dati sperimentali, in particolare quelle di *Figura 5.31*, ottenute considerando la sola reazione anodica relativa al CO . Tale analisi supporta l'ipotesi che, alimentando gas di sintesi, il sistema non si comporta né soltanto da elettro-ossidatore di idrogeno né soltanto da elettro-ossidatore di monossido di carbonio, ma appare in grado di ossidare contemporaneamente entrambe le specie reagenti. Infine, è importante considerare che la reazione di water gas shift è stata considerata nella simulazione e, in particolare, è stata considerata all'equilibrio; tuttavia, il suo ruolo si è rivelato trascurabile. Questo risultato è legato al fatto che il sistema opera a basse conversioni, quindi con poca acqua, non portando quindi a contributi significativi.

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.

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha riguardato lo studio finalizzato alla comprensione ed alla caratterizzazione delle funzionalità di IT-SOFC (*Intermediate Temperature SOFC*), con elettrolita a base di ceria. In particolare, sono state studiate celle di tipo Pd-Cu-CZ80/SDC/LSCF supportate all'elettrolita: l'elettrolita, spesso 380 μm , è a base di SDC (ossido di cerio dopato con samario), l'anodo, spesso 150 μm , è basato su una matrice di SDC impregnata con rame (10% w/w), palladio (1% w/w) e CZ80 (miscela costituita da CeO_2 , 80% w/w, e ZrO_2 , 20% w/w), mentre il catodo è LSCF (miscela di lantanio, stronzio, cobalto e ferrite).

Avendo condotto un'analisi strutturata in una prima fase di sperimentazione di laboratorio ed una fase successiva di simulazione con modelli matematici, è stato possibile studiare sia le prestazioni della cella, al variare della temperatura operativa e della miscela reagente alimentata (tra cui syngas e biogas), sia definire le equazioni cinetiche che caratterizzano i processi elettro-chimici che avvengono all'anodo e al catodo. In questo modo si sono potuti analizzare vantaggi e svantaggi legati a questo tipo di celle. Dai risultati sperimentali ottenuti è possibile concludere che:

- l'utilizzo di elettroliti a base di ceria introduce la presenza di correnti di cortocircuito che abbassano l'OCV della cella ed il campo di corrente estratta. Tali correnti sono dovute alle reazioni di ossidoriduzione della ceria, attive all'interfaccia anodo/elettrolita e catodo/elettrolita;
- alimentando syngas, gli esperimenti evidenziano un importante effetto di coossidazione. Questo effetto è legato al fatto che la IT-SOFC non si comporta né da solo elettro-ossidatore di idrogeno né da solo elettro-ossidatore di monossido di carbonio, ma è attiva nell'ossidazione contemporanea e parallela di H_2 e CO. Infatti, alimentando syngas a rapporto H_2/CO variabile, non si registra alcuna variazione delle prestazioni, che rimangono costanti: diminuendo la concentrazione di idrogeno o monossido di carbonio non si hanno perdite di corrente estratta;
- gli esperimenti svolti alimentando biogas suggeriscono che la tipologia di IT-SOFC studiata non fornisce prestazioni ottimali. Vengono infatti registrati valori di OCV bassi (nell'intorno di 0.6 - 0.7 V fra 600 e 700°C) la cui variazione in funzione della temperatura indica che è attiva la reazione di dry reforming, ma non a sufficienza per garantire le prestazioni osservate con il gas di sintesi. Si conclude quindi che è necessario un miglioramento del catalizzatore anodico;
- l'attività di laboratorio ha anche permesso di analizzare l'effetto dell'*ageing* sulle prestazioni della cella: dopo 20 giorni di test continuativi, si registrano perdite progressive dell'attività della cella, che coinvolgono l'aumento delle resistenze ohmiche e di polarizzazione e la perdita di OCV. Queste osservazioni suggeriscono che la disattivazione è avvenuta con perdite di siti attivi anodici (forse rame o palladio) e per riduzione dell'SDC presente nell'anodo e nell'elettrolita;

Per poter analizzare dettagliatamente il risultato dell'effetto di coossidazione, ottenuto alimentando gas di sintesi, è stato ampliato un modello matematico già esistente, in modo tale da poter

descrivere il funzionamento di celle IT-SOFC con elettrolita a base di ceria ed in presenza di syngas. Dai risultati delle simulazioni è possibile concludere che:

- le equazioni cinetiche di tipo power law, definite per ciascuna semi-reazione anodica, ed i parametri in esse contenuti (le energie di attivazione, i fattori pre-esponenziali e gli ordini di reazione) hanno permesso di simulare, in maniera completamente predittiva, i risultati degli esperimenti con gas di sintesi. Il buon accordo trovato ha permesso di convalidare l'ipotesi della presenza di un processo di coossidazione nelle celle IT-SOFC studiate;
- i parametri cinetici ricavati hanno permesso di analizzare il comportamento cinetico dei diversi reagenti alimentati; in particolare, nel processo di elettro-ossidazione di H_2 lo stadio lento di reazione risulta essere l'adsorbimento dissociativo dell'idrogeno stesso, mentre nel caso del CO si è osservato un adsorbimento non dissociativo del monossido di carbonio alimentato. La cinetica della reazione di elettro-riduzione dell'ossigeno catodico pare, invece, controllata dalla formazione di un ossigeno di reticolo a partire da una molecola di ossigeno adsorbita;
- l'efficienza di estrazione di corrente nella IT-SOFC risulta modesta a causa della presenza della corrente di cortocircuito. Si conclude quindi che per usare elettroliti a base di ceria è necessario introdurre strati protettivi non conduttivi elettricamente, ma solo dal punto di vista ionico.

In conclusione, l'attività di laboratorio ha permesso di analizzare le prestazioni e la stabilità della cella al variare delle condizioni operative, mentre la successiva fase di modellazione ha permesso di avere uno strumento di analisi dei dati sperimentali utile per ricavare parametri di difficile determinazione, come i parametri cinetici ottimali caratteristici delle reazioni attive all'anodo e al catodo della fuel cell.