

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**CORSO DI LAUREA TRIENNALE
IN INGEGNERIA ELETTROROTECNICA**

Celle a combustibile ad ossidi solidi: stato dell'arte e prospettive

Tesi di laurea di:
Gaban Marco

Relatore:
Ing. Alotto Piergiorgio

ANNO ACCADEMICO 2010/2011

1. INDICE

1. INDICE.....	3
2. INTRODUZIONE.....	5
2.1 PREGI E DIFETTI.....	6
2.3 APPLICAZIONI.....	10
2.4 OBIETTIVO 20-20-20	11
3. FUNZIONAMENTO	13
3.1 SCHEMA E BREVE SPIEGAZIONE DEI COMPONENTI	13
3.2 DESIGN DELLE SOFC.....	15
3.3 REFORMING.....	16
3.4 FORZA ELETTROMOTRICE ED ENERGIA LIBERA DI GIBBS	18
3.5 REAGENTI.....	19
3.5.1 COMBUSTIBILE	19
3.5.2 OSSIDANTE	21
3.5.3 CONSUMO DI COMBUSTIBILE	21
3.6 BILANCIO DI ENERGIA	22
3.6.1 EFFICIENZA ENERGETICA.....	23
3.6.2 EFFICIENZA TERMODINAMICA.....	24
3.6.3 EFFICIENZA DELLA PILA	26
3.6.4 EFFICIENZA, UTILIZZO DEL COMBUSTIBILE E POTENZA ELETTRICA	27
3.6.5 MASSIMA EFFICIENZA ENERGETICA RAGGIUNGIBILE	28
3.6.5.1 CONDIZIONI DI PRESSIONE ATMOSFERICA	29
3.6.5.2 CONDIZIONI IN PRESSIONE.....	31
3.6.6 EFFETTO DELLA PRESSIONE DEL SISTEMA SULL'EFFICIENZA ELETTRICA	33
4. ANODO.....	35
4.1 REQUISITI	35
4.2 MATERIALI.....	35
4.3 CONDUTTIVITA' ELETTRICA.....	36
4.3.1 INFLUENZA DELLA COMPOSIZIONE DELL'ANODO	36
4.3.2 EFFETTO DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE DI NiO E DI YSZ.....	37
4.3.3 EFFETTO DELLA TEMPERATURA.....	38
4.4 PERFORMANCE ELETTROCHIMICHE	39
4.4.1 INFLUENZA DELLA COMPOSIZIONE DELL'ANODO	39
4.4.2 INFLUENZA DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE.....	40
4.4.3 INFLUENZA DELLA TEMPERATURA DI SINTERIZZAZIONE.....	40
4.4.4 INFLUENZA DI TENSIONE E CORRENTE	40
4.5 ANODI ALTERNATIVI	40
4.5.1 ANODI TOLLERANTI IL CARBONIO.....	41
4.5.2 ANODI TOLLERANTI LO ZOLFO	41
5. CATODO	42

6. ELETTRICITÀ	44
7. SUBSTRATO DI INTERCONNESSIONE	46
7.1 MATERIALI CERAMICI.....	46
7.1.1 VOLATILIZZAZIONE	46
7.1.2 ESPANSIONE.....	47
7.1.3 RESISTENZA ALLE ALTE TEMPERATURE.....	47
7.2 MATERIALI METALLICI.....	47
8. PROSPETTIVE	48
8.1 CONFRONTO CON L'ENERGIA EOLICA	49
8.2 CONFRONTO CON L'ENERGIA IDROELETTRICA.....	50
8.3 CONFRONTO CON L'ENERGIA SOLARE	51
8.4 CONFRONTO CON L'ENERGIA GEOTERMICA	52
8.5 CONFRONTO CON L'ENERGIA DA BIOMASSE	52
9. CONCLUSIONI	53
10. BIBLIOGRAFIA	55

2. INTRODUZIONE

Le pile a combustibile sono dispositivi elettrochimici che convertono direttamente l'energia di un combustibile in elettricità e calore senza passare attraverso cicli termici e senza risentire delle relative limitazioni imposte dalle leggi della termodinamica. In sostanza, funzionano in modo analogo ad una batteria a secco ma, a differenza di quest'ultima, consumano sostanze provenienti dall'esterno e sono quindi in grado di funzionare senza interruzioni finché al sistema vengono forniti un combustibile ed un ossidante.

A seconda dell'elettrolita utilizzato, le pile a combustibile si dividono in:

- AFC (alcaline)
- PEFC (elettrolita polimerico)
- PAFC (ad acido fosforico)
- MCFC (a carbonati fusi)
- DMFC (a metanolo diretto)
- SOFC (ad ossidi solidi)

Come si evince dalla Figura 1, la distinzione è relativa al materiale elettrolita utilizzato, ma questa non è l'unica differenza tra le varie tipologie di pila a combustibile; un parametro notevolmente importante è la temperatura di funzionamento (dalle poche decine di gradi delle pile alcaline ai 1000°C delle SOFC), che, come s'intuisce, ne definisce le applicazioni possibili: impensabile, infatti, utilizzare una pila ad ossidi solidi come alimentatore di un sistema portatile, mentre celle ad elettrolita polimerico potrebbero vedere il proprio sviluppo nella generazione portatile e nei trasporti, viste le temperature di funzionamento relativamente basse.

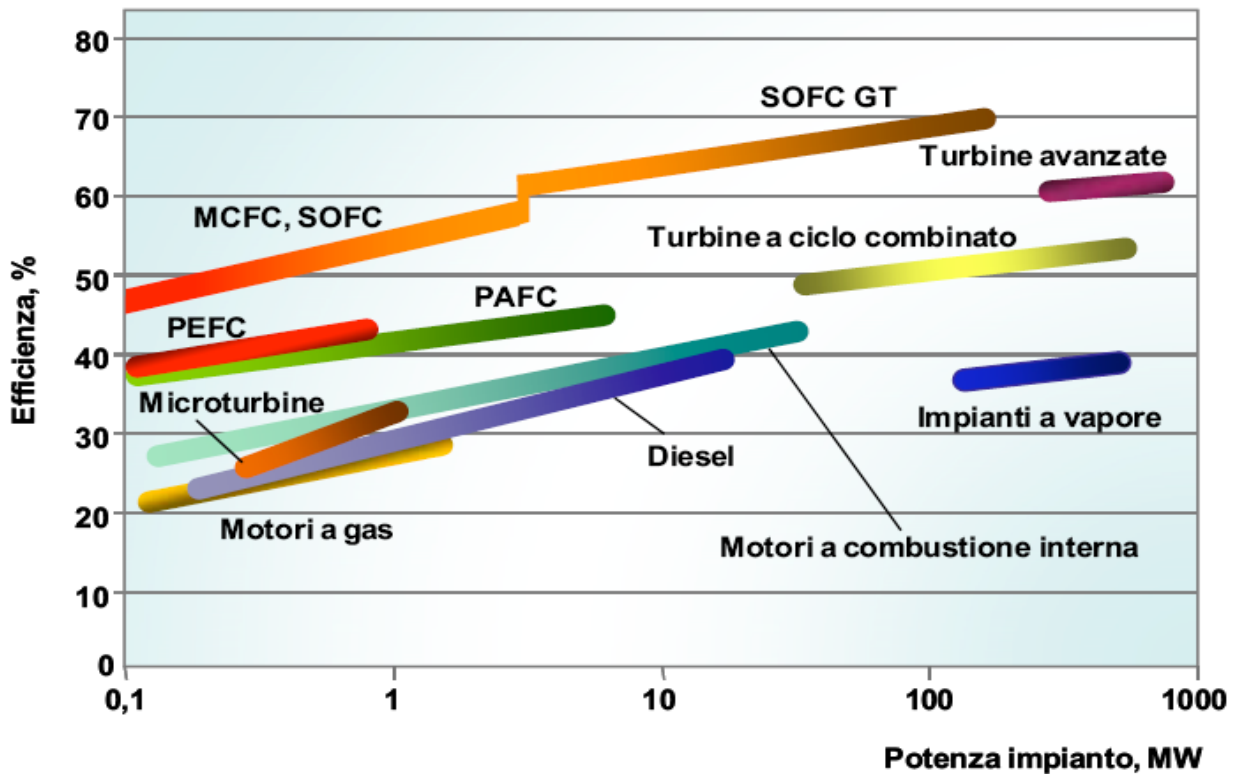
In sostanza, il termine "pila a combustibile" racchiude in sé dispositivi con caratteristiche drasticamente diverse e pertanto il loro sviluppo ha seguito vie differenti. Per ogni tipologia di cella è stata quindi identificata una "taglia" ottimale, dai pochi kW delle

Tipi di celle e loro caratteristiche				
Tipi di celle	Temperatura	Elettrolita	Stato della tecnologia	Applicazioni
Celle alcaline	60-120 °C	Idrossido di potassio	Sistemi 5-80 kW	• Applicazioni spaziali • Generatori portatili • Trasporto
Celle ad elettrolita polimerico	70-100 °C	Membrana polimerica	Sistemi 1-250 kW	• Generazione portatile • Usi residenziali • Trasporto
Celle ad acido fosforico	160-220 °C	Acido fosforico	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	• Cogenerazione • Potenza distribuita
Celle a carbonati fusi	600-650 °C	Carbonato di litio e potassio	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	• Cogenerazione industriale • Potenza distribuita
Celle ad ossidi solidi	800-1000 °C	Ossido di zirconio drogato	Stack 25 kW Impianto 220 kW	• Cogenerazione industriale • Potenza distribuita

Figura 1 Tipi di celle e loro caratteristiche.

[Font: Dispensa "Idrogeno e pile a combustibile", Prof. G. Zollino]

pile ad elettrolita polimerico ai pochi MW delle celle ad acido fosforico. Pile differenti hanno pure rendimenti differenti e facendo riferimento a questo parametro non vi è alcun dubbio sul fatto che le SOFC siano la tipologia più efficiente (Tabella 1).



Confronto delle efficienze di differenti impianti (celle a combustibile e generatori convenzionali) in relazione alla potenza

Tabella 1. [Font: Dispensa "Idrogeno e pile a combustibile", Prof. G. Zollino]

[Ref: Dispensa "Idrogeno e pile a combustibile", Prof. G. Zollino]

2.1 PREGI E DIFETTI

La generazione elettrica a partire da combustibili fossili continuerà ancora a lungo, sia grazie alla larga disponibilità (viene stimata una disponibilità di petrolio superiore ai 50 anni mentre l'estrazione di carbone proseguirà senza intoppi per almeno altri due secoli), sia a causa dei costi e delle difficoltà tecniche incontrate finora dalle nuove tecnologie, rinnovabili e non.

[Ref "Appunti per il corso di economia delle fonti di energia", G. Zingales]

E' quindi scontato domandarsi perché vengano spese risorse economiche ed umane per lo sviluppo proprio delle pile a combustibile anziché concentrare gli investimenti su altre tecnologie altrettanto interessanti. Questo aspetto verrà analizzato in seguito, in quanto riguarda le prospettive di inserimento delle SOFC nel mercato elettrico.

Tra le varie tipologie di pila a combustibile, in particolare quelle ad ossido solido sono avvantaggiate rispetto a tutti gli altri sistemi di produzione di energia elettrica per l'elevata efficienza della conversione, per la flessibilità del combustibile utilizzato e per il limitato impatto ambientale; sono inoltre dispositivi compatti e modulari, di grande durata, caratteristiche che inseriscono le SOFC nel mercato della generazione elettrica stazionaria e distribuita, un mercato di nicchia in cui i generatori termici tradizionali faticano ad inserirsi.

I generatori termici convenzionali, hanno un rendimento che si aggira intorno al 40%. Questo perché il ciclo termico che mettono in atto non può raggiungere efficienza più alta di quella del ciclo di Carnot. Le SOFC, al contrario, non devono sottostare a questo limite superiore e, pertanto, con le pile a combustibile ad ossido solido si riescono ad ottenere livelli di rendimento più alti; come si vedrà in seguito, risulta quindi conveniente, generare elettricità a partire da sistemi SOFC di piccola taglia, in particolare inferiore a 1 MW. Allo stesso tempo l'alta efficienza elettrica implica una riduzione delle emissioni di CO₂ per kWh elettrico prodotto; quest'ultimo vantaggio è tutt'altro che marginale visti gli obiettivi di riduzione delle emissioni di gas serra imposte ai Paesi dell'Unione Europea entro il 2020 dal Consiglio Europeo (si veda capitolo 2.4).

Un altro beneficio rilevante riguarda il minimo impatto ambientale di una SOFC rispetto ad un generatore termico convenzionale. Proprio a causa della temperatura di funzionamento relativamente bassa, è trascurabile la formazione e quindi l'emissione degli ossidi d'azoto (comunemente chiamati NO_x). Contemporaneamente, l'uso di un sistema di desolfurazione (o di combustibili a basso tenore di zolfo) permette di minimizzare anche le emissioni di SO_x. In aggiunta, le pile a combustibile sono più silenziose e producono meno vibrazioni di un generatore termico.

D'altro canto gli elevati costi di produzione e la scarsa affidabilità del sistema impediscono alle SOFC di insediarsi fin da subito nel mercato della generazione elettrica. Entrambi gli ostacoli sono essenzialmente radicati nell'alta temperatura di funzionamento, l'unico parametro delle pile ad ossido solido che ha un duplice impatto, positivo e negativo, sui vari aspetti del funzionamento. Gli 800-1000°C, temperatura di funzionamento delle SOFC, grazie alla presenza di un catalizzatore, di fatto attivano il processo di reforming e l'ossidazione elettrochimica del carburante; questo aspetto è tecnicamente importante per diverse ragioni:

- in primo luogo dà l'opportunità alle SOFC di usare diversi idrocarburi come combustibile, sia allo stato liquido sia gassoso, a condizione che siano adeguatamente puliti e dissociati in combustibili semplici come H₂ e CO. Per le pile a combustibile che lavorano a basse temperature questo discorso non vale più, in quanto il monossido di carbonio CO avvelena l'anodo compromettendo il funzionamento del dispositivo.
- Un secondo aspetto positivo dato dall'alta temperatura di funzionamento è l'eccesso di calore prodotto dall'ossidazione elettrochimica del combustibile che può essere utilizzato nel processo di steam reforming del carburante in ingresso alla pila. La cogenerazione (co-produzione di calore e potenza elettrica) non fa altro che aumentare l'efficienza totale del sistema che può in questo modo raggiungere l'85-90%.

Un'altra via per recuperare il calore del gas di scarico è quella di combinare la SOFC con una turbina a gas, creando un sistema ibrido (elettrochimico/termico).

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

2.2 STATO ATTUALE DELL'ARTE E CENNI STORICI

Le pile a combustibile sono note alla scienza da più di 150 anni. Già nel 1839 lo scienziato svizzero Christian Friedrich Schoenbein per primo asserì la possibilità di realizzare una pila a combustibile che combinava l'idrogeno con l'ossigeno. Un mese dopo, lo scienziato inglese William Robert Grove pubblicò l'osservazione sperimentale sull'effettivo funzionamento di un dispositivo elettrochimico che combinava idrogeno e ossigeno in presenza di platino. Pochi anni dopo, nel 1845, pubblicò l'articolo "On the gas voltaic battery – voltaic action of phosphorus, sulphur and hydrocarbons" che formalmente confermava la fattibilità tecnica della pila a combustibile come generatore elettrico.

Tuttavia, avvenne non prima della fine del 19th secolo che lo scienziato tedesco Walther Nernst scoprì la cosiddetta "massa di Nernst" di un materiale ceramico, consistente in 85% di moli di ZrO_2 e 15% di moli di Y_2O_3 che fu identificata come materiale chiave per l'elettrolita solido di una SOFC. Fu nel 1882 che l'elettrochimica si unì alla termodinamica e i principi base che stabiliscono il legame tra l'energia chimica di un combustibile e la tensione di una pila a combustibile vennero spiegati da H. von Helmholtz. Nel 1894 W. Ostwald rilevò giustamente che una pila a combustibile produce elettricità più efficientemente rispetto ad un generatore a vapore convenzionale. Ora, se il 1800 fu considerato un secolo di interesse e curiosità, il 1900 fu il secolo dell'intensa ricerca e sviluppo sulle pile a combustibile e degli sforzi per renderle commerciabili.

Il primo prototipo di SOFC fu probabilmente mostrato nel 1937 dagli scienziati svizzeri Emil Bauer e Hans Preis, che utilizzarono zirconia ceramica come elettrolita, Fe_3O_4 come catodo e anodo in carbonio puro. Chiaramente allora non erano ancora note le problematiche odierne riguardanti la stabilità dei materiali e il loro avvelenamento.

Tuttavia, studi più sistematici e concentrati iniziarono solo dal 1943 ad opera del pionieristico scienziato tedesco Carl Wagner che per primo notò la migrazione dell'ossigeno negli ossidi misti come lo ZrO_2 drogato e attribuì la conduttività elettrica che si manifestava alle alte temperature, al movimento di particelle di ossigeno sottoposte ad un gradiente di pressione. Nel 1957 Kiukkola e Wagner pubblicarono un altro articolo descrivendo un'indagine termodinamica con differenti concentrazioni nel solido elettrolita. Nel 1961, due scienziati della Westinghouse Electric Corporation usarono un dispositivo basato su un ossido solido per misurare la concentrazione dell'ossigeno in un gas e fu in seguito al loro brevetto che, l'anno seguente, un gruppo di ingegneri della Westinghouse sviluppò e successivamente testò la prima SOFC tubolare. Durante lo stesso periodo furono mossi decisivi passi in avanti riguardo i materiali degli elettrodi e le loro proprietà: il progresso più evidente interessò il materiale da utilizzare per il catodo; il suo sviluppo iniziò con i metalli nobili, come il platino e si spostò successivamente sull' In_2O_3 drogato, fino all'odierno catodo in $LaMnO_3$. L'evoluzione sui materiali per il catodo fu chiaramente guidata dai requisiti necessari per permettere il processo di riduzione dell'ossigeno oltre che dalla necessaria compatibilità con gli altri elementi della pila. Un altro importante materiale, sviluppato da Meadowcroft nel 1969, fu il $LaCrO_3$, una perovskite stabile sia in atmosfera ossidante che riducente; trovò pertanto immediato utilizzo come interconnessione nelle SOFC. Anni d'oro per lo sviluppo delle pile a combustibile ad ossido solido furono quelli tra il 1970 e il 1990, in cui la Westinghouse si guadagnò il ruolo di leader mondiale nel settore grazie alla costruzione e alla sperimentazione di una serie di sistemi di generazione SOFC da 5 a 250kW elettrici. A questo periodo risale

anche la diversificazione del design, da tubolare a planare; vennero inoltre introdotti materiali alternativi per il catodo mentre vennero studiati più approfonditamente anodo e substrato di interconnessione.

Per concludere, il fattore principale che sostiene lo sviluppo delle SOFC è l'alta efficienza energetica intrinseca rispetto ad un generatore termico. Dopo un secolo di ricerca scientifica, lo sviluppo sui materiali, sul design e sui sistemi di integrazione delle SOFC ha fatto passi da gigante e la sensazione è che la commercializzazione di questa tecnologia sia ormai alle porte. A dire il vero, un uso stabile delle pile a combustibile è già in atto nel settore dei veicoli spaziali e sottomarini poiché essi richiedono fonti di energia elettrica compatte ed efficienti, ma non consentono l'uso di generatori a combustione interna a bordo. Dato che le normali batterie sono molto pesanti, risulta impossibile il loro uso sui veicoli spaziali; per questo motivo la NASA (per esempio nel programma Apollo), optò per la trasformazione di energia chimica tramite pile a combustibile.

[Ref 1: www.wikipedia.org/pila_a_combustibile;

Ref 2: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]



Figura 2 CHP100 SOFC Generator, è un prototipo della Siemens-Westinghouse da 123,6 KW costruito a Torino. È progettato per la cogenerazione, fornisce quindi anche acqua calda alla temperatura di 85°C per un totale di 60kW termici. Lo stack è progettato per funzionare a 950°C. [Font: <http://termserv.casaccia.enea.it/acca2/Orsello.pdf>]

2.3 APPLICAZIONI

I vantaggi precedentemente illustrati indicano che la migliore applicazione per i sistemi SOFC è la generazione elettrica stazionaria e distribuita. A seconda della taglia del generatore, si può fare una distinzione tra diversi mercati:

- Residenziale: le utenze domestiche, tipicamente necessitano di 3kW di potenza elettrica, pertanto per una casa è sufficiente un sistema SOFC di potenza 1-10kW, a seconda delle necessità dell'utente. Come detto, il sistema può lavorare in cogenerazione e quindi all'abitazione può essere assicurata anche acqua calda, riscaldamento e refrigerazione come sottoprodotti. L'approvvigionamento del combustibile non è una delle problematiche principali in quanto si può utilizzare il gas naturale che già oggi viene convogliato nelle abitazioni tramite i gasdotti. L'efficienza totale di questo sistema ci si aspetta che possa superare il 35% ed è una prospettiva decisamente allettante.
- Industriale: i sistemi SOFC sono in grado di alimentare piccole unità industriali o ospedali, che non possono tollerare l'interruzione dell'energia elettrica. La taglia tipicamente può variare tra i 100 e i 1000 kW elettrici. Anche in questo caso, il calore per riscaldamento, raffrescamento e acqua calda può essere assicurato dalla cogenerazione e l'approvvigionamento del combustibile può avvenire tramite gasdotti già esistenti. Per questi dispositivi, di taglia più grossa rispetto ai precedenti, è inevitabile che si cerchi di perfezionare il rendimento; pertanto ci si aspetta un'efficienza superiore al 45%.
- Distribuito: un sistema SOFC di grossa taglia potrebbe essere utilizzato per alimentare una grossa unità industriale o una piccola comunità così da installare un sistema in grado di fornire approssimativamente 2-10MW elettrici, fermo restando l'uso di gas naturale come combustibile. Crescendo la taglia dell'impianto crescono proporzionalmente i costi, pertanto ci si aspetta un'efficienza totale superiore al 48%.
- Centrale: questo sistema somiglia all'attuale metodo di distribuzione dell'energia elettrica, in cui sul territorio sono distribuiti pochi generatori di grande potenza che alimentano le utenze, sia domestiche sia industriali. Il più grande sistema di generazione a SOFC potrebbe assestarsi intorno ai 100MW elettrici. L'obiettivo finale è proprio produrre energia elettrica con la massima efficienza possibile, ed in effetti ci si aspetta che questo sistema produca e distribuisca energia elettrica con un rendimento superiore al 60%. Come combustibili possono essere usati gas naturale e metano, ma l'aspetto su cui cade maggiormente l'attenzione è sicuramente il tipo di sistema da utilizzare: il calore in eccesso è poco utile come uso finale, pertanto un sistema ibrido con una microturbina a valle è il modo giusto di sfruttare nel migliore dei modi l'energia fornita dal combustibile.

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

2.4 OBIETTIVO 20-20-20

Spostiamo ora momentaneamente l'interesse sull'inquinamento e sull'impatto ambientale legato alla produzione di energia elettrica, dimostrando quanto sia indispensabile l'introduzione nel mercato elettrico di nuovi tipi di generatori che producano minori emissioni di agenti inquinanti e abbiano efficienza più alta rispetto a quelli già esistenti.

Guardando contemporaneamente il grafico che riporta la concentrazione di gas ad effetto serra in funzione del tempo (Tabella 3) e quello che disegna la temperatura media sul pianeta (Tabella 4), si nota subito una certa somiglianza: non vi sono ancora prove sperimentali riguardo il danno ambientale creato dai gas serra, anzi, una parte della scienza sostiene che il riscaldamento globale cui si sta assistendo negli ultimi decenni non è altro che una fase del normale ciclo di vita della Terra, composto da un susseguirsi di glaciazioni e desertificazioni. In ogni caso, il fatto che i due grafici salgano di pari passo, non può non insospettire, ma allo stesso tempo è impensabile azzerare istantaneamente le emissioni di inquinanti e gas serra; visti i trend di inquinamento attuali, si è deciso di ritenere accettabile un aumento della temperatura media sulla Terra di 2°C al 2100 rispetto a quella del periodo preindustriale.

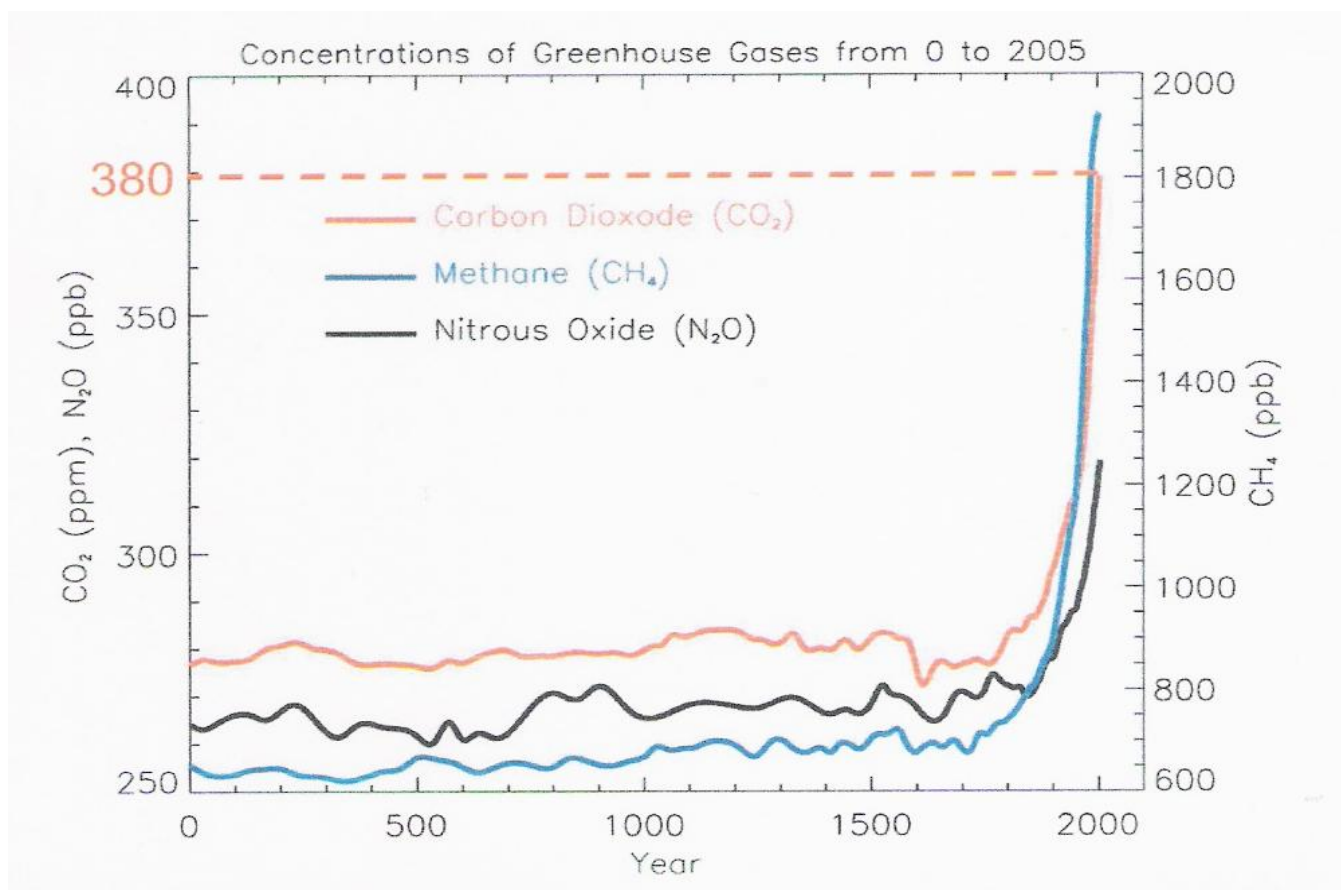


Tabella 1 Andamento della concentrazione dei principali gas serra in atmosfera negli anni
[Font: Dispensa "Attenuazione dell'impatto ambientale dei combustibili fossili", Ing C. Bustreo]

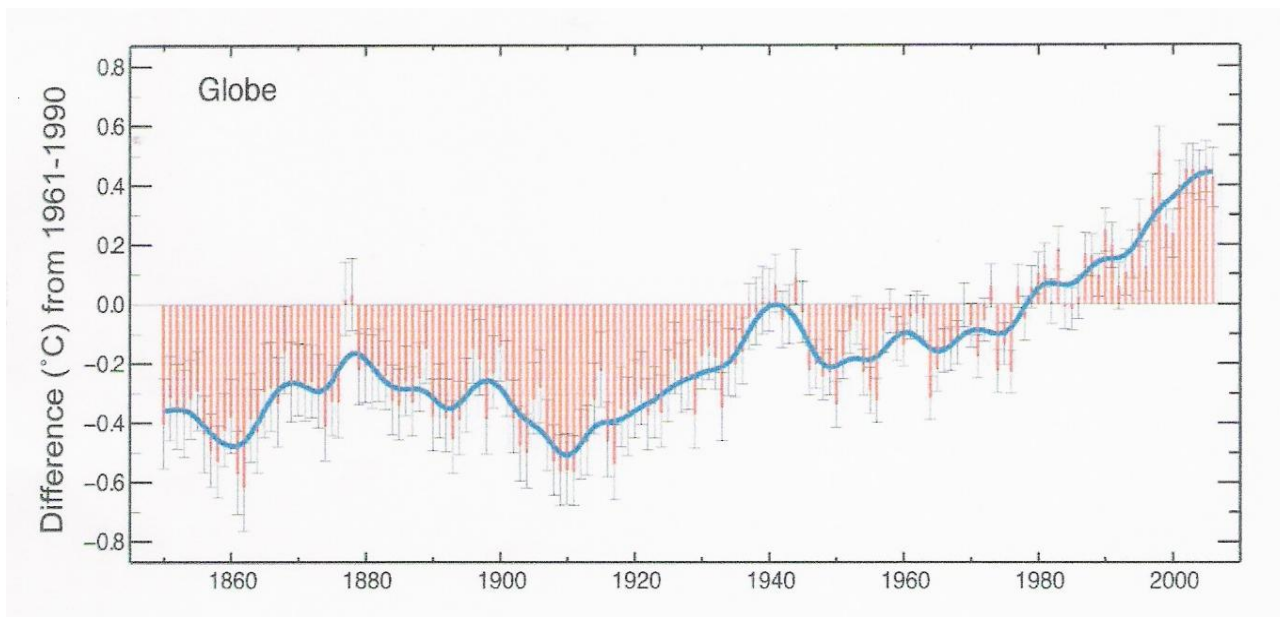


Tabella 4 Andamento della temperatura media sulla Terra negli anni
 [Font: Dispensa "Attenuazione dell'impatto ambientale dei combustibili fossili", Ing C. Bustreo]

Per raggiungere questo obiettivo non è però sufficiente mantenere costanti le emissioni attuali, bisogna invece invertire la tendenza e procedere verso una rapida diminuzione dell'inquinamento.

A tal proposito il 17 dicembre 2008 il Parlamento Europeo ha approvato il pacchetto clima-energia, volto a conseguire gli obiettivi che l'Unione Europea ha fissato per il 2020: ridurre del 20% le emissioni di gas a effetto serra, portare al 20% il risparmio energetico e aumentare al 20% l'uso di fonti rinnovabili. Il pacchetto comprende provvedimenti sul sistema di scambio di quote di emissione e sui limiti alle emissioni delle automobili.

In conformità a un compromesso negoziato con il Consiglio dalla relatrice Avril Doyle, il Parlamento ha adottato una direttiva volta a perfezionare ed estendere il sistema comunitario di scambio delle quote di emissione dei gas a effetto serra con l'obiettivo di ridurre le emissioni dei gas serra del 21% nel 2020 rispetto al 2005. A tal fine è stato previsto un sistema di aste, dal 2013, per l'acquisto di quote di emissione, i cui introiti andranno a finanziare misure di riduzione delle emissioni e di adattamento al cambiamento climatico.

Ora, la tecnologia delle centrali termiche è ormai consolidata da diversi anni; pertanto è assurdo immaginare di raggiungere gli obiettivi fissati al 2020 con una rete alimentata ancora quasi esclusivamente da centrali termiche: innanzitutto è impossibile in 10 anni aumentarne del 20% l'efficienza e ridurre altrettanto i consumi; questi dati han fatto sì che negli ultimi anni aumentasse molto la spinta alla ricerca sulle energie rinnovabili e, perché no, anche su tecnologie come le SOFC che rispettano i requisiti necessari per raggiungere gli obiettivi europei.

[Ref:<http://www.europarl.europa.eu>]

3. FUNZIONAMENTO

3.1 SCHEMA E BREVE SPIEGAZIONE DEI COMPONENTI

In Figura 3 è riportato lo schema tipico di una pila a combustibile ad ossido solido. Quattro sono gli elementi base che la compongono:

- Elettrolita
- Catodo
- Anodo
- Substrato di interconnessione.

I materiali usati per questi elementi sono estremamente variegati, dalle ceramiche ai metalli, a seconda delle prestazioni richieste e dei problemi di funzionamento legati alle temperature e all'inquinamento causato dal contatto con altri elementi.

La funzione dell'elettrolita è quella di trasportare continuamente e unicamente ioni O^{2-} dal catodo all'anodo, grazie ad un gradiente di potenziale chimico.

Al fine di consentire la migrazione di tali ioni attraverso l'elettrolita, il catodo, che è

alimentato dall'esterno con aria,  **Figura 3 Schema di funzionamento di una SOFC**
[Font: http://www.fuelcellmarkets.com/images/articles/1/fcell_diagram_soqc.gif]

deve convertire quest'ultime in ioni tramite un processo chimico chiamato "riduzione" dell'ossigeno.

All'anodo, invece, convergono il combustibile e gli ioni O^{2-} , che vengono convertiti in H_2O , CO_2 ed elettroni, grazie alla reazione degli ioni di ossigeno con l'idrogeno o con altri idrocarburi. Gli elettroni richiesti per la reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo, sono rilasciati dall'anodo e raggiungono l'elettrodo gassoso (nome con cui viene identificato il catodo), tramite un circuito esterno, al quale viene quindi fornita energia elettrica. [Ref: www.wikipedia.org/wiki/solid_oxide_fuel_cells]

La forza elettromotrice globale che permette il funzionamento delle pile SOFC è una diretta conseguenza del gradiente chimico di potenziale dell'ossigeno esistente tra il catodo che ha alta pressione parziale di ossigeno e l'anodo che al contrario ha una bassa pressione parziale, sempre dell'ossigeno.

Il massimo voltaggio di una singola pila ad ossidi solidi che usa aria come ossidante è circa 1.2V, a seconda della temperatura di funzionamento, della pressione del sistema e della composizione del combustibile. Si intuisce che una singola cella di questo tipo non dispone dei requisiti di tensione e potenza per alimentare le normali utenze; è quindi necessario connettere più celle in serie e/o parallelo con l'aiuto del substrato di interconnessione o tramite il connettore "cella a cella" per incrementare il voltaggio e la potenza del sistema.

Analogamente ad una batteria, ogni componente di una SOFC presenta una resistenza interna sia contro il flusso delle correnti elettroniche che contro quello delle correnti ioniche e tale resistenza si manifesta mediante una caduta di tensione. La tensione finale di una pila, quindi, è quella a vuoto (ovvero la tensione che si manifesta quando il circuito è aperto e si dice “forza elettromotrice” analogamente alle batterie), ridotta delle cadute di tensione provocate da ognuno dei componenti della SOFC.

Un requisito indispensabile che viene richiesto alle pile a combustibile è quello di realizzare il trasporto dell’ossigeno attraverso l’elettrolita in forma di O^{2-} ma non in forma di O_2 ; al fine di garantire questa condizione devono essere imposte delle barriere dense tra il combustibile e l’aria. A seconda del design della pila a combustibile, l’elettrolita può essere sufficiente o meno come strato di separazione tra aria e combustibile: nelle celle a disegno tubolare, è facile separare i due flussi tramite l’elettrolita, consentendo loro di incontrarsi soltanto all’uscita della pila, quando il combustibile è già stato utilizzato dalla superficie cilindrica; non è quindi necessario sigillare fisicamente la pila. Per il disegno planare il discorso si complica sensibilmente: è indispensabile sigillare con appositi materiali il perimetro che divide il substrato di interconnessione dagli elettrodi e quello che collega l’elettrolita stesso agli elettrodi per prevenire la miscela dell’aria con il combustibile che provocherebbe un decremento dell’affidabilità e della stabilità dell’intero sistema.

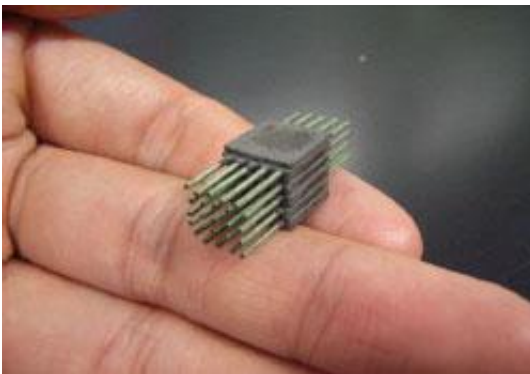


Figura 4 Prototipo di micropila a combustibile ad ossido solido.
[Font:http://www.fuelcellmarkets.com/images/articles/1/fcell_diagram_sofc.gif]

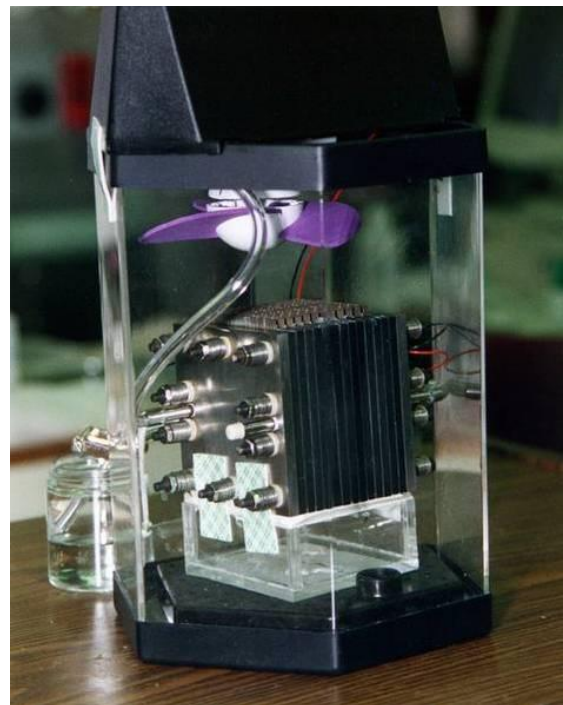


Figura 5 Generatore SOFC utilizzato dalla NASA
[Font:http://alessandrobottoni.files.wordpress.com/2008/10/471px-fuel_cell_nasa_p48600ac.jpg]

[Ref: “Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance” J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

3.2 DESIGN DELLE SOFC

Oggigiorno tra le varie possibilità, si tende ovviamente a privilegiare sistemi SOFC che abbiano prestazioni più elevate possibili. Per far ciò si cerca di abbassare, per quanto possibile, la temperatura di funzionamento, eliminando così grossi problemi relativi alla scelta dei materiali.

La direzione presa, ha portato quindi allo sviluppo di pile a combustibile costituite da un sottile film elettrolita e un substrato di supporto, quest'ultimo costituito dagli elettrodi (alternativamente anodo o catodo), dallo strato di interconnessione (metallico o ceramico) o da un componente isolante inattivo per quanto riguarda le reazioni elettrochimiche. Da un punto di vista geometrico, il substrato può essere modellato in due forme:

- tubolare (cilindrico o leggermente appiattito)
- planare

L'utilizzo della tecnologia tubolare consente di evitare la sigillatura di ogni singolo componente ed è questo il vantaggio principale che si riscontra rispetto alla pila planare. Tuttavia, ogni componente della SOFC presenta vantaggi o svantaggi legati alla forma che si dà alla struttura: per esempio un catodo a geometria tubolare rappresenta una soluzione ottima semplicemente perché consente la connessione "cella a cella" in un'atmosfera riducente dove possono essere utilizzati metalli di transizione poco costosi come nichel e rame. D'altro canto, nelle pile a geometria planare, che vengono solitamente progettate con l'anodo come componente di supporto, si riscontrano vantaggi di altra natura: questo tipo di soluzione, infatti, oltre che aumentare la densità di potenza, permette di ridurre le temperature di funzionamento fino a valori per i quali sono disponibili in commercio leghe resistenti all'ossidazione, le quali possono essere utilizzati per unire le singole pile in uno stack. In questo tipo di pila, tali leghe resistenti all'ossidazione forniscono il supporto meccanico per lo stack e funzionano contemporaneamente come substrato di interconnessione e collettore di corrente. Negli ultimi anni l'interesse è deviato verso substrati di metallo poroso; i relativi vantaggi riguarderebbero un aumento della robustezza e del rapporto efficienza-costi sia delle singole pile che degli stack. Allo stesso tempo però la vaporizzazione del cromo contenuto nel metallo dell'interconnessione può degradare le performance del catodo, in presenza di aria e umidità. Più pile devono poi essere disposte in serie su un substrato elettricamente isolante ed elettrochimicamente inattivo; questo tipo di design, chiamato "segmentato in serie" ha l'unico vantaggio di presentare bassi costi di fabbricazione. Un aspetto importante del funzionamento delle SOFC è dato dal rapporto tensione/corrente: si può erogare una determinata potenza lavorando a tensione più alta e corrente più bassa, riducendo le perdite di potenza nel substrato di connessione.

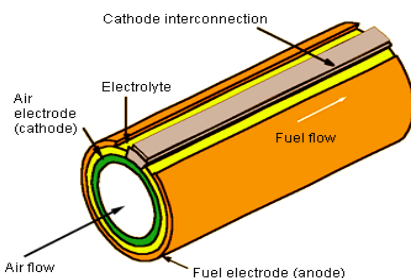


Figura 6 SOFC a design tubolare. [Font:http://www.stubhollow.com/Transportation/Electric/boats/cyindrical_tube_SOFC.gif]

[Ref: http://www.sofc.nl/help_design.html e "Solid Oxide Fuel Cells;

materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

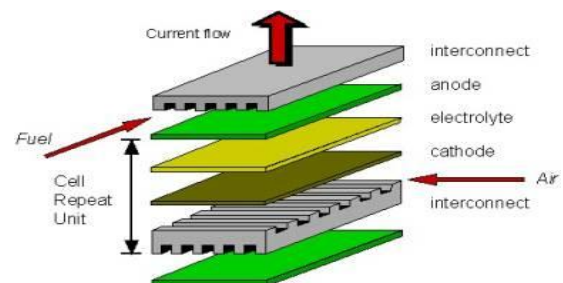


Figura 7 SOFC a design planare.

[Font:<http://people.bath.ac.uk/cf233/images/sofc2.gif>]

3.3 REFORMING

Lo steam reforming del gas naturale è un processo industriale consolidato (oltre che il più economico) per produrre quantità massicce di idrogeno con un alto livello di pulizia. Il vantaggio, rispetto agli altri metodi di produzione dell'idrogeno (tra i quali l'ossidazione parziale, il reforming autotermico e la gassificazione) è la capacità di ricavare la maggior quantità di idrogeno in forma pura di H₂. Dopo aver desolfurato il gas naturale, questo viene fatto reagire ad alta temperatura (700-1100°C), ad alta pressione (3-25 bar) e in presenza di un catalizzatore metallico, spesso nichel, a formare un gas di sintesi, il syngas, costituito da idrogeno e monossido di carbonio:



Il syngas così ottenuto viene trattato nuovamente tramite una reazione di water gas shift con produzione ulteriore di idrogeno e la trasformazione del monossido di carbonio in anidride carbonica:



Nella maggior parte degli impianti più moderni, dopo la rimozione del CO nel reattore di shift, si adottano altre unità ausiliarie che catturano la CO₂ e le altre impurezze per evitare che vengano immesse in atmosfera a danno dell'ecosistema. Un impianto di reforming di grande capacità (50-100 kNm³/h) raggiunge discreti rendimenti, che si attestano intorno al 75-80%.

Il costo finale dell'idrogeno ottenuto è fortemente influenzato dal costo del gas naturale: per gli impianti di grandi dimensioni il costo del gas naturale rappresenta il 52-68% del costo totale di produzione; al 2010 il metano costa approssimativamente 3\$/GJ e di conseguenza l'idrogeno costa 5-8 \$/GJ. La separazione e sequestro dell'anidride carbonica è un processo dispendioso, basti pensare che da solo provoca un innalzamento del costo dell'idrogeno di un 25%, ma come già precedentemente visto è il prezzo da pagare per rispettare i criteri di qualità imposti dall'Unione Europea. [Ref: Dispensa "Idrogeno e pile a combustibile", Prof. G.Zollino]

In una SOFC l'anodo contiene solitamente grosse quantità di nichel (buon catalizzatore). La presenza di questo elemento nell'ambiente dove è presente in combustibile provoca il reforming del gas naturale direttamente all'anodo, possibile se un flusso di ossigeno costante viene trasportato dal catodo all'anodo in condizioni di carico. Come mostrato nella prima reazione ([3.3.1]), il processo è fortemente endotermico e necessita pertanto di una considerevole quantità di calore per essere sostenuto. Al contrario, la reazione di elettro-ossidazione all'anodo è fortemente esotermica, ovvero libera una grande quantità di calore: inevitabile che gli studi degli ultimi anni abbiano puntato fortemente su questo aspetto; utilizzare il calore prodotto dall'ossidazione all'anodo per mantenere in vita la steam reforming senza bisogno di fornire energia sotto forma di calore dall'esterno. Si porterebbe così ad un ulteriore innalzamento dell'efficienza della pila, oltre al beneficio tutt'altro che marginale di poter utilizzare una vasta gamma di combustibili oltre al solo idrogeno, risparmiando sul processo di pre-reforming che andrebbe eseguito a monte della pila e con la necessità di utilizzare calore dall'esterno.

Tuttavia un grosso problema da affrontare è il fatto che la velocità dello steam reforming è maggiore di quella della reazione di ossidazione; ne risulta che all'ingresso dell'anodo si crea una "zona fredda" ben

localizzata che instaura un gradiente termico di grande entità in tutto lo stack. Ciò diventa una questione importante nel normale funzionamento della SOFC: lo stress termico è infatti una delle principali cause di rotture meccaniche in una pila a combustibile.

Un altro rischio di queste pile a reforming interno è la possibile formazione nella camera anodica di particelle di carbonio, che si deposita sulla superficie attiva dell'anodo, diminuendone le prestazioni, a causa delle sfavorevoli condizioni termodinamiche e cinetiche che si vengono a creare nello stack.

Per questo motivo, la pratica che si utilizza oggi è quella di riformare il combustibile prima di farlo circolare nella pila o al limite di fare un pre-reforming all'esterno così da immettere nella pila un combustibile già parzialmente purificato. Per evitare la formazione di particelle di carbonio, una frazione del gas impoverito in uscita dall'anodo, ricco di vapore acqueo e anidride carbonica è riciclata e miscelata al gas naturale in ingresso. Certamente l'efficienza totale e le performance sono in qualche modo compromesse ma l'affidabilità dello stack viene significativamente rafforzata e può essere drasticamente ridotta la necessità di vapore per il sottosistema all'anodo.

La reazione di steam reforming vista sopra ([3.3.1];[3.3.2]), è relativa al metano ma può essere estesa anche ad un altro generico idrocarburo, modificando il rapporto vapore/carbonio nella reazione:



Seguita dalla conseguente reazione di water gas shift che non subisce mutamenti:



Nonostante la reazione di water gas shift sia leggermente esotermica, il reforming complessivamente è ancora fortemente endotermico.

Come già detto, un punto critico nello steam reforming è il rischio di formazione di particelle di carbonio all'anodo: sfortunatamente, il prerequisito per la formazione di carbonio è la presenza di vapore acqueo o ossigeno, molecole indispensabili per la reazione di reforming. Il deposito carbonioso sulla superficie dell'anodo riduce l'area attiva per le reazioni e di conseguenza le performance della SOFC. Le possibili cause di formazione del carbonio durante lo steam reforming sono le seguenti reazioni:

- $2CO = CO_2 + C$
- $CH_4 = 2H_2 + C$
- $CO + H_2 = H_2O + C$

La possibilità che queste reazioni avvengano viene valutata attraverso un coefficiente α_c , detto "attività carboniosa". Quando questo coefficiente è maggiore di 1 il sistema non è in equilibrio e si ha la formazione di residui carboniosi; da notare che tale coefficiente dà l'indicazione della presenza o meno del carbonio, ma non indica la sua quantità. Se $\alpha_c < 1$ invece è impossibile la formazione del carbonio; cioè significa che ci sono condizioni tali per cui tutte le fasi del carbonio sono instabili o che l'anodo è libero dal carbonio.

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

3.4 FORZA ELETTROMOTTRICE ED ENERGIA LIBERA DI GIBBS

Per determinare se un processo è spontaneo o meno, si ricorre alla valutazione dell'energia di Gibbs, chiamata anche più semplicemente "energia libera". È una funzione termodinamica dipendente solo dal sistema e non richiede la valutazione di parametri di stato relativi all'ambiente; matematicamente è così definita:

$$G = H - TS \quad [3.4.1]$$

dove H rappresenta l'entalpia, T è la temperatura in Kelvin e S è l'entropia. Ogni composto possiede una specifica quantità di energia libera ma la sua conoscenza ci è di scarso interesse. Molto più importante invece è sapere la variazione di energia libera nel corso di un processo fisico o chimico.

Quando un sistema subisce un processo reversibile in condizioni isoterme e isobare, la diminuzione dell'energia libera di Gibbs G del sistema stesso equivale a W, ovvero il lavoro fatto dal sistema. Passando ai valori infinitesimi, si può scrivere:

$$-dG = dW \quad [3.4.2]$$

Per una SOFC, il lavoro fatto dal sistema consiste nel trasporto delle cariche elettriche attraverso una differenza di potenziale, ovvero da un punto ad un certo potenziale elettrico ad un altro ad un diverso potenziale elettrico, come risultato di una reazione chimica. Il lavoro elettrico svolto dalla pila è dato dal prodotto tra la carica trasportata "e" e la differenza di potenziale elettrico ΔV . Se dn moli di ioni con valenza z vengono trasportate attraverso la differenza di potenziale mantenuta tra gli elettrodi della pila, il lavoro è esprimibile come:

$$dW = zF \times \Delta V \times dn \quad [3.4.3]$$

dove $F=96485$ C/mole è la costante di Faraday.

Ora, se il trasporto degli elettroni è un'operazione reversibile allora la differenza di potenziale tra gli elettrodi si dice Forza Elettromotrice E della pila e inoltre, dalla [2.5], segue la:

$$dW = zF \times E \times dn = -dG \quad [3.4.5]$$

Se ad esempio stiamo trasportando una mole di ioni, l'equazione [2.6] diventa:

$$\Delta G = -zFE \quad [3.4.6]$$

Quest'ultima rappresenta l'equazione di Nernst ed è alla base per il calcolo della forza elettromotrice prodotta da una specifica reazione chimica. In condizioni standard (ovvero la situazione in cui un componente è puro e stabile alla temperatura del sistema) l'equazione precedente va così riscritta:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \quad [3.4.7]$$

Dove E° è la forza elettromotrice che si manifesta in condizioni standard.

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

3.5 REAGENTI

Il fatto che una SOFC converta l'energia chimica di un combustibile direttamente in potenza elettrica significa creare un collegamento diretto tra la corrente elettrica e il flusso del combustibile; la legge di Faraday pone le basi per questa connessione: per una reazione di elettro-ossidazione di un combustibile generico A, vale:



Dove z è il numero totale degli elettroni trasferiti. Se il combustibile viene interamente utilizzato e J° (mol/s) è il suo flusso in questa situazione, la totale corrente generata è governata dalla seguente relazione:

$$I = z \times F \times J^\circ \quad [3.5.2]$$

Se invece il combustibile non viene integralmente utilizzato bisogna introdurre un fattore U_f , detto "utilizzo del combustibile", pertanto l'equazione va modificata come segue:

$$I = z \times F \times J \times U_f \quad [3.5.3]$$

E nel caso particolare in cui il coefficiente sia unitario si ritorna all'equazione precedente. E' evidente che per una corrente I fissata, $J > J^\circ$. Si ricava immediatamente che:

$$U_f = \frac{J}{J^\circ} \quad [3.5.4]$$

Il significato fisico dell'utilizzazione del combustibile è quindi la frazione del combustibile A ossidata rispetto al combustibile totale mandato in ingresso alla SOFC. Da notare che la corrente I calcolata nelle formule soprastanti non è la corrente elettronica che circola nel circuito esterno, ma la corrente ionica che attraversa l'elettrolita. La differenza tra corrente ionica e corrente elettronica è data da I_e , ovvero la corrente elettronica che circola attraverso l'elettrolita.

3.5.1 COMBUSTIBILE

Considerando per semplicità l' H_2 e il CO come combustibili, la reazione di ossidazione che ha luogo all'anodo è espressa da:

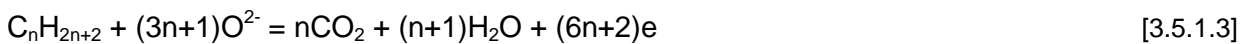


Ora sostituendo $z=2$ e $F=96485$ C/mol nell'equazione sopra, si può calcolare la velocità del flusso di massa in slpm (standard liters per minute):

$$Q_f = \frac{22.4 \times 60 \times I_{ion}}{2 \times 96485 \times U_f} = \frac{0.00696 \times I_{ion}}{U_f} \quad [3.5.1.2]$$

Dove I_{ion} è la corrente ionica e U_f è l'utilizzo del combustibile. Dall'equazione [2.14] si nota che se il combustibile è utilizzato al 100%, si produce 1 Ampere di corrente ionica quando la velocità di massa del combustibile è 0.00697 slpm.

Per un generico idrocarburo C_nH_{2n+2} , dove n rappresenta il numero di atomi di carbonio, la reazione di elettro-ossidazione è così espressa:



Con $z = 2(3n+1)$

Analogamente a quanto fatto prima, possiamo scrivere l'equazione della velocità di massa del combustibile:

$$Q_f = \frac{22.4 \times 60 \times I_{ion}}{2 \times (3n+1) \times 96485 \times U_f} = \frac{0.00696 \times I_{ion}}{(3n+1) \times U_f} \quad [3.5.1.4]$$

Se ci sono N pile elementari in uno stack, il flusso totale di combustibile sarà:

$$Q_f = \frac{0.00696 \times I_{ion} \times N}{(3n+1) \times U_f} \quad [3.5.1.5]$$

Ora, solitamente il gas naturale contiene una miscela di idrocarburi. Pertanto se la frazione molare di un generico C_nH_{2n+2} è y_n , il numero totale di elettroni trasferiti durante l'elettro-ossidazione è:

$$2 \sum_{n=0}^m (3n + 1) y_n \quad [3.5.1.6]$$

Da cui il flusso totale di gas naturale sarà:

$$Q_f = \frac{0.00696 \times I_{ion} \times N}{(\sum_{n=0}^m (3n+1) y_n) \times U_f} \quad [3.5.1.7]$$

Per il metano puro (CH_4), preso $n=1$ e $z=8$, il flusso di combustibile è:

$$Q_f = \frac{0.00696 \times I_{ion} \times N}{4 \times U_f} \quad [3.5.1.8]$$

Un esempio più simile alla realtà può essere fatto prendendo un gas naturale 13AO, il cui numero medio di elettroni trasferiti per ossidazione anodica è 2×4.60 per un numero medio di atomi di carbonio pari a 1,2. Il flusso di combustibile per questo gas è:

$$Q_f = \frac{0.00696 \times I_{ion} \times N}{4.60 \times U_f} \quad [3.5.1.9]$$

3.5.2 OSSIDANTE

Nel processo di riduzione dell'ossigeno, ogni mole di O^{2-} trasferita consuma 0,5 moli di O_2 , come indicato dalla seguente reazione:



D'altro canto, dall'equazione precedentemente scritta si evince che ogni mole di C_nH_{2n+2} consuma $\sum_{n=0}^m (3n + 1)y_n$ moli di O^{2-} . Pertanto possiamo scrivere il flusso di O_2 quando esso è utilizzato al 100% come:

$$Q_{O_2}^\circ = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^m (3n + 1)y_n \times Q_f \times U_f = 0,00348 \times I_{ion} \times N \quad [3.2.5.2]$$

Sia a questo punto U_a l'utilizzazione dell'ossigeno:

$$U_a = \frac{Q_{O_2}^\circ}{Q_{O_2}} = \frac{1}{Q_{O_2}} \times 0,00348 \times I_{ion} \times N \quad [3.2.5.3]$$

Ora, chiamando $S=1/ U_a$, parametro denominato "ossigeno stechiometrico", risulta:

$$Q_{O_2} = \frac{1}{U_a} \times 0,00348 \times I_{ion} \times N = 0,00348 \times S \times I_{ion} \times N \quad [3.2.5.4]$$

Nella maggior parte dei casi, l'aria è utilizzata come pratico ossidante e pertanto il flusso d'aria vale:

$$Q_{air} = \frac{0,00348}{0,209} \times S \times I_{ion} \times N = 0,01665 \times S \times I_{ion} \times N \quad [3.2.5.5]$$

Si noti il fatto che il flusso dell'aria è funzione solo dell'ossigeno stechiometrico, della corrente ionica e del numero di pile elementari. In una SOFC l'aria è comunemente usata durante l'accensione come veicolo per trasportare calore dall'esterno allo stack e per portare all'esterno il calore prodotto dallo stack durante il normale funzionamento. Si deduce che, solitamente, è preferibile avere un alto valore di Q_{air} o un basso valore di S .

3.5.3 CONSUMO DI COMBUSTIBILE

Come detto, quindi, U_f rappresenta l'utilizzo di combustibile da parte della reazione elettrochimica, la quale genera una corrente elettrica che alimenta un circuito esterno. Tuttavia ci sono alcuni aspetti da considerare che provocano un mancato utilizzo dell'idrocarburo o un utilizzo inutile ai fini della produzione di potenza elettrica. Bisogna considerare infatti:

- Perdite fisiche del combustibile;

- Carburante che scorre lontano dalla superficie attiva dell'anodo senza dare vita all'ossidazione;
- Substrato di interconnessione.

L'ultimo punto rappresenta la fonte di perdita maggiore; le altre due sono trascurabili in confronto. E' comunque utile introdurre un coefficiente che descriva il consumo totale di combustibile da parte di una SOFC. Le performance dello stack non sono funzione della I_{ion} , corrente ionica che circola attraverso l'elettrolita, ma sono altresì legate alla corrente di carico I_L , da cui si ricava il vero valore della potenza erogata. Considerando le perdite sopracitate, si può modificare l'equazione [2.19] e giungere quindi alla forma finale della perdita di combustibile:

$$C_f = \frac{0,00696 \times I_L \times Q_L \times N}{(\sum_{n=0}^m (3n+1)y_n) \times Q_f \times (1-B)} \quad [3.5.3.1]$$

Con $Q_L = Q_L^{chem} + Q_L^{phy}$ totale flusso disperso, che include il contributo chimico della perdita di corrente elettronica nell'elettrolita e di quella elettronica nel substrato di interconnessione oltre a quello fisico causato da pori e microfessure nell'elettrolita e nel substrato di interconnessione. La parte chimica può essere quindi considerata una funzione della corrente di carico I_L mentre le perdite fisiche sono una costante da essa indipendenti. All'aumentare di I_L generalmente cala I_e nell'elettrolita. La frazione di combustibile che attraversa la pila senza subire la reazione di ossidazione si attesta intorno al 2-3% ed è un valore rigidamente legato al design dello stack e al tipo di collegamento.

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

3.6 BILANCIO DI ENERGIA

Calcolare correttamente il bilancio di energia in un sistema SOFC è indispensabile al fine di valutare l'efficienza finale della pila a combustibile. Il principio base da tenere in considerazione è, ovviamente, il principio di conservazione dell'energia, descritto da:

$$\sum \text{energie in ingresso} = \sum \text{energie in uscita}$$

Il disegno seguente ben rappresenta i vari contributi in ingresso e in uscita al sistema:

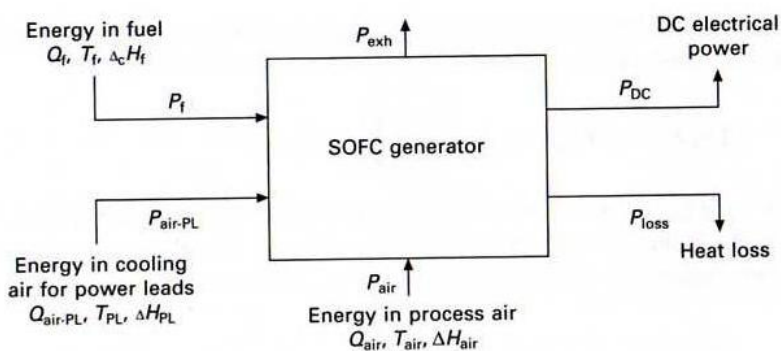


Figura 8 Schema del bilancio energetico di una SOFC [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Il tasso di estrazione dell'energia chimica posseduta dal combustibile P_f è una funzione del flusso di combustibile Q_f , della sua temperatura all'ingresso T_f , e del salto di entalpia $\Delta_c H_f$ che esso subisce dopo la reazione di ossidazione. Un altro elemento da considerare nel bilancio di energia è l'aria, comunemente usata per portare il calore allo stack durante l'accensione; l'energia fornita in questo modo dall'aria P_{air} è una funzione del flusso d'aria Q_{air} , della temperatura dell'aria all'ingresso T_{air} e della variazione di entalpia ΔH_{air} dovuta al salto di temperatura. P_{air-PL} è invece l'energia necessaria per raffreddare i cavi di alimentazione quando il generatore eroga una grossa potenza. Nel bilancio entrano anche la potenza elettrica prodotta P_{DC} , il calore disperso P_{loss} e il calore del gas di scarico P_{exh} .

La potenza elettrica prodotta P_{DC} non è altro che il prodotto tra la corrente erogata e la tensione dello stack; il calore disperso tiene conto dell'energia che l'isolamento e qualsiasi altra superficie a contatto con l'esterno non riescono a trattenere all'interno della SOFC.

Un discorso a parte va fatto per il calore imprigionato nel gas di scarico: come già visto questa quota non può essere catalogata come energia dispersa in quanto sono già stati ideati diversi metodi per riutilizzarla efficientemente; P_{exh} è funzione del flusso di gas nello scarico Q_{exh} , della temperatura del gas T_{exh} e ancora una volta, della variazione di entalpia ΔH_{exh} .

Fatte queste considerazioni, il bilancio energetico può essere così scritto:

$$P_f + P_{air} + P_{air-PL} = P_{exh} + P_{DC} + P_{loss} \quad [3.6.1]$$

3.6.1 EFFICIENZA ENERGETICA

L'efficienza energetica ε è definita come il rapporto tra la potenza elettrica in uscita, generata dalla SOFC e la potenza termica del combustibile in ingresso. Quest'ultima è il prodotto tra la variazione di entalpia $\Delta_c H_T^0$ (in J/mole) tra la fine e l'inizio dell'ossidazione e il tasso di flusso del combustibile Q_f :

$$\varepsilon = \frac{\text{potenza in uscita dallo stack}}{\text{potenza termica del combustibile in ingresso}} = \frac{I_L \times V_s}{-\Delta_c H_T^0 \times Q_f \times \left(\frac{1}{22.4} \times \frac{1}{60}\right)} \quad [3.6.1.1]$$

dove I_L e V_s sono rispettivamente la corrente di carico e la tensione dello stack di un generatore SOFC. Sostituendo l'equazione [3.5.1.7] nell'equazione [3.6.1.1] risulta:

$$\varepsilon = \frac{2 \times (\sum_{n=0}^m (3n+1)y_n) \times F}{\Delta_c H_T^0} \times U_f \times \frac{I_L}{I_{ion}} \times \frac{V_s}{N} \quad [3.6.1.2]$$

Se ci sono N pile elementari connesse in serie la tensione V_c di una singola pila elementare è uguale a V_s/N , ovvero si divide equamente sui vari elementi. L'equazione dell'efficienza elettrica può essere così riscritta:

$$\varepsilon = - \frac{2 \times (\sum_{n=0}^m (3n+1)y_n) \times F \times E^0}{\Delta_c H_T^0} \times U_f \times \frac{I_L}{I_{ion}} \times \frac{V_c}{E^0} = \varepsilon^0 \times \varepsilon_I \times \varepsilon_V \quad [3.6.1.3]$$

e ε^0 , ε_I , ε_V sono così definiti:

$$\varepsilon^0 = - \frac{2 \times (\sum_{n=0}^m (3n+1)y_n) \times F \times E^0}{\Delta_c H_T^0} \quad [3.6.1.4]$$

$$\varepsilon_I = \frac{I_L}{I_{ion}} \times U_f \quad [3.6.1.5]$$

$$\varepsilon_V = \frac{V_c}{E^0} \quad [3.6.1.6]$$

ε^0 , ε_I , ε_V sono chiamati rispettivamente “efficienza termodinamica”, “efficienza di corrente” ed “efficienza di tensione”.

Il significato fisico dell’efficienza termodinamica è la massima efficienza di conversione dell’energia del combustibile in energia elettrica in condizioni standard; l’efficienza di corrente rappresenta la frazione della corrente ionica che viene convertita in corrente di carico utilizzabile dal circuito esterno; l’efficienza di tensione esprime la percentuale delle cadute di tensione dovute alle polarizzazioni sui componenti della pila rispetto alla tensione totale dello stack. Il prodotto $\varepsilon_I \times \varepsilon_V$ è chiamato “efficienza della pila” ε_c . Si noti che ε può essere ulteriormente separato in due categorie nelle applicazioni pratiche: potere calorifico inferiore e potere calorifico superiore. Il primo si riferisce ai prodotti di combustione contenenti vapore acqueo, mentre il secondo si riferisce all’H₂O liquido. Il salto entalpico nel primo caso è superiore rispetto alle situazioni in cui i prodotti dell’ossidazione sono costituiti da H₂O gassoso; ne consegue che l’efficienza ε considerando il potere calorifico superiore è minore di quella che si ha considerando il potere calorifico inferiore.

3.6.2 EFFICIENZA TERMODINAMICA

Il valore ε^0 di può essere calcolato per ogni specifico combustibile in funzione della temperatura, come mostrato in figura 9.

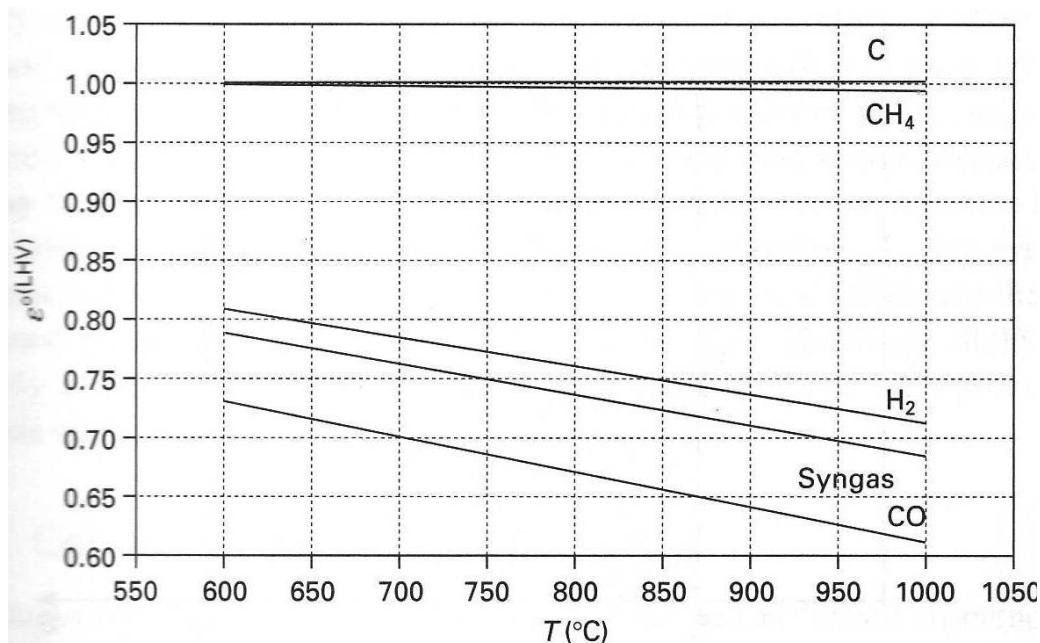


Figura 9 Valore dell’efficienza termodinamica in funzione della temperatura di funzionamento dello stack per diversi combustibili [Font: “Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations” K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Il grafico mostra che carbonio e metano hanno i più alti valori di efficienza termodinamica, molto vicino al 100%, seguiti dall’idrogeno, dal syngas e dal monossido di carbonio. Per sostenere la temperatura dello

stack, è necessaria una determinata quantità di calore, fornita dall'elettro-ossidazione del combustibile; tuttavia, pur avendo un'elevata efficienza termodinamica, carbonio e metano non possono essere usati direttamente, in quanto la reazione di questi elementi non libera una sufficiente quantità di calore. Abbassando la temperatura di funzionamento, cala di conseguenza la quantità di energia necessaria per mantenere il funzionamento della SOFC, rendendo così possibile l'utilizzo di C e CH₄ come combustibili. D'altro canto, però, abbassando la temperatura di funzionamento aumenta considerevolmente l'efficienza termodinamica di H₂, CO e syngas, un vantaggio importante per le SOFC alimentate da questi semplici combustibili.

Il reale "avversario" delle SOFC sono i generatori termici convenzionali. La massima efficienza di questi ultimi è limitata dal ciclo di Carnot, un particolare ciclo termodinamico proposto da Nicolas Carnot nel 1824. Si può dimostrare che non è possibile convertire una quantità di energia termica in lavoro o, al contrario, utilizzare una quantità di lavoro o calore per raffreddare, con un rendimento maggiore di quello del ciclo di Carnot. Quattro sono le trasformazioni che lo compongono;

- Espansione isoterma reversibile
- Espansione adiabatica reversibile
- Compressione isoterma reversibile
- Compressione adiabatica reversibile

L'energia trasformata in lavoro durante il ciclo di Carnot è data da:

$$W = \int PdV = (T_H - T_C) \times (S_B - S_A) \quad [3.6.2.1]$$

e il rendimento η del ciclo è:

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad [3.6.2.2]$$

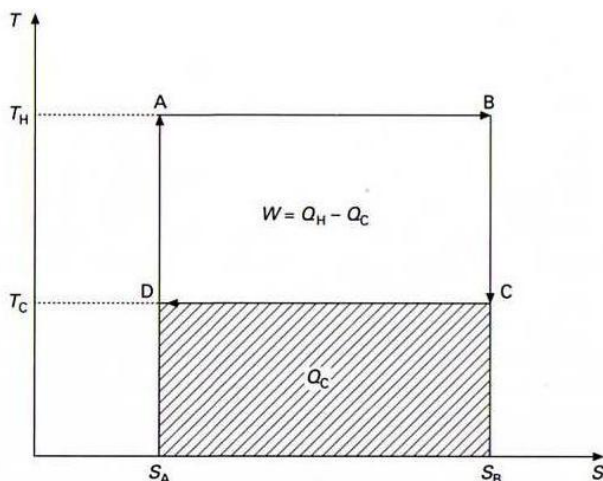


Figura 10 Ciclo di Carnot [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Il ciclo di Carnot di figura, può raggiungere un rendimento massimo del 64%, al contrario un'impianto a vapore di grandi dimensioni attualmente è in grado di raggiungere rendimenti intorno al 40%. Dal grafico (pag 143), si vede che all'aumentare della temperatura di funzionamento, cala l'efficienza termodinamica, rendendo minimo o addirittura annullando il vantaggio delle SOFC rispetto ai generatori termici convenzionali. Tuttavia le pile a combustibile di potenza inferiore a 1MW hanno un'efficienza elettrica indiscutibilmente più alta dei generatori a vapore; si pensa siano pertanto adatte alla generazione di potenza distribuita su piccola scala.

3.6.3 EFFICIENZA DELLA PILA

Il prodotto tra efficienza di corrente ϵ_i e efficienza di tensione ϵ_v è definito come efficienza della pila. E' un coefficiente che dà l'idea di quanto efficacemente una pila a combustibile converte l'energia ΔG° di una data reazione di ossidazione di un combustibile in elettricità. E' difficile trovare un'equazione semplice che descriva l'efficienza della pila ϵ_c , in funzione della sola corrente di carico I_L , poiché quest'ultima è strettamente correlata anche alla corrente ionica I_{ion} e alla tensione della singola pila elementare V_c . Tuttavia, si può dimostrare che, assumendo costante la resistenza degli elettrodi qualunque sia la corrente che li percorre, l'efficienza della pila è così calcolabile:

$$\epsilon_c = U_f \times \frac{I_L}{I_{V_0}} \times \frac{V_c}{E^0} = U_f \times \frac{I_L}{I_{V_0}} \times \frac{E - I_{V_0} \times R_{cell}}{E^0} \quad [3.6.3.1]$$

dove R_{cell} (in ohm) è la somma della resistenza ohmica R_{ohm} , della resistenza di catodo R_c , e della resistenza di anodo R_a . E ed E^0 sono i potenziali di Nernst. La corrente ionica totale I_{V_0} è calcolabile senza grosse difficoltà in funzione della corrente di carico I_L ; a questo punto, per una data R_{cell} e un certo combustibile, si può graficare l'efficienza della pila in funzione della corrente di carico.

La figura 11 riporta l' ϵ_c calcolata su un elettrolita di spessore 50 μ m di biossido di Cerio in funzione di I_L a tre diverse temperature.

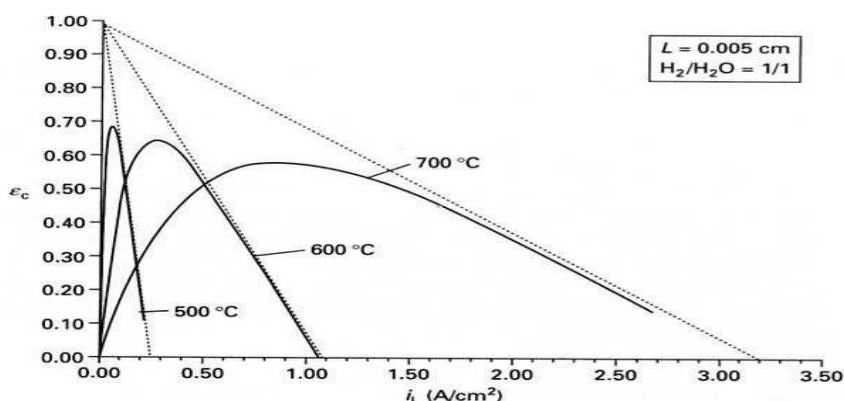


Figura 11 Efficienza della pila in funzione della corrente di carico [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Si nota subito che l'efficienza di picco cala con l'aumentare della temperatura: si può dedurre che la conduttività elettronica di un elettrolita in ossido di Cerio aumenta con la temperatura. Evidente è il fatto che una SOFC dovrà lavorare ad una determinata corrente di carico per sfruttare il generatore con la massima efficienza o comunque con un elevato valore. Ricordando che $P = I_L \times V_C$, dalla figura 10 si può costruire il grafico che mostra l'efficienza della pila in funzione della potenza elettrica erogata (figura 12).

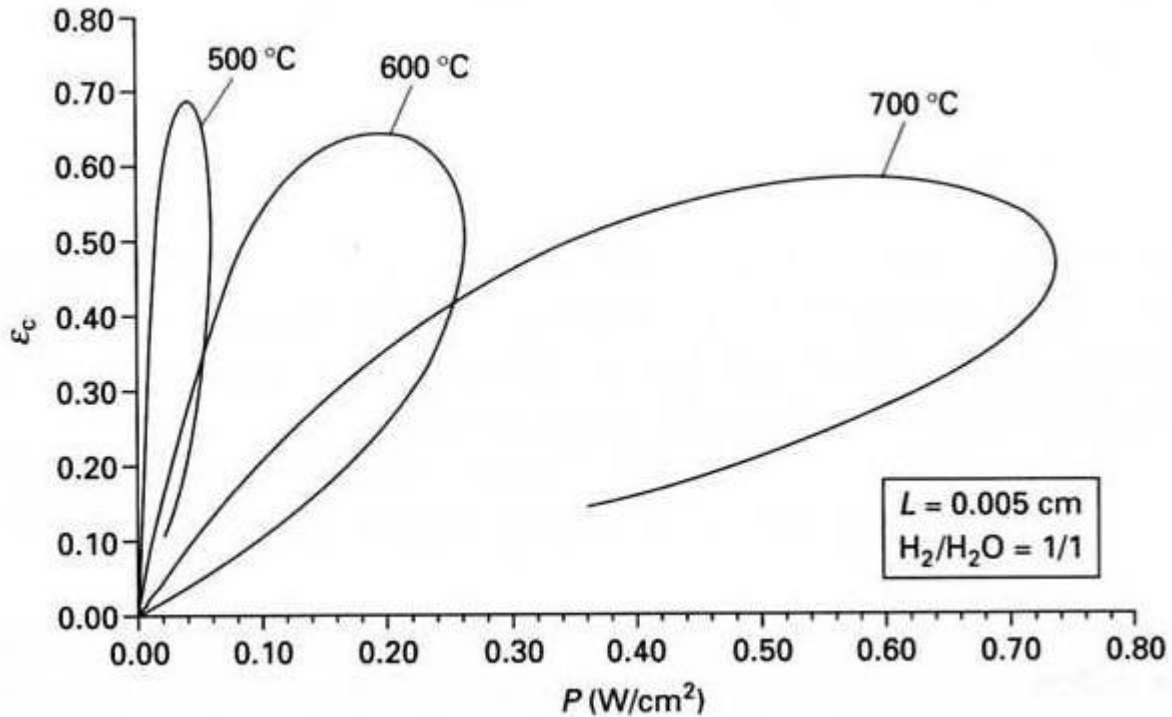


Figura 12 Efficienza della pila in funzione della densità di potenza erogata [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Ancora una volta, si manifesta un picco di efficienza in corrispondenza ad un certo valore di potenza erogata, rompendo la regola secondo cui più sale la potenza più cala l'efficienza.

Se il substrato di connessione è ceramico, la conduzione mista di elettroni e ioni al suo interno alla temperatura di funzionamento di una SOFC può aggiungere un'ulteriore perdita, quantificabile da una caduta di tensione V'_c , che conduce all'espressione finale dell'efficienza della pila:

$$\epsilon_c = U_f \times \frac{I_L}{I_{V_0}} \times \frac{V_C}{E^0} = U_f \times \frac{I_L}{I_{V_0}} \times \frac{E - I_{V_0} \times R_{cell} - V'_c}{E^0} \quad [3.6.3.2]$$

3.6.4 EFFICIENZA, UTILIZZO DEL COMBUSTIBILE E POTENZA ELETTRICA

La formula generale dell'efficienza mostrata nella formula [2.31] e può essere semplificata in forme più convenienti e più facilmente utilizzabili, per alcuni semplici combustibili. Ad esempio utilizzando H_2 puro, con $n=0$, $y_n=1$, variazione di entalpia all'ossidazione $\Delta_c H^0_T = -249,259$ kJ/mole a $1000^\circ C$ e trascurando le perdite di corrente ($I_{ion}=I_L$ e $\epsilon_i=U_f$), l'equazione [2.31] risulta:

$$\varepsilon = -\frac{2F}{\Delta_c H_T^0} \times U_f \times V_C = 0.774 \times U_f \times V_C \quad [3.6.4.1]$$

Si vede immediatamente che l'efficienza energetica è funzione solo del tipo di combustibile, dell'utilizzazione del combustibile e della tensione della pila elementare. Un altro semplice esempio si può fare considerando CH₄ puro, con n=1, y_n=1, Δ_cH°_T=-803,394 kJ/mole a 1000°C e trascurando le perdite di corrente; l'equazione dell'efficienza diventa:

$$\varepsilon = -\frac{8F}{\Delta_c H_T^0} \times U_f \times V_C = 0.961 \times U_f \times V_C \quad [3.6.4.2]$$

Per un dato valore di efficienza, si può costruire un grafico U_f – V_C (figura 13), che indica l'andamento della tensione sulla singola pila elementare in funzione dell'utilizzo del combustibile per tre diversi valori di efficienza e per due combustibili: idrogeno (linea intera) e metano (linea tratteggiata).

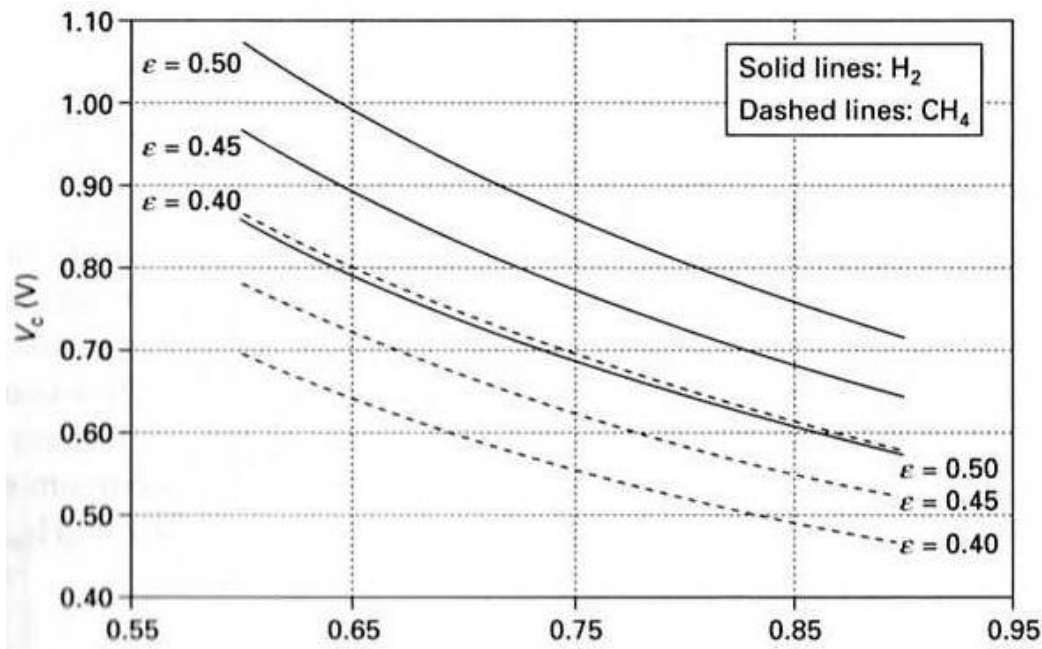


Figura 13 Grafico della tensione della cella elementare in funzione dell'utilizzo del combustibile [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Non è di certo sorprendente il fatto che, fissato il voltaggio della pila, il metano richieda un'utilizzazione minore del combustibile rispetto all'idrogeno per realizzare la stessa efficienza energetica.

3.6.5 MASSIMA EFFICIENZA ENERGETICA RAGGIUNGIBILE

Il fatto che una SOFC produca energia elettrica più efficientemente di un tradizionale generatore a combustione è ormai assodato. Le pile a combustibile infatti, non sono limitate dal rendimento del ciclo di Carnot ma da altri fattori, come si vedrà di seguito.

Si può dimostrare che quando la corrente nella pila tende a zero, la tensione si attesta su un valore che riflette la composizione del gas di scarico all'uscita dall'anodo:

$$\lim_{I \rightarrow 0} V_C = V_{max} = E_{ex} \quad [3.6.5.1]$$

In altre parole, il massimo valore di tensione che la pila può raggiungere, fissato l'utilizzo del combustibile, è il potenziale del gas che esce dall'anodo. Si intuisce, quindi, che il parametro chiave necessario per il calcolo dell'efficienza massima è proprio la composizione del gas di scarico all'uscita dell'anodo, dal quale si può risalire prima di tutto al valore del potenziale E_{ex} . Esistono software commerciali molto avanzati che permettono di calcolare l'equilibrio chimico di combustibili complicati, formati da più idrocarburi, che consentono anche accedere facilmente al valore di E_{ex} per ogni tipo di combustibile. Una volta noto questo parametro, il valore massimo raggiungibile dall'efficienza, considerando un generico combustibile formato da vari idrocarburi, è:

$$\epsilon_{max} = - \frac{2 \times (\sum_{n=0}^m (3n+1)y_n) \times F}{\Delta_C H_f^0} \times U_f \times E_{ex} \quad [3.6.5.2]$$

In questa trattazione è stata trascurata la dispersione di corrente, in quanto non influenza considerevolmente il risultato ottenuto.

3.6.5.1 CONDIZIONI DI PRESSIONE ATMOSFERICA

Ora, utilizziamo una miscela di combustibile formata da H_2 e H_2O come esempio per illustrare la relazione tra V_{max} , U_f , ϵ_{max} . In figura 14 è mostrato il legame tra tensione massima della pila e utilizzo del combustibile per tre differenti livelli di temperatura e con due possibili miscele di acqua e idrogeno, come mostra la didascalia.

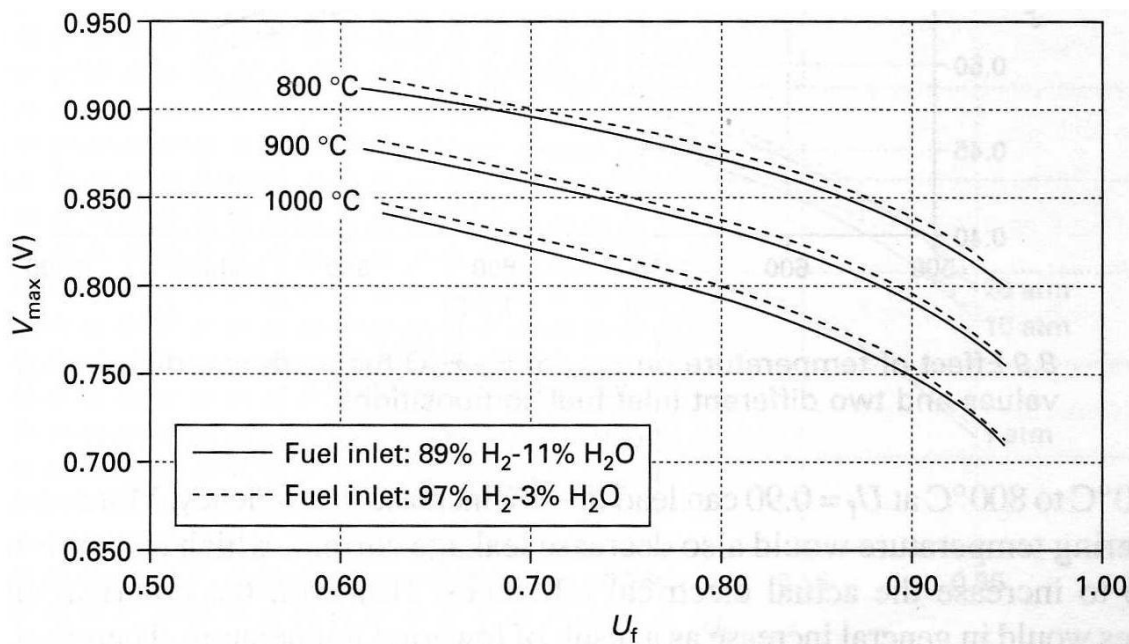


Figura 14 Massima tensione sulla cella elementare in funzione dell'utilizzo del combustibile [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Come ci si aspetta, V_{max} cala al crescere di U_f , ad una data temperatura, a causa dell'aumento del rapporto ossido/combustibile all'uscita. Dal grafico si deduce pure che l'effetto della temperatura sulla tensione massima è più rilevante rispetto a quello della composizione del gas iniettato all'anodo. Al calare della temperatura di funzionamento, cresce V_{max} ; ne consegue che crescerà anche il valore massimo

dell'efficienza ϵ_{\max} . In figura 15 è invece rappresentata proprio la ϵ_{\max} in funzione di U_f ; al contrario del grafico precedente, questo è crescente per valori crescenti dell'ascissa e un'aumento della temperatura mostra un calo del valor massimo dell'efficienza; ancora una volta si noti quanto sia marginale la composizione del combustibile.

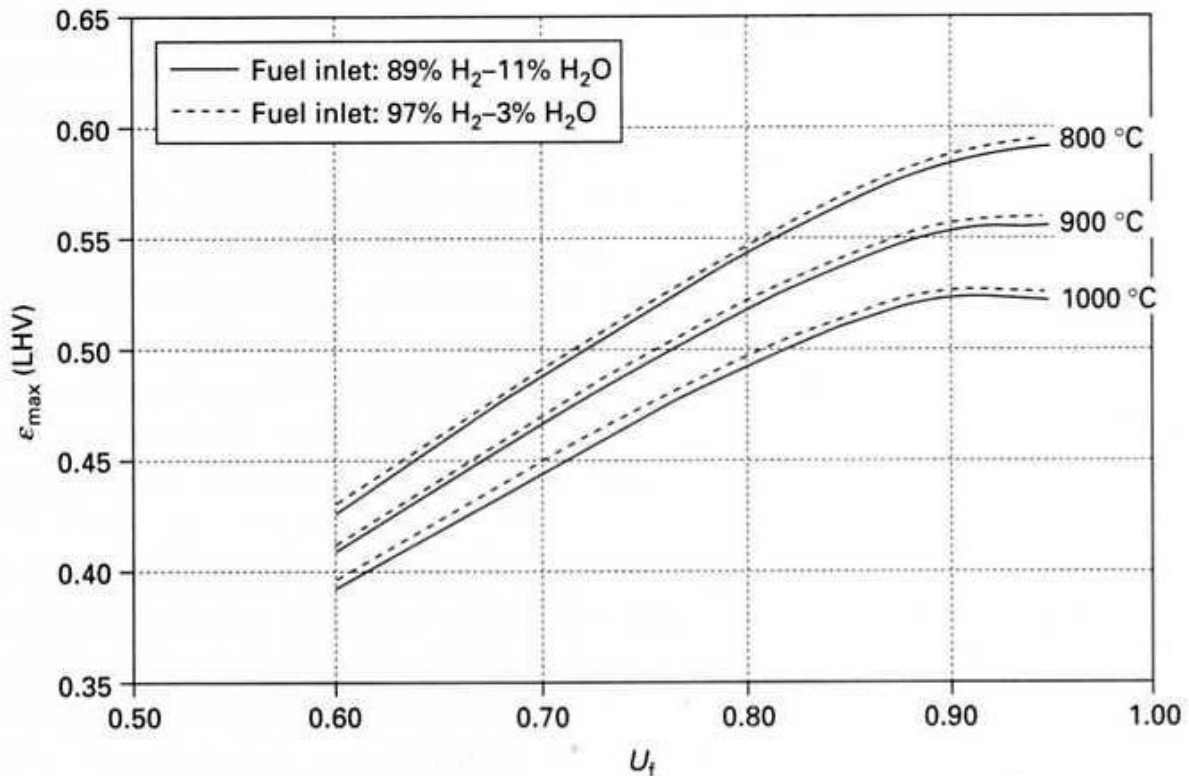


Figura 15 Valore massimo dell'efficienza in funzione dell'utilizzo del combustibile [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Curioso l'andamento similorizzontale della curva nella zona in cui $U_f > 0.90$: se ne deduce che è inutile cercare di limare il fattore di utilizzo del combustibile fino a raggiungere il suo valore massimo, in quanto questa condizione non porta un beneficio proporzionale in termini di efficienza elettrica.

Se vogliamo utilizzare uno stack di SOFC ad un valore fissato a nostro piacimento, il grafico 15 ci viene in aiuto, dandoci una misura delle massime perdite di energia e di carburante tollerabili; per esempio, il grafico indica una $\epsilon_{\max} = 55\%$ a 900° , se l'utilizzo del combustibile vale $U_f = 0.90$ per un combustibile composto da idrogeno e acqua. Ipotizziamo che l'efficienza effettiva di funzionamento desiderata sia $\epsilon = 45\%$. Se un 5% di efficienza elettrica si perde per consumi parassiti non controllabili, il gap rimanente conta un altro 5%, che rappresenta le perdite dovute e a polarizzazioni e dispersioni di corrente nello stack: questo è il parametro base su cui si deve basare il progettista nel dimensionamento e nello sviluppo dello stack.

La figura 16, mostra invece come varia il valore massimo dell'efficienza energetica al crescere della temperatura di funzionamento.

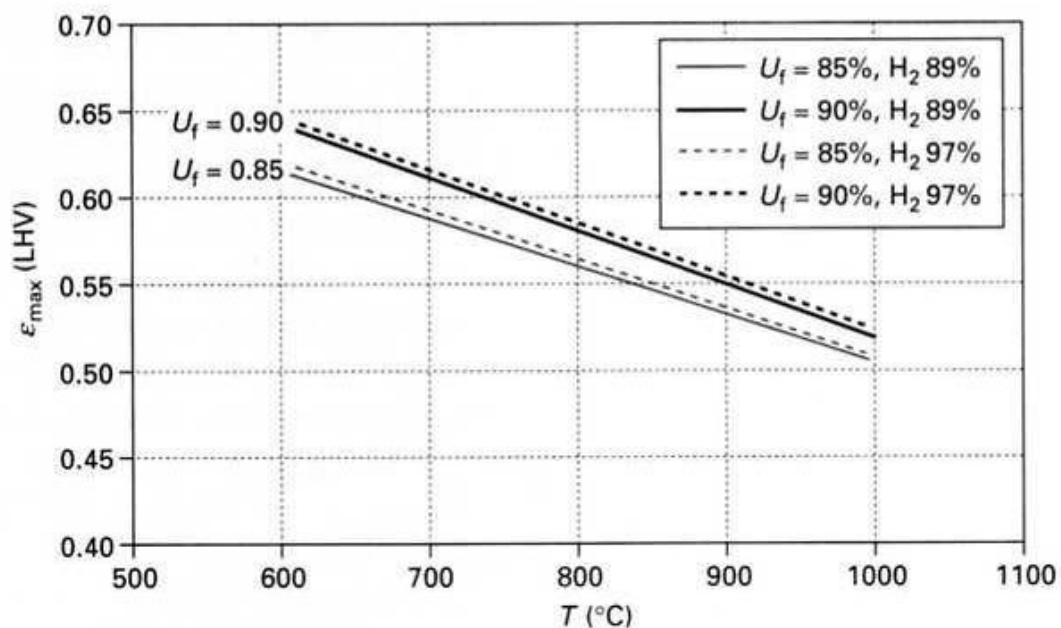


Figura 16 Valore massimo dell'efficienza in funzione della temperatura di funzionamento [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

E' chiaro che il modo più semplice per ottenere una SOFC più efficiente è scendere con la temperatura di funzionamento; semplicemente scendendo da 1000 a 800°C, il valor massimo dell'efficienza cresce all'incirca di un 6%. Inoltre, di pari passo con la temperatura scende anche il valore della corrente dispersa, contribuendo all'aumento dell'efficienza. Tuttavia si riscontra un aumento delle perdite per polarizzazione nello stack, che comunque non pregiudicano eccessivamente il rendimento del sistema: è quindi giustificata la direzione presa dalla ricerca in questo campo, ovvero l'abbassamento della temperatura di funzionamento.

3.6.5.2 CONDIZIONI IN PRESSIONE

Se il sistema lavora con una pressione P_f maggiore della pressione atmosferica, il valore di V_{max} cresce sensibilmente, in relazione anche alla temperatura di funzionamento.

Il grafico di figura 17 mostra il valore della massima tensione sulla pila al variare di U_f , per diversi valori di pressione del sistema, fermo restando la temperatura operativa di 1000°C. La linea tratteggiata rappresenta un combustibile composto da 89% H_2 e 11% H_2O , mentre quella continua indica il funzionamento con una miscela di 97% H_2 e 3% H_2O .

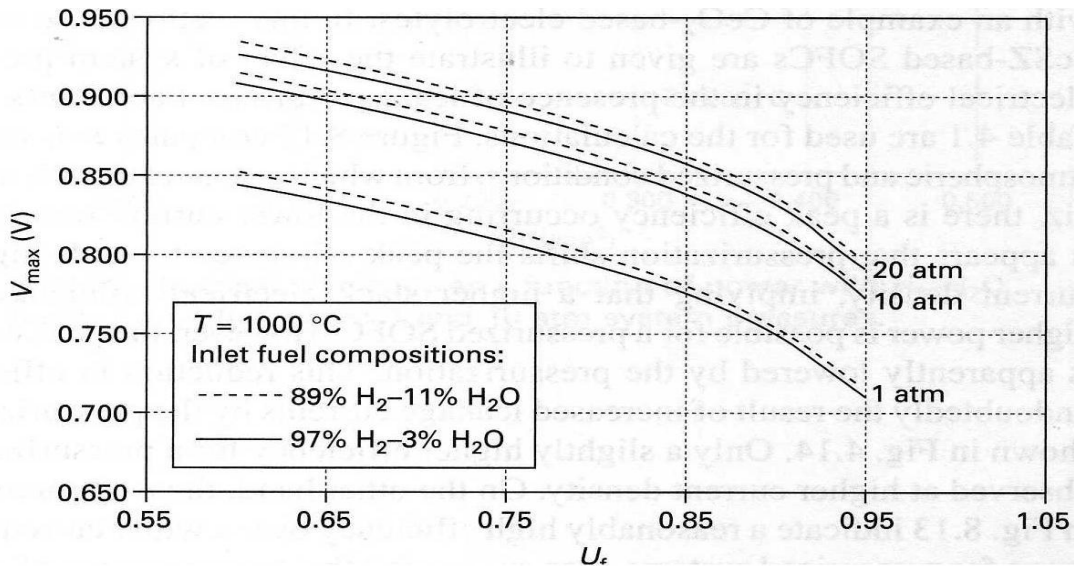


Figura 17 Massima tensione sulla pila al variare dell'utilizzo del combustibile [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Le linee che formano le curve ad 1atm riconducono al caso precedente, in cui il sistema lavora a pressione atmosferica, mentre quelle più in alto mostrano i benefici della SOFC in pressione: salendo da 1 a 10 atmosfere, il salto della tensione massima raggiungibile è evidente e certamente vantaggioso; tuttavia salendo ancora con le pressioni, il vantaggio si affievolisce via via appiattendole in prossimità della linea a 20atm. Diventa quindi inutile spendere una quantità di energia sempre maggiore per mantenere il sistema ad una pressione troppo elevata, quando il beneficio che se ne trae è limitato.

Le stesse condizioni sono state applicate pure per disegnare il grafico di figura 18, che mostra il valore massimo dell'efficienza in funzione dell'utilizzo del combustibile: ancora una volta, elevando la pressione da 1 a 10 atmosfere, in ordinata si assiste ad un incoraggiante aumento del 5% sul valore massimo dell'efficienza, mentre salendo di altre 10 atmosfere fino a 20atm, il vantaggio percepito si affievolisce all'1%.

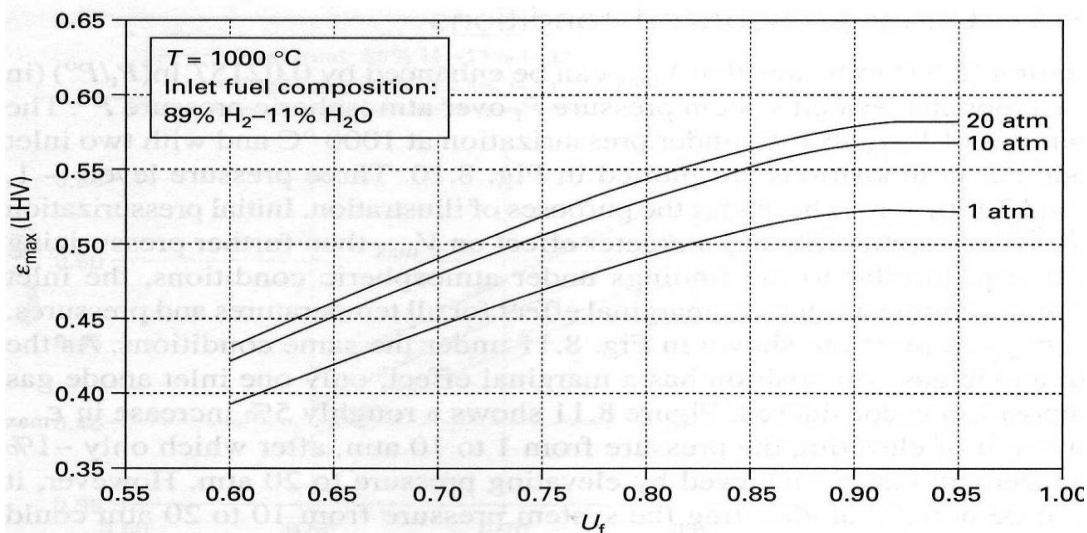


Figura 18 Valore massimo dell'efficienza in funzione dell'utilizzo del combustibile [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Tuttavia l'elevata pressione, non dà soltanto un beneficio illusorio all'efficienza elettrica: ottenere un gas di scarico a 20 atmosfere, infatti, aumenta decisamente l'efficienza di una microturbina di un eventuale sistema integrato, con un grosso innalzamento del rendimento del sistema totale costituito da SOFC e generatore termico. Il "pianerottolo" che si forma nel grafico quando l'utilizzo del combustibile oltrepassa il 90%, si riscontra anche se il sistema lavora ad alta pressione, rendendo di fatto inutile cercare sviluppi tecnologici che mirino a raggiungere il valore unitario per U_f . Discorso analogo si può fare per il trend di variazione dell'efficienza elettrica con la temperatura: indipendentemente dal livello di pressurizzazione del sistema, il calo della temperatura di funzionamento porta benefici in termini di rendimento elettrico.

3.6.6 EFFETTO DELLA PRESSIONE DEL SISTEMA SULL'EFFICIENZA ELETTRICA

Precedentemente è stato studiato l'effetto della dispersione di corrente sull'efficienza di una pila a combustibile considerando un dispositivo con elettrolita in biossido di cerio. Ora invece consideriamo una SOFC con elettrolita composto da una miscela di scandio, zolfo e zirconio (ScSZ) per studiare l'effetto della pressurizzazione sull'efficienza dello stack.

La figura 19 offre un confronto tra le curve efficienza/corrente di carico a pressione atmosferica ed a pressione aumentata fino a 10 atmosfere: per entrambe si manifesta un picco del rendimento nella zona delle basse correnti di carico.

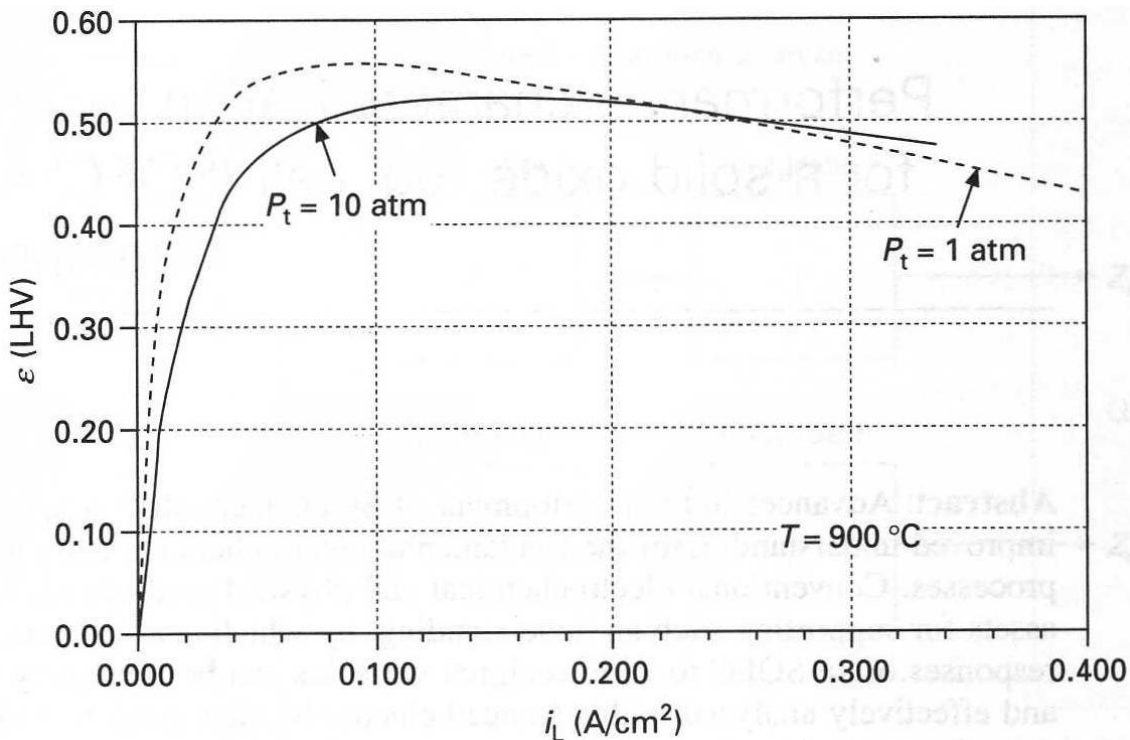


Figura 19 Efficienza in funzione della densità di potenza erogata [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Risalta subito all'occhio il fatto che il picco con sistema alla pressione di 10 atmosfere corrisponde ad una corrente di carico più alta, dimostrando il fatto che è possibile realizzare una SOFC con alta efficienza elettrica e allo stesso tempo in grado di erogare una grossa potenza. Tuttavia, un apparente svantaggio è

dato dall'abbassamento del picco al crescere della pressione: tale fenomeno è attribuibile all'aumento della dispersione di corrente, inoltre superato un certo valore di corrente I_L , le due curve si intersecano, rendendo sì vantaggioso un sistema pressurizzato, ma il beneficio così ottenuto è marginale e rischia di non giustificare la pressurizzazione della SOFC.

Spostando l'attenzione sul grafico di figura 20 che mostra l'efficienza in funzione della densità di potenza erogata, se ne deduce che è utile aumentare la pressione di sistemi ad alta potenza che, in caso contrario, vedrebbero una degenerazione molto rapida dell'efficienza elettrica una volta superati i $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

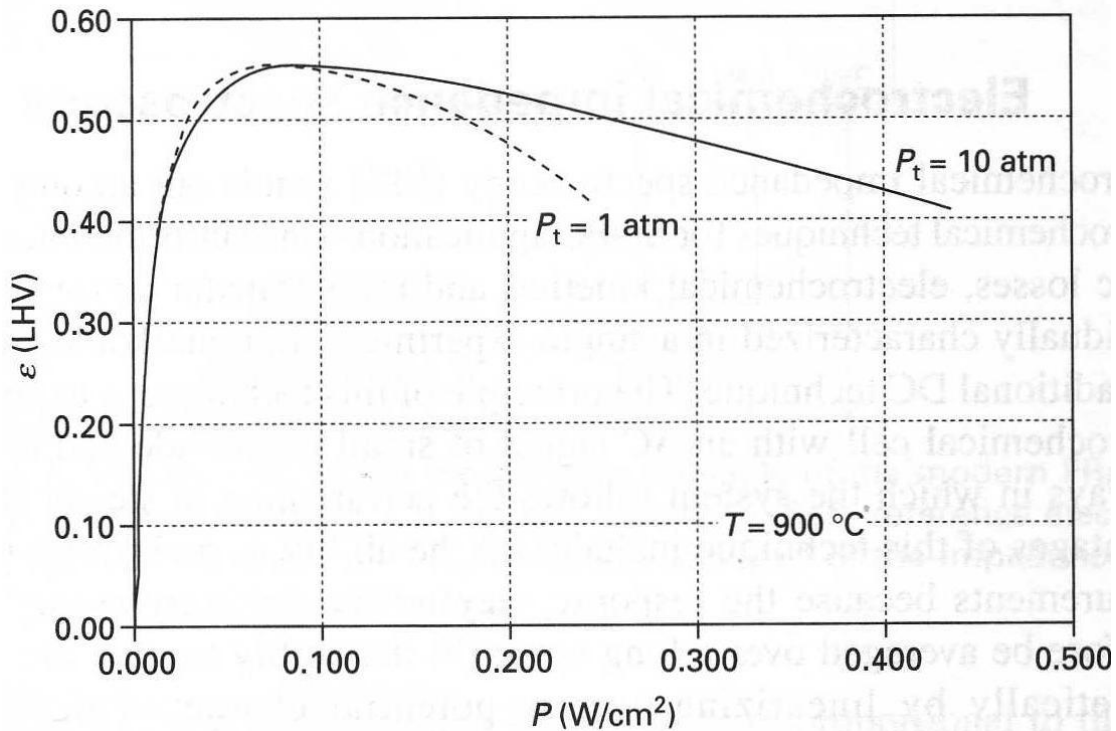


Figura 20 Efficienza in funzione della corrente di carico [Font: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Salendo con la densità di potenza, infatti, un sistema alla pressione di 10 atmosfere è notevolmente avvantaggiato, sempre in termini di rendimento. Questa è quindi la strada da seguire per lo sviluppo di SOFC ad alta potenza.

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

4. ANODO

La funzione principale dell'anodo di un SOFC è quella di promuovere l'ossidazione elettrochimica dei combustibili. Quando il combustibile è costituito da un idrocarburo, come il metano, l'anodo può assumere compiti addizionali, come il reforming interno o l'ossidazione parziale del combustibile. La predisposizione o meno dell'anodo a queste reazioni non dipende soltanto dallo stato della superficie a contatto con il combustibile ma anche dalla microstruttura, dalla morfologia e dalle proprietà di trasporto dell'intero volume dell'elettrodo. La sfida più critica nella progettazione di un anodo (o catodo) è trovare un punto di equilibrio tra il trasferimento di carica e di massa lungo le superfici attive e attraverso i volumi di elettrodi ed elettrolita. Ma non è finita qui, alcune SOFC sono progettate "ad anodo portante", e in tal caso questo svolge anche un'azione di sostegno dell'intera struttura della pila. In questo caso va curata particolarmente l'integrità meccanica dell'anodo anche a seguito delle reazioni chimiche che deve sostenere, per evitare un cedimento dell'intera struttura.

[Ref: www.wikipedia.org/wiki/solid_oxide_fuel_cells]

4.1 REQUISITI

I requisiti minimi per un buon elettrodo anodico sono:

- Buona stabilità chimica e termica durante la fabbricazione e il funzionamento
- Alta conduttività elettronica in condizioni di lavoro
- Ottima attività catalitica durante la reazione di ossidazione del combustibile
- Coefficiente di espansione termica adeguato in modo da non interferire meccanicamente con le altre parti del dispositivo
- Resistenza meccanica e flessibilità sufficienti
- Facilità di fabbricazione a partire da microstrutture desiderate
- Basso costo

Altre proprietà desiderabili sono la tolleranza al deposito di carbonio e all'avvelenamento da zolfo, caratteristiche vitali se si vuol avere la possibilità di utilizzare qualsiasi tipo di combustibile indistintamente. Detto ciò, i parametri ottimali per l'anodo comprendono un ampio range di valori, a seconda della geometria degli elettrodi e del design della pila. Solo a titolo di esempio, si utilizzano anodi con conduttività elettronica variabile tra 0,1 e 1000 S/cm.

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

4.2 MATERIALI

Lo studio riguardo i materiali da utilizzare per l'anodo è iniziato fin da subito, con la scoperta del funzionamento delle pile a combustibile: i primi materiali utilizzati in tal senso furono grafite, platino, acciaio, cobalto e nichel. Il nichel in particolare, rappresentava una soluzione vantaggiosa per il basso costo, la buona stabilità chimica ma soprattutto per l'eccellente attività di catalizzatore per la reazione di ossidazione.

Tuttavia il nichel puro presenta dei problemi per quanto concerne l'espansione termica: per risolvere tale inconveniente è stato introdotto un anodo in nichel miscelato con un materiale ceramico (YSZ, ittrio stabilizzato con zirconia), a formare un cosiddetto "cermet", che indica la coesistenza di elementi metallici ed elementi ceramici. Questo materiale ben presto si dimostrò adatto a soddisfare i requisiti minimi necessari per il buon funzionamento di un anodo e ancora oggi è largamente utilizzato.

E' un anodo poroso, che manifesta buona conduttività elettronica e ottimo potere catalitico grazie alla sua parte metallica e un coefficiente di espansione termica moderato rispetto a quello del nichel puro; inoltre offre un cammino più semplice agli ioni di ossigeno, aumentando così la zona attiva a disposizione per l'ossidazione del combustibile.

Tuttavia il beneficio principale dato dalla parte ceramica dell'anodo è la mancanza di ossidazione del nichel stesso, il che provocherebbe un degrado della prestazioni del dispositivo, oltre ad un più rapido deterioramento. Ad oggi la tecnologia Ni-YSZ è largamente usata per le SOFC, sebbene siano stati sviluppati altri materiali con caratteristiche soddisfacenti.

Fermo restando il nichel, individuato come elemento migliore al momento per la miscela anodica, si usa usare come parte ceramica lo stesso materiale che poi andrà a formare il corrispondente elettrolita, come ad esempio cerio drogato o LSGM (lantanio, stronzio, gallio e magnesio).

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

4.3 CONDUTTIVITA' ELETTRICA

La conduttività elettrica di un anodo in cermet Ni-YSZ dipende:

- Dalla sua composizione chimica (rapporto di volume tra nichel e YSZ)
- Dalla struttura microscopica del materiale (dimensione delle particelle e distribuzione delle polveri di nichel e di YSZ)
- Dalla sinterizzazione (processo termico necessario per compattare le polveri) e dalle condizioni di riduzione (temperatura e atmosfera)

4.3.1 INFLUENZA DELLA COMPOSIZIONE DELL'ANODO

La conduttività elettrica del nichel è più di 5 ordini di grandezza superiore a quello dell'YSZ, nelle condizioni di funzionamento della pila; ne consegue che la conduttività di un'anodo poroso composto da una miscela di questi due materiali conduce elettroni più o meno bene, a seconda della concentrazione rispettivamente di nichel e YSZ.

Il range è piuttosto ampio, solitamente varia da circa 0,1 S/cm a circa 10^3 S/cm.

La figura 21 mostra alcune misure della conduttività elettrica anodica in funzione della percentuale di volume di nichel rispetto al volume totale dell'elettrodo.

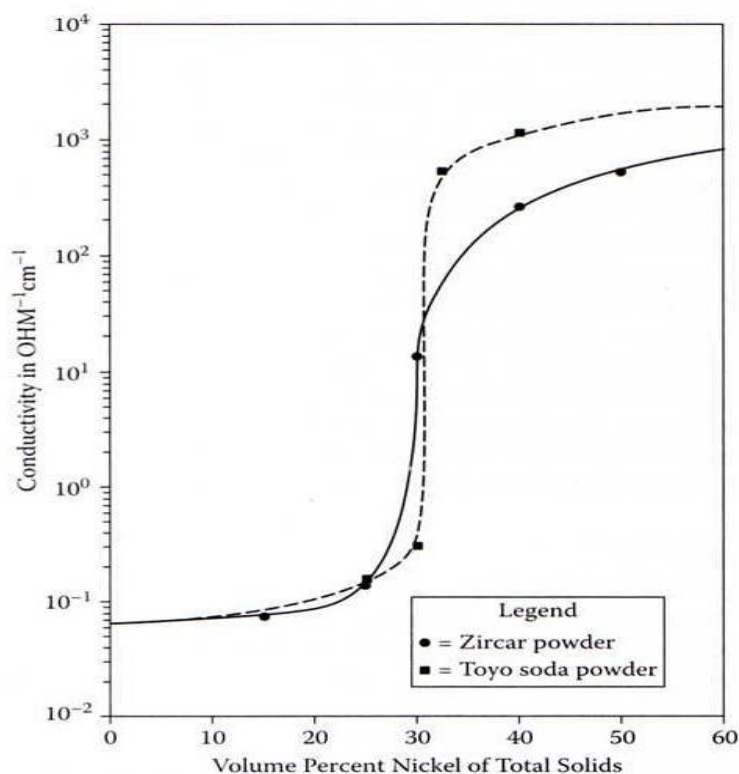


Figura 21 Conduttività elettronica dell’anodo in funzione della concentrazione di Nichel [Font: “Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance” J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

Le due linee rappresentano due elettrodi diversi, la cui parte metallica è stata fabbricata a partire da ossido di nichel (NiO, dimensione delle particelle 0,25µm) per entrambi, mentre per la parte ceramica sono state utilizzate due polveri di YSZ diverse: polvere di zirconia per la linea continua e polvere di soda per la linea tratteggiata.

Evidente l’andamento fortemente non lineare della curva che, anzi presenta un tratto a derivata molto grande, rispetto ai tratti a derivata nulla, quando il volume di nichel nell’anodo è inferiore al 10% o superiore al 60%. Da ciò si capisce l’importanza della scelta di una precisa composizione chimica: se infatti variare un composto dal 50 al 60% di volume di nichel porta una variazione di poche decine di S/cm, variarlo dal 25 al 35% sempre in volume di nichel, porta la conduttività elettrica da poco meno di 0,1 S/cm a più di 10² S/cm.

4.3.2 EFFETTO DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE DI NiO E DI YSZ

La porosità di un materiale è un parametro importante nello studio della conduttività elettrica ed è legato a doppio filo con la sua morfologia; la dimensione e la forma delle particelle che lo compongono influenzano le reazioni chimiche che devono avvenire in questa zona della SOFC: più è alta la porosità, più è facilitato l’accesso delle molecole di combustibile e degli elettroni all’interfaccia elettrolitica e viceversa. L’equazione di Bruggeman, permette di calcolare la conduttività elettrica σ_b di un materiale a partire dalla sua conduttività effettiva σ_e , e dalla sua porosità f_p :

$$\sigma_e = \sigma_b (1 - f_p)^{3/2} \quad [4.3.2.1]$$

Come detto, la porosità cala man mano che si riduce la dimensione delle polveri di NiO, mentre dall'equazione di Bruggeman si evince che la conduttività effettiva aumenta man mano che la porosità diminuisce. Il grafico di Figura 22 ben evidenzia questa relazione.

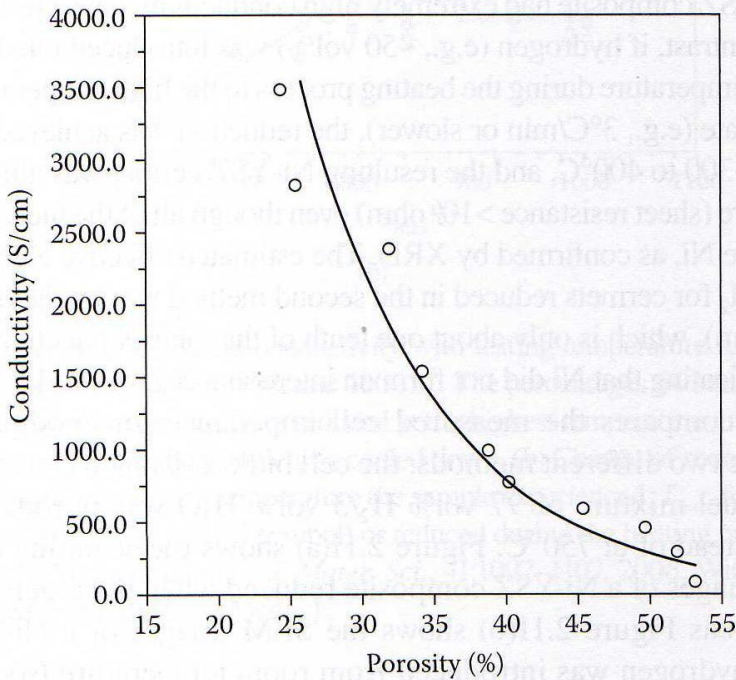


Figura 22 Conduttività elettronica in funzione della porosità dell'anodo. [Font: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

4.3.3 EFFETTO DELLA TEMPERATURA

Un fattore che influenza pesantemente la conduttività elettrica dell'anodo è pure la temperatura di funzionamento della SOFC. Il grafico di figura 23 mostra l'andamento grossomodo lineare della conduttività in funzione della temperatura; nelle SOFC si lavora dagli 800 ai 1000°C, il che significa trovarsi a contatto con un anodo avente σ compresa tra 3000 e 6000 S/cm.

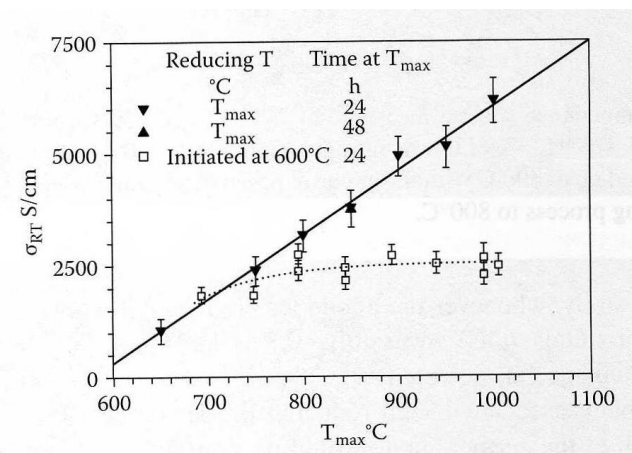


Figura 23 Andamento lineare della conduttività elettrica in funzione della temperatura di funzionamento [Font: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

Apparentemente, quindi, sarebbe vantaggioso lavorare ad alta temperatura per ostacolare nel minor modo possibile il flusso degli elettroni e ridurre quindi le perdite che vanno a penalizzare l'efficienza dello stack, mentre come si è visto in precedenza, il beneficio in termini di densità di potenza e di efficienza si ottiene in realtà lavorando a temperature più basse. Lo sviluppo attuale delle SOFC tende quindi a sacrificare la conduttività elettrica a favore del tentativo di ottimizzare altri parametri.

[Ref.: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

4.4 PERFORMANCE ELETTROCHIMICHE

Uno dei requisiti fondamentali per un anodo ad alte prestazioni è quella di possedere un alta attività catalitica verso l'ossidazione del combustibile. Ciò si traduce in una bassa polarizzazione dell'anodo o meglio una bassa resistenza dell'elettrodo. Diversi sono i fattori che influenzano questi parametri:

4.4.1 INFLUENZA DELLA COMPOSIZIONE DELL'ANODO

Non è ancora chiaro quale sia il rapporto volumetrico ideale tra nichel e YSZ al fine di ridurre al minimo resistenza elettrica e polarizzazione dell'anodo. Alcuni studi, infatti, portano a pensare che la resistenza scende man mano che aumenta la concentrazione della parte metallica del cermet, mentre altri hanno ottenuto risultati diversi, con un minimo di resistenza raggiunto quando il rapporto volumetrico percentuale tra le due fasi è intorno a 40/60. In ogni caso, come spesso succede, spostare il rapporto in un senso o dell'altro porta a benefici e ai corrispondenti svantaggi: ovvero, aumentare la concentrazione di nichel nell'anodo porta ad una riduzione della resistenza elettrica, mentre aumentare la quota di YSZ riduce le perdite dovute alla polarizzazione. L'obiettivo del progettista è quindi, ancora una volta, quello di trovare il giusto equilibrio per massimizzare le prestazioni. Il grafico di figura 24 mostra l'andamento della polarizzazione e della resistenza anodica del catodo. Si noti che il minimo della curva della polarizzazione si ha per una concentrazione metallica in volume pari al 40% e questo è all'incirca il punto di equilibrio per un funzionamento ideale.

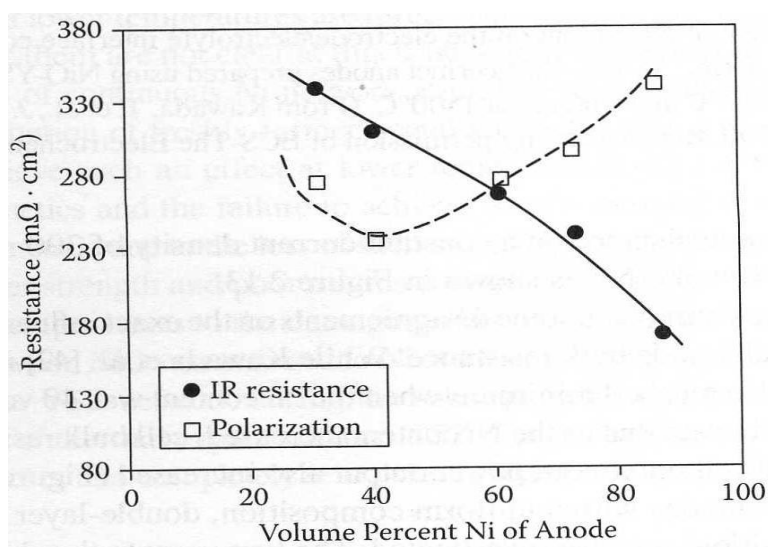


Figura 24 Resistenza elettrica in funzione della percentuale di Nichel nell'anodo [Font: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

4.4.2 INFLUENZA DELLA DIMENSIONE DELLE PARTICELLE

La diminuzione della dimensione delle particelle del cermet sembra offrire diversi benefici in termini di performance elettrochimiche:

- La sovratensione sull'anodo cala, riducendo le perdite e diventa più stabile
- Diminuzione contemporanea sia della resistenza ohmica che della resistenza di polarizzazione dell'anodo

4.4.3 INFLUENZA DELLA TEMPERATURA DI SINTERIZZAZIONE

L'influenza della temperatura di sinterizzazione dell'anodo sulle sue performance è molto chiara: il suo aumento porta ad un miglioramento delle prestazioni anodiche grazie alla diminuzione sia della resistenza elettrica dell'elettrodo stesso che della resistenza di contatto con le altre parti del dispositivo. L'aumento delle prestazioni è pressoché costante, tranne per temperature tra 1400 e 1500°C, range nel quale sorprendentemente si verifica un miglioramento leggero se non addirittura un piccolo degrado delle performance dell'anodo.

Di fatto l'alta temperatura di sinterizzazione non ha effetto rilevante sulla conduttività della parte metallica dell'anodo; è indispensabile però per saldare bene nichel a YSZ. È quindi presto spiegato perché l'aumento della temperatura di sinterizzazione porta ad un aumento della conduttività elettrica: le particelle di materiali diversi aderiscono meglio creando un percorso più semplice per gli elettroni che si spostano lungo l'anodo.

4.4.4 INFLUENZA DI TENSIONE E CORRENTE

Gli studi indicano che la resistenza elettrica dell'anodo cala drasticamente man mano che la corrente che lo attraversa cresce. Sperimentalmente è stato trovato che per due prove con correnti pari a 0,95 e 567mA la resistenza elettrica calcolata è pari, rispettivamente a 2,4, 0,1 Ω. Allo stesso modo si può studiare il comportamento ohmico dell'anodo in funzione della tensione che gli viene imposta; il risultato è che la resistenza elettrica cala significativamente al crescere della tensione che su di esso è imposta.

[Ref. "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

4.5 ANODI ALTERNATIVI

Oltre ai tradizionali anodi in cermet nichel-YSZ, molti altri materiali sono stati studiati per essere potenzialmente applicati come anodi per le SOFC. L'obiettivo principale delle ricerche è il superamento dei limiti causati dal diretto contatto tra l'anodo e il combustibile.

È già stato detto in precedenza che un grande vantaggio è offerto dalla possibilità di intercambiare il combustibile senza creare problemi allo stack. In questo caso, l'anodo deve avere caratteristiche tali da resistere all'avvelenamento da zolfo e da carbonio e allo stesso tempo deve garantire il reforming e l'elettro-ossidazione del combustibile.

Questo è infatti uno dei principali problemi che attualmente ostacolano la commercializzazione delle pile a combustibile. Recentemente si sono studiati anodi costituiti di materiali che tollerano il carbonio, lo zolfo e che garantiscono pure una certa stabilità alla reazione di ossido riduzione che ospitano. L'idea di fondo è raggiungere uno sviluppo tecnologico tale per cui non siano indispensabili il reforming e la desolfurazione del

combustibile che significherebbe semplificare enormemente il sistema e soprattutto ridurre i costi. I vari gruppi di ricerca hanno vagliato una grossa quantità di materiali con le caratteristiche adatte e una semplice enumerazione delle relative formule chimiche sarebbe pressoché inutile; focalizziamo invece l'attenzione sulle caratteristiche microscopiche e macroscopiche che essi devono avere per rispettare i requisiti richiesti.

4.5.1 ANODI TOLLERANTI IL CARBONIO

Uno dei problemi principali che si incontrano nelle SOFC è dato dal Carbonio che dopo l'ossidazione del combustibile si deposita sull'anodo. Questo fenomeno disattiva alcune superfici anodiche e degrada quindi drammaticamente le prestazioni dell'intero dispositivo.

Un metodo per risolvere il problema potrebbe essere aumentare la quantità di vapore acqueo nel reforming oppure di agente ossidante per rigenerare il materiale dell'anodo ma questo porterebbe ad un aumento insostenibile dei costi. Difficilmente realizzabile, quindi, una situazione in cui gli atomi di Carbonio non sono presenti nell'atmosfera anodica, è necessario portare lo sviluppo tecnologico nella direzione di materiali che non presentino un deterioramento delle prestazioni in presenza di Carbonio.

4.5.2 ANODI TOLLERANTI LO ZOLFO

Per quanto riguarda lo zolfo, il discorso cambia radicalmente: ovvero esistono già metodi all'avanguardia per la separazione dello zolfo in modo da mandare all'ingresso dell'anodo un combustibile quanto più pulito possibile.

Questo processo è però dispendioso e va ad abbassare il rendimento totale del sistema. Si cerca quindi la soluzione per poter far lavorare la SOFC anche con un combustibile "sporco", evitando però che alla lunga questo diventi uno svantaggio anziché un beneficio. L'avvelenamento da zolfo, infatti, si manifesta all'anodo come un aumento della resistenza elettrica e pertanto come un aumento di perdite.

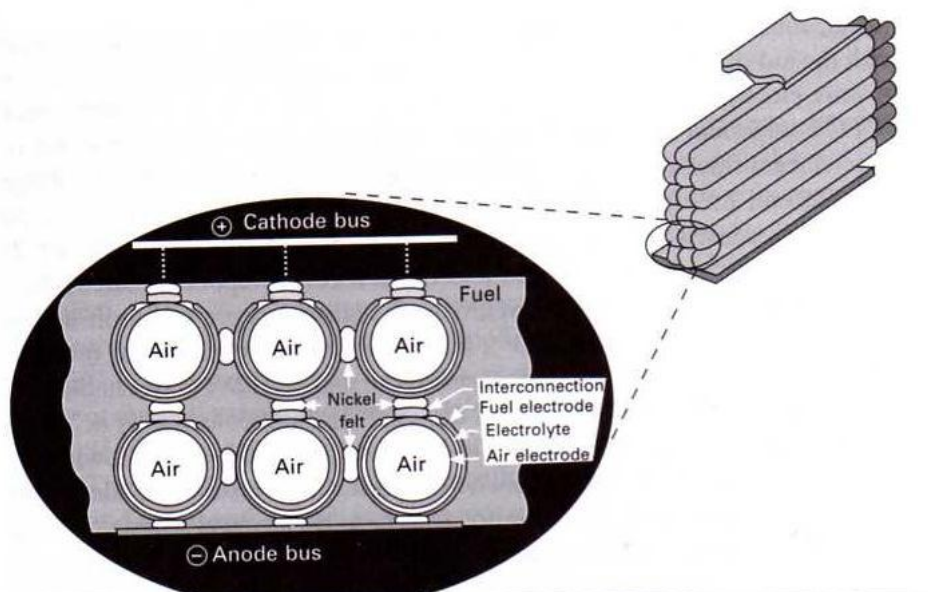


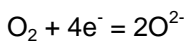
Figura 25 SOFC stack tubolare con design anodo supportante, interconnessione "cella a cella" [Font: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

5. CATODO

Il catodo, detto elettrodo gassoso vista la sua interazione con l'aria, è il componente della SOFC che ha il compito di trasferire gli elettroni dal circuito esterno verso le molecole di ossigeno assorbite, riducendo l'O₂ nel corrispondente ione negativo O²⁻ e successivamente di trasferire gli ioni generati all'elettrolita che a sua volta li trasporterà verso l'anodo.

Il materiale catalizzatore comunemente usato per rompere il doppio legame che unisce due atomi di Ossigeno è il Platino. I metalli nobili sono però eccessivamente costosi e pertanto si è scelto di fare a meno delle loro proprietà, a favore di un minor costo del dispositivo, ripiegando su altri materiali (generalmente ossidi) che garantiscano comunque una sufficiente stabilità in aria alla temperatura operativa e che contemporaneamente siano in grado di catalizzare la reazione di riduzione dell'Ossigeno.

Il primo stadio della reazione di ossido riduzione è l'assorbimento delle molecole di O₂ da parte degli atomi di metallo. Successivamente, si verifica la seguente reazione:



Si nota subito che perché la riduzione dell'ossigeno avvenga, devono essere disponibili elettroni liberi, forniti dal catodo, che li raccoglie dal circuito esterno. [Ref: "Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations" K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press]

Solitamente per il catodo si usa una perovskite metallica: LaSrMnO₃ (LSM), in cui i componenti principali sono Lantanio e Manganese, mentre lo Stronzio (o il Calcio), è un elemento drogante inserito per migliorare la conduttività elettrica dell'elettrodo e ridurre quindi le perdite dovute alle cadute di tensione sul catodo. In realtà lo Stronzio non è un drogante dell'intero materiale ma soltanto del Lantanio, solitamente infatti si usa esprimere la formula del materiale così: La_{1-x}Sr_xMnO₃. La concentrazione del drogante solitamente si aggira intorno al valore x=0.2.

Sperimentalmente si è visto che al crescere di x, cresce anche la conduttività elettronica, fino al valore massimo che si raggiunge circa per x=0,5. Il picco della conduttività, a questa concentrazione, può oscillare tra i 200 e i 485 S/cm, se la temperatura di lavoro si attesta sui 1000°C.

È bene utilizzare un materiale che non sia un ottimo conduttore ionico, al fine di non disperdere cariche positive utili nel circuito esterno e, al contrario, incanalarle nell'elettrolita. Tuttavia l'attività catalitica dell'LSM sotto gli 800°C per l'ossidazione riduce degenere vistosamente, rendendo necessaria la sostituzione con altri materiali nell'ottica di scendere con le temperature di funzionamento: un approccio alternativo potrebbe essere l'utilizzo di materiali MIEC (mixed ionic/electronic conductor), che in aria alla temperatura di funzionamento, mantengono ottime capacità catalitiche per quanto riguarda la riduzione dell'Ossigeno.

Questi materiali MIEC devono avere alcune specifiche particolari, superflue per i cattivi conduttori ionici:

- Capacità di far avvenire l'ossidazione sulla propria superficie con velocità sostenuta
- Una conduttività elettronica molto superiore alla conduttività ionica
- Una velocità di trasporto degli ioni di Ossigeno verso l'elettrolita maggiore della velocità di formazione di tali ioni tramite la riduzione dell'Ossigeno

Oltre a ciò, è anche richiesta la stabilità chimica e meccanica, oltre alla compatibilità con gli altri elementi della struttura, ma questa caratteristica, ovviamente, non riguarda soltanto i MIEC ma qualsiasi dispositivo di qualsiasi sistema.

I materiali MIEC più studiati sono i perovskiti, la cui formula chimica è AMO_3 , dove A e M sono due elementi rispettivamente con un grande e piccolo raggio atomico. In questi ossidi, la conduzione degli ioni di Ossigeno avviene a causa delle lacune di atomi di Ossigeno presenti intrinsecamente nel materiale.

Decisamente interessanti sono le performance di elettrodi catodici contenenti Cobalto: particolarmente quelli contenenti $Co_{0.8}Ni_{0.2}$ e $Co_{0.8}Fe_{0.2}$. Il vantaggio di questi materiale sta nel fatto di possedere una minima parte metallica, e causa quindi minime sovratensioni sul catodo, a fronte però di un effetto catalitico più basso rispetto ai materiali metallici.

Ad oggi, la maggior parte delle SOFC ha il catodo in LSM se l'elettrolita è di YSZ, mentre è in LSCF se l'elettrolita è in Cerio drogato.

L'LSM mostra un'alta stabilità termica e una forte compatibilità, appunto, con l'YSZ alle condizioni operative e, più importante, tra tutti i materiali utilizzabili come catodo, ha le prestazioni migliori nel lungo periodo. L'attività catalitica dell'LSM può essere migliorata lavorando sulla sua microstruttura, oppure impregnandolo con materiali cataliticamente attivi o con nano particelle di MIEC, per stabilizzarne la struttura porosa.

LSCF sono materiali usciti alla ribalta quando si è iniziato a lavorare vero le cosiddette ITSOFC, ovvero pile a combustibile ad ossido solido con temperatura di lavoro intermedia, sotto gli 800°C.

Tuttavia a lungo termine, la stabilità di questi materiali con il Cerio non è ancora soddisfacente e il meccanismo con cui le prestazioni degradano è ancora in fase di studio.

Se pensiamo poi a SOFC che utilizzano un metallo di interconnessione costituito da Ferro e Cromo, l'avvelenamento e i depositi di Cromo danneggiano seriamente catodi sia in LSM che in LSCF.

Nello sviluppo di nuovi materiali, pertanto, non bisogna tener conto soltanto dei principali fattori, come la conduttività elettrica e ionica, ma anche dell'attività catalitica, della stabilità chimica e strutturale e della tolleranza all'avvelenamento da Cromo.

Il catodo, inoltre rappresenta un componente ambiguo alla sperimentazione: ovvero spesso volte fornisce parametri differenti se viene testato in laboratorio su piccoli sistemi o in un sistema SOFC di grandi dimensioni. Questo perché nel secondo caso i gradienti di temperatura e le correnti di circolazione assumono valori più grandi e spesso mettono maggiormente in crisi il catodo.

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

6. ELETTROLITA

Nelle SOFC, l'elettrolita è uno strato di materiale solido chiuso tra anodo e catodo che ha il compito di trasportare attraverso il proprio reticolo cristallino, ioni di Ossigeno, dando vita ad un vero e proprio flusso ionico attraverso di esso.

Tale movimento è causato dall'attivazione termica che subiscono gli ioni O^{2-} dal processo di riduzione dell'Ossigeno e consiste nello spostamento delle particelle cariche da un reticolo cristallino alla posizione libera immediatamente successiva, proprio come avviene nella corrente elettrica con gli elettroni.

Per permettere questa corrente ionica, il reticolo dell'elettrolita deve contenere dei siti liberi, che gli ioni possono occupare e l'energia necessaria per far migrare ogni ione verso il sito libero successivo (tale energia è piccola, sicuramente inferiore a 1 eV). Questa piccola barriera, a prima vista, potrebbe sembrare difficile da superare per gli ioni d'Ossigeno, che compongono per gran parte il reticolo e hanno un raggio ionico pari a 0.14nm.

Intuitivamente ci si aspetterebbe che gli ioni metallici, molto più piccoli, abbiano una mobilità ben maggiore nel materiale elettrolita e quindi la facciano da padrone per quanto riguarda la conduzione della corrente. In realtà, in alcune strutture cristalline, le lacune di ioni di Ossigeno sono predominanti perciò questi ultimi si muovono per effetto di un campo elettrico.

Esempi di queste strutture sono i materiali candidati al ruolo di elettrolita nelle SOFC, ovvero ZrO_2 , CeO_2 , Bi_2O_3 , $LaGaO_3$ e altri materiali perovskiti (di scarso utilizzo).

Ora, questi materiali hanno il requisito minimo per funzionare da elettrolita, ma ciò non basta: devono infatti possedere altre caratteristiche per essere utilizzati all'interno di una SOFC; ovvero:

- Trasporto veloce di ioni
- Conduttività elettronica trascurabile
- Stabilità termodinamica in un ampio range di temperature
- Coefficiente di espansione termica compatibile con quello degli elettrodi e delle altre strutture dello stack
- Interazione trascurabile con i materiali degli elettrodi sia in condizione di funzionamento che durante la costruzione

Questi requisiti limitano l'utilizzo di tre composti nel ruolo di elettrolita: i fluoriti di Cerio e di Zirconia e il perovskite a base di Lantanio e Gallio.

L'elettrolita a base di Zirconia è il favorito quando si tratta di lavorare a temperature superiori agli 800°C.

Il componente a base di Cerio, invece, è interessante per quanto riguarda gli sviluppi futuri. Tale materiale, infatti, viene sfruttato al meglio se la temperatura di funzionamento è bassa (400-600°C).

Per temperature intermedie (600-800°C) si stanno studiando soluzioni particolari con l'utilizzo di tre strati di elettrolita, i due esterni in Zirconia e quello interno in Cerio, per sfruttare gli aspetti positivi di entrambi i materiali.

IL Cerio, diversamente dalla Zirconia, non ha una grossa capacità di conduzione ionica. Pertanto una parte degli ioni Ce^{4+} deve essere sostituita da un altro catione con uno stato minore di valenza, come l'Ittrio, Gadolinio o Samario (tutti di valenza uguale a 3) e si parla in tal caso di Cerio drogato.

Purtroppo la conduttività elettronica di questo materiale, ad una data temperatura, dipende fortemente dalla concentrazione dei cationi droganti; questo succede perché sostituendo cariche tetra positive con altrettante cariche tri positive, si è compromessa la neutralità del materiale. Bisogna quindi aggiungere delle lacune al materiale che di fatto fungono da carica positiva aggiuntiva e ripristinano la neutralità del Cerio drogato.

Se μ è la mobilità delle lacune, allora l'equazione che descrive la conduttività ionica è la seguente:

$$\sigma = en\mu \quad [6.1]$$

dove e è la carica e n è il numero di lacune lasciate libere per il passaggio degli ioni di Ossigeno.

Aumentando la concentrazione del drogante, si introducono più lacune nel reticolo e quindi la conduttività cresce; viceversa il passaggio degli ioni è tanto più ostacolato quanto meno drogato è l'elettrolita e quindi quante meno lacune disponibili per il loro trasporto ci sono.

Sfortunatamente questa relazione è valida solo per basse concentrazioni del drogante: come ci si aspetta, aumentando il drogaggio, la conduttività ionica tende ad un asintoto finito oltre il quale non si può sollecitare il materiale.

Un'intuizione troppo affrettata potrebbe condurre alla conclusione che il massimo nella funzione della conduttività ionica si ha quando metà del reticolo dell'Ossigeno è composto da lacune ma ciò non è proprio vero. A parità di temperatura, la conduttività aumenta man mano che aumenta il livello di sostituzione dei cationi ma il massimo si raggiunge ad una quota relativamente bassa di drogatura perché bisogna tener conto dell'interazione che si crea tra i cationi sostitutivi e le lacune libere.

Il massimo della funzione conduttività non dipende solo dalla concentrazione del drogante ma anche dal raggio delle particelle inserite, perciò si usa scegliere il drogante anche in base alla dimensione delle sue particelle, oltre che al numero di cariche positive contenute. In particolare la conduttività massima si ottiene drogando il materiale con particelle della stessa dimensione di quelle del materiale ospitante.

Oggi come oggi, lo "stato dell'arte" è rappresentato dall'YSZ, Zirconia stabilizzata con Ittrio, come materiale principe per la produzione di elettroliti per pile a combustibile ad ossido solido, grazie alla forte stabilità chimica sia in atmosfera riducente che ossidante, ad una bassa conduttività elettronica e ad un'alta resistenza alle sollecitazioni meccaniche. La conduttività offerta agli ioni di Ossigeno dall'YSZ è sufficientemente alta per operare a temperature anche maggiori agli 800°C.

In prospettiva futura, però, si conta di abbassare la temperatura di funzionamento; nonostante ciò, l'YSZ può essere fabbricata in films sottili per ridurre la resistenza e rappresenta anche in questo caso un ottimo candidato per gli sviluppi futuri. Per esempio, per lavorare intorno ai 700°C, l'YSZ dovrebbe essere fabbricato con uno spessore inferiore ai 15 μ m, per avere una resistenza elettrica non superiore a 0.15 Ω cm². Teoricamente si potrebbe assottigliare lo spessore anche fino a 2 μ m e portare la temperatura di funzionamento a 600°C, ma questo vorrebbe dire mettere a dura prova la durata nel tempo dell'elettrolita.

Nonostante le buone prospettive per la Zirconia stabilizzata con Ittrio, sono tuttora al vaglio dei ricercatori la Zirconia stabilizzata con Scandio e la perovskite composta di Lantanio e Gallio. Questi ultimi esibiscono una conduttività ionica molto maggiore dell'YSZ a basse temperature e rappresentano probabilmente il futuro della ricerca. Addirittura usando Cerio drogato con Gadolinio si prospettano temperature di funzionamento

intorno ai 500°C, ma ad oggi questa soluzione rappresenta ancora la fantascienza. [Ref: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

7. SUBSTRATO DI INTERCONNESSIONE

Come abbiamo visto, la tensione e la corrente della pila elementare raggiungono valori relativamente bassi, se li paragoniamo a quelli necessari ai normali utilizzatori per funzionare.

Pertanto uno stack consiste in un grande numero di pile elementari connesse in serie, per sommare le singole tensioni nella tensione totale dello stack, e connesse in parallelo, per sommare le singole correnti di ogni serie di stack. Ecco, la connessione tra le singole pile elementari non è assolutamente una questione banale: l'identificazione e lo sviluppo di un materiale adatto a svolgere questo compito è, infatti, al momento la sfida più difficile.

Oltre a collegare tra loro le pile, infatti, il substrato di connessione ha il compito di trasportare la corrente elettrica dalla pila elettrochimica al circuito esterno, quindi un requisito indispensabile è un'ottima conduttività elettrica, così da ostacolare nel minor modo possibile gli elettroni e quindi ridurre le perdite.

Inoltre, il substrato interconnettivo deve essere chimicamente e meccanicamente stabile alle alte temperature di funzionamento per un lungo periodo di tempo (ci si rende subito conto che materiali conduttori come l'alluminio sono inutilizzabili a causa della bassa temperatura di fusione, addirittura più bassa della temperatura operativa della pila). La stabilità chimica, in particolare, è messa a dura prova dal fatto che l'interconnessione opera sia in atmosfera ossidativa che in atmosfera riduttiva; è quindi indispensabile che riesca a mantenere inalterate le sue funzioni anche in queste condizioni.

Ovviamente anche il substrato di interconnessione, come gli altri componenti del dispositivo, non deve avere un alto coefficiente di temperatura: essendo infatti a contatto con gli elettrodi della pila, bisogna limitare l'effetto di espansione termica per non danneggiare proprio il resto della struttura.

Notevole importanza ha anche il valore di resistenza che si calcola ai contatti elettrici tra gli elettrodi e il substrato di interconnessione: i vari cicli termici, infatti, mettono a dura prova proprio le giunzioni del circuito che pertanto devono dimostrarsi adeguate alle sollecitazioni che ricevono.

Per quanto riguarda il tipo di materiale da utilizzare, si distinguono le ceramiche dai metalli, le cui caratteristiche principali verranno di seguito analizzate.

7.1 MATERIALI CERAMICI

7.1.1 VOLATILIZZAZIONE

Un altro problema per la stabilità del substrato interconnettivo è la volatilizzazione del materiale durante il funzionamento. La maggior parte dei materiali utilizzati per questa struttura contengono Cromo, che in particolari condizioni può ossidarsi in Cr^{6+} . I composti ossidi che si vengono a formare, CrO_3 e $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, diffondono nelle zone attive della pila. In particolare quando si trovano in prossimità del catodo vengono ridotti; il Cr_2O_3 così formato si va a depositare sulla superficie catodica e degrada le prestazioni della pila. Questo fenomeno è particolarmente rilevante quando il substrato di interconnessione è di materiale metallico.

7.1.2 ESPANSIONE

Portare il substrato di interconnessione dalla temperatura ambiente a quella di funzionamento e viceversa, può creare degli stress termici non indifferenti; è pertanto utile che il suo coefficiente di temperatura sia prossimo a quello degli altri componenti della SOFC.

Dopando il Lantanio con Calcio o Stronzio, si alza il suo coefficiente di temperatura e, se la concentrazione del drogante è idonea, si riesce ad avvicinare lo stesso valore posseduto dall'YSZ. Tra i due drogaggi c'è una certa differenza: la concentrazione di Stronzio necessaria per raggiungere il parametro desiderato è minore di quella del Calcio. Un altro elemento, anche se di scarso utilizzo, atto ad fungere da drogante può essere il Nichel.

7.1.3 RESISTENZA ALLE ALTE TEMPERATURE

Come detto, il substrato di interconnessione deve resistere alle alte temperature: gli stress associati non possono essere eliminati completamente, pertanto le proprietà meccaniche del materiale utilizzato influenzano da vicino la durata nel tempo del componente. Comparando la resistenza alle alte temperature del Lantanio cromato, drogato con diversi elementi, si giunge alla conclusione che i tre migliori elementi droganti sono, in ordine, Magnesio, Stronzio e Calcio. Purtroppo però, la migliore resistenza alle sollecitazioni termiche si paga in termini di conduttività elettrica, che scende drasticamente. Dopotutto, la solidità meccanica è una condizione imprescindibile, sia per motivi di sicurezza che per il vero e proprio funzionamento della SOFC; mentre le perdite elettriche risultanti abbassando il rendimento, alzano semplicemente il costo del kWh. Alle alte temperature (900-1000°C), sembrano al momento insuperabili le prestazioni del Cromo drogato con un materiale perovskite, considerando l'eccellente stabilità riscontrata e alla conduttività comunque soddisfacente.

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

7.2 MATERIALI METALLICI

Considerando i requisiti necessari per i materiali del substrato interconnettivo, candidati metallici papabili sono Nichel, Ferro e Cromo. Ideale sarebbe l'utilizzo di metalli preziosi che però sono troppo costosi per questa applicazione. Dato il suo costo ridotto, se comparato con quello degli altri metalli preziosi, potrebbe essere interessante l'uso dell'argento, anche se possiede troppe caratteristiche negative come il basso punto di fusione (960°C) e l'alta volatilità. I materiali metallici iniziano a diventare preponderanti quando si parla di temperature relativamente basse: gli acciai inossidabili ferritici (FFS), hanno prestazioni ineguagliabili se si lavora tra 650 e 800°C, grazie all'alta resistenza all'ossidazione che mostrano a queste temperature. Attualmente però anche questi materiali non soddisfano tutti i requisiti necessari e c'è ancora molto da studiare prima di ottenere leghe metalliche economicamente convenienti; gli attuali acciai inossidabili ferritici, infatti, presentano ancora una forte volatilità delle particelle di Cromo e in più una debole stabilità nel funzionamento alle temperature oggi richieste.

La direzione presa per gli sviluppi tecnologici futuri porta verso materiali metallici liberi dal Cromo, come il Mn_3O_4 o il Co_3O_4 .

[Ref: "Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance" J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press]

8. PROSPETTIVE

A questo punto, è chiaro il livello di sviluppo della tecnologia SOFC. Oggi, la produzione di energia elettrica è saldamente radicata all'utilizzo di combustibili fossili, come carbone, petrolio e gas naturale; se i livelli di rendimento di tali centrali è decisamente elevato (circa il 45% per gli impianti a carbone, circa il 60% per gli impianti a gas a ciclo combinato), se relazionato alle cosiddette "fonti alternative", che comprendono l'energia nucleare e le fonti rinnovabili. [Ref: Dispensa "Generazione di energia elettrica da fonti fossili" G.Zollino]

Queste ultime comprendono l'energia:

- Eolica;
- Idroelettrica;
- Solare (termica e fotovoltaica);
- Geotermica;
- Da biomasse.

Le fonti alternative hanno visto uno sviluppo iniziale ridotto, vista la convenienza delle centrali a combustibili fossili, ma stanno assumendo grande importanza negli ultimi anni, visti i limiti di inquinamento imposti a livello mondiale.

Obiettivo di questa trattazione non è tanto una semplice elencazione dei pregi e difetti delle varie tecnologie, ma un confronto critico tra ognuna di esse e la pila a combustibile ad ossido solido, così da convincere il lettore di quanto sia conveniente investire nello sviluppo delle SOFC.

Queste ultime, non essendo ancora stabilmente in commercio, non hanno un costo ben preciso ma si può assumere che oggi, sia compreso tra i 4000 e i 7000€/kW. [Ref: http://www.unife.it/facolta/ing/facolta-e-impres/cogenerazione-distribuita-per-applicazioni-civili-e-residenziali/campanari_polimi.pdf]



Figura 26 Parco eolico [Font: http://2ndgreenrevolution.com/wp-content/uploads/2009/05/wind_power_landscape_vestas.jpg]

8.1 CONFRONTO CON L'ENERGIA EOLICA

L'energia eolica è una delle forme in cui si presenta l'energia della radiazione solare incidente e della radiazione termica emessa dalla superficie terrestre. L'uso dell'energia del vento è tutt'altro che recente: già nel XIX secolo i mulini erano utilizzati soprattutto in Olanda per trasportare l'acqua o per muovere le macine, fino all'avvento delle macchine a vapore, che soppiantarono i mulini a vento grazie al basso costo iniziale del carbone. Negli anni '70, un improvviso aumento dei costi energetici ha riaperto le porte ai mulini a vento, come sistema di conversione dell'energia del vento in energia meccanica prima ed elettrica poi, incentivando le nazioni più "ventose" come quelle del Nord Europa ad aumentare i fondi nella ricerca e sviluppo dell'energia eolica.

Non è un caso che la prima analisi riguardi l'energia del vento: al momento, infatti, se esaminiamo l'inquinamento prodotto e i costi di installazione ed esercizio dei vari impianti, sicuramente il parco eolico è quello che presenta parametri più vantaggiosi. Il boom nell'evoluzione dei mulini inizia nel 1985, con un drastico miglioramento di rendimento, dimensioni e costi; inoltre vennero costruite macchine in grado di fornire più di 3MW di potenza di punta, contro i pochi kW degli anni precedenti.

Oggi il costo specifico di realizzazione di un parco di grossa potenza si colloca tra 1000 e 1200€/kW installato nei Paesi del Nord Europa, mentre in Italia sale a 1500/1600 €/kW, a causa delle caratteristiche delle aree più ventose. Il costo della macchina può ritenersi compreso tra i 2/3 e i 3/4 del costo totale di installazione, in funzione delle caratteristiche orografiche del sito. Il costo annuo di esercizio e manutenzione è, in genere, pari al 3% dell'investimento, e la "disponibilità" delle macchine arriva al 98/99%. [Ref: Dispensa "L'energia eolica", G.Zollino]

Se limitiamo il confronto ai costi di investimento attuali, è evidente che i mulini a vento sovrastano le SOFC; attualmente, nel migliore dei casi, la differenza è di 2400 €/kW, senza contare il costo di esercizio delle pile a combustibile, legato al prezzo dell'idrogeno.

Tuttavia, questo è un approccio superficiale: se infatti esaminiamo nel dettaglio altre caratteristiche dei due sistemi, possiamo trovare diversi aspetti che spostano l'ago della bilancia verso le SOFC:

- L'energia fornita da un parco eolico è intermittente: essi infatti lavorano solo in particolari condizioni meteorologiche: per esempio una turbina Vestas V11 da 3MW, lavora solo se la velocità del vento è compresa tra 4 e 25 m/s. Al contrario, una SOFC lavora fintanto che le viene fornito il combustibile; il flusso di energia, quindi, non è regolato dalla natura ma è controllabile dall'uomo. Un parco eolico, al contrario di uno stack di pile a combustibile, non può quindi alimentare una rete elettrica autonomamente, ma può soltanto integrare reti già esistenti.
- Sulla terraferma, i luoghi più ventosi e quindi più adatti alle installazioni eoliche sono generalmente le cime, i crinali di colline e montagne o le coste. Gli impianti moderni, sebbene siano anche esteticamente apprezzabili, per le loro grandi dimensioni risultano visibili da grande distanza e possono causare un turbamento del paesaggio. Ultimamente, la tendenza è quella di installare impianti off-shore, ovvero lontano dalle coste; grazie alla curvatura terrestre, già ad una distanza di 20 metri dalla costa non sono più visibili le pale dei mulini. Tuttavia questa soluzione comporta un aumento dei costi e delle problematiche causate dall'erosione dei materiali causata dall'atmosfera

salina. Al contrario, un generatore SOFC non crea problemi di inquinamento visivo, in quanto ha dimensioni modeste e non richiede un luogo particolare per il suo corretto funzionamento.

- Il rumore di una turbina eolica, dovuto essenzialmente al vento incidente sulle pale, secondo alcuni studi favorirebbe, nei residenti di abitazioni nelle immediate vicinanze, la cosiddetta "sindrome da pala eolica", un insieme di disturbi a sfondo neurologico. Le autorità preposte al controllo del traffico aereo di alcuni paesi sostengono che gli impianti possono interferire con l'attività dei radar, sia perché l'elevata RCS (Radar Cross Section) delle torri produrrebbe un eco radar difficile da eliminare, sia perché le pale in continua rotazione potrebbero essere assimilate ad oggetti in movimento. Queste ultime problematiche, non sono ancora state verificate con certezza; quel che è risaputo, invece, è che questi disagi non entrano in gioco se si produce energia elettrica con un sistema SOFC.

[Ref: http://it.wikipedia.org/wiki/Energia_eolica]

8.2 CONFRONTO CON L'ENERGIA IDROELETTRICA

L'energia idroelettrica è prodotta trasformando l'energia potenziale gravitazionale posseduta da masse d'acqua in alta quota, in energia cinetica, che a sua volta viene trasformata in energia elettrica grazie ad un alternatore accoppiato con una turbina.

Un impianto di questo tipo di grossa taglia (>10MW), ha costi di investimento compresi tra 1800 e 2500 €/kW, mentre salgono fino a 5000 €/kW per i microimpianti. [Ref: Dispensa "Energia Idroelettrica", G.Zollino] Esaminando i costi, quindi, le SOFC sono ancora una volta svantaggiate, ma possono diventare competitive rispetto agli impianti di piccole dimensioni.

Il grosso vantaggio dell'energia idroelettrica è quello di essere immagazzinabile: le centrali elettriche di generazione e di pompaggio, infatti, riportano in quota l'acqua durante la notte, utilizzando soltanto l'energia prodotta ma non richiesta dagli utilizzatori, cosicché di giorno, quando la richiesta di energia elettrica è maggiore, si può disporre di ulteriori masse d'acqua da cui produrre energia. D'altro canto, questo vantaggio tanto rilevante decade miseramente se analizziamo il funzionamento di una SOFC: è sufficiente regolare il flusso del combustibile per regolare la potenza in uscita e se la richiesta di energia cala si può "spegnere" il generatore semplicemente non alimentandolo.

Il potenziale idroelettrico in Italia è rilevante e, come appena visto, rappresenta una generazione elettrica molto elastica; tuttavia questa tecnologia ha un forte impatto ambientale:

- La realizzazione di una diga per un impianto a bacino determina conseguenze significative sia a monte sia a valle dello sbarramento; a monte, la formazione di un invaso modifica il regime delle acque (da correnti a ferme), allungandone il tempo di ricambio con possibili ricadute sull'ecosistema; a valle, il corso d'acqua potrebbe andare in secca per alcuni periodi, con danni conseguenti alla deposizione, incubazione, crescita e transito dei pesci.
- Le turbine e gli eventuali moltiplicatori di giri creano un forte inquinamento acustico, che comunque può essere quasi annullato all'esterno grazie alle nuove tecnologie costruttive.
- L'impatto visivo di queste centrali è evidente: è necessaria la costruzione di dighe imponenti che deturpano il paesaggio e la loro rottura, in passato, è stata teatro di gravi tragedie.

Se la compattezza e la silenziosità di un sistema SOFC poteva sembrare un aspetto secondario, ora invece risulta chiaro che questo aspetto è essenziale nel confronto tra le varie tecnologie e spiega anche perché le pile a combustibile ad ossidi solidi siano tanto convenienti e attirino gli investimenti pur mostrando dei costi ancora molto alti. [Ref: http://it.wikipedia.org/wiki/Energia_idroelettrica]

8.3 CONFRONTO CON L'ENERGIA SOLARE

L'energia solare, termica o elettrica, è prodotta sfruttando direttamente l'energia irraggiata dal Sole verso la Terra. Quest'ultimo trasmette sulla Terra poco meno di 1400 W/m^2 , che se vengono moltiplicati per la superficie esposta salgono a più di 50 milioni di GW. Questo dato rappresenta una quantità di energia enorme per l'attuale fabbisogno dell'umanità ma ha il difetto di essere poco concentrata, nel senso che è necessario raccogliere energia da aree molto vaste per averne quantità significative.

Il funzionamento dei dispositivi solari, inoltre, è funzione della latitudine con un massimo all'equatore, dove viene irraggiata una quantità maggiore di energia rispetto ai poli. In Italia godiamo di un buon irraggiamento e pertanto è conveniente pure investire in questa tecnologia; tuttavia si trovano facilmente alcuni punti che rendono i pannelli solari e fotovoltaici sconvenienti rispetto alle SOFC:

- I costi di un impianto fotovoltaico va da 3000 a 6000 €/kW, al calare della taglia dell'impianto; tutto sommato non siamo troppo lontani dai costi dei generatori SOFC, anche se le prospettive di abbattimento dei costi dei generatori solari sono allettanti. [Ref: Dispensa "L'energia solare", G.Zollino]
- Come già detto, sono necessari grandi superfici per raccogliere energia solare e, al contrario dei parchi eolici in cui il terreno sottostante può essere utilizzato per la pastorizia o per l'agricoltura, in questo caso si rende inutilizzabile il terreno.
- I pannelli solari/fotovoltaici, raccolgono energia in funzione della radiazione che subiscono. Sono pertanto spenti di notte e non raccolgono il picco di energia nelle giornate invernali o nuvolose. Come i parchi eolici, quindi, non possono alimentare reti autonomamente ma possono soltanto svolgere la funzione di generatori di supporto. Al contrario, le SOFC erogano potenza a nostro piacimento, grazie alla regolazione del combustibile.
- Ultimo dettaglio, l'energia elettrica erogata da un pannello fotovoltaico è soltanto il 15/17% di quella che riceve in ingresso tramite la radiazione solare. L'80% di rendimento raggiunto dalle SOFC è un dato inarrivabile per la giunzioni p-n e rappresenta un ulteriore vantaggio per le nostre pile a combustibile.

[Ref: http://it.wikipedia.org/wiki/Energia_solare]

8.4 CONFRONTO CON L'ENERGIA GEOTERMICA

La Terra emette una discreta quantità di calore, dovuto al decadimento di elementi radioattivi nel sottosuolo. Gli impianti geotermici sfruttano questo calore per far funzionare delle turbine collegate a dei generatori elettrici. Tra tutte le forme di energia rinnovabili, è quella che offre la maggior densità di potenza elettrica in relazione alla superficie occupata. Se ciò non bastasse, si produce energia con costi abbastanza limitati (fino a 2,8 c€/kWh, rendendola una tecnologia abbastanza interessante. Tuttavia ci sono diversi svantaggi che ora analizziamo:

- Il rumore prodotto dalle perforazioni e dai macchinari è tutt'altro che trascurabile, anche se si può adottare un isolamento acustico eliminando il problema.
- Si può eliminare il fenomeno della subsidenza re iniettando nel sottosuolo i liquidi prelevati; questo fenomeno però provoca problemi sismici, con il rischio di terremoti e frane
- Le zone in cui il calore sale in superficie in maniera rilevante sono poche e quindi non è possibile raccogliere una grande quantità di energia.

Senza dubbio, i sistemi SOFC sono competitivi grazie al ridotto impatto ambientale: ogni tecnologia rinnovabile causa basse emissioni di inquinanti, però allo stesso tempo provoca grossi danni all'ambiente, di tipo acustico, visivo o addirittura sismico, come nel caso della geotermia.

[Ref: Dispensa "L'energia geotermica", G.Zollino]

8.5 CONFRONTO CON L'ENERGIA DA BIOMASSE

Le biomasse comprendono qualsiasi sostanza organica prodotta dalla fotosintesi, quindi foreste, colture, residui dell'industria agroalimentare e del legname, oltre alla componente organica della raccolta differenziata dei rifiuti solidi urbani. Da questi composti si ottengono combustibili da bruciare per ottenere energia elettrica. Il discorso riguardo questa tecnologia è breve, in quanto i vantaggi sono pochi e scarsamente rilevanti: la combustione provoca emissioni di anidride carbonica e quindi inquinamento, anche se in misura ridotta rispetto alla combustione di combustibili fossili.

Se ciò non bastasse, i costi e il dispendio energetico che derivano dal trasporto delle biomasse, rende quasi sfavorevole la produzione di energia con questo sistema.

Si capisce subito che questo sistema è molto fragile e le SOFC mostrano una maggior convenienza sia in termini di inquinamento sia di costi.

[Ref: Dispensa "L'energia da biomasse", G.Zollino]

9. CONCLUSIONI

Più di 150 anni sono ormai passati da quando il concetto base del funzionamento di una SOFC fu proposto nel lontano diciannovesimo secolo. Dall'idea iniziale, però, sono stati portati avanti numerosi studi per far sì che dalla scoperta di un fenomeno chimico si potesse passare alla produzione di energia elettrica nella maniera più semplice possibile, con un'efficienza conveniente e soprattutto, con costi ridotti. Infatti, una fonte di energia, anche se pulita, come le SOFC, finchè non raggiungeranno un costo di produzione del kWh confrontabile, se non inferiore, con quello fornito dai generatori termici convenzionali, resterà relegata ai margini del mercato elettrico, priva di finanziamenti sia per la ricerca e lo sviluppo sia per la vera e propria commercializzazione del prodotto finito.

Ad oggi, la maggior parte del costo dipende dalla costruzione dei moduli: è in questa direzione, pertanto, che si devono dirigere gli sforzi: cercare di snellire il prezzo, utilizzando soluzioni più semplici, materiali più economici, combustibili meno lavorati e più a buon mercato, ecc. Tutto ciò però deve essere equilibrato col mantenimento di un alto livello delle prestazioni per non correre il rischio di aver costruito sì un dispositivo poco costoso, ma con un'efficienza tale da renderlo poco economico durante il funzionamento e soprattutto nemico dell'ambiente.

Per quanto riguarda l'elettrolita, vero componente distintivo di una SOFC in relazione alle altre pile a combustibile, un materiale largamente studiate e sufficientemente maturo è il biossido di Zirconia; le tecniche di fabbricazione sono consolidate e siamo in grado di costruito in films sottili a piacimento, a seconda del tipo di SOFC in cui verrà inserito.

Come se ciò non bastasse sono stati già sviluppati anche i materiali del futuro: se è vero infatti che l'obiettivo è far funzionare gli stack a temperature più basse, possiamo scendere tranquillamente sotto gli 800°C ed usare un film di LSGM come elettrolita. O ancora, per un futuro ancora lontano, sotto i 600°C ha ottime prestazioni il biossido di Cerio, garantendo una conduttività elettrica minima comunque accettabile per un buon funzionamento del sistema.

Man mano che si scende con le temperature, le prestazioni più importanti da valutare diventeranno quelle del catodo e purtroppo, ad oggi è il componente meno avanzato e rappresenta quindi, insieme al substrato di interconnessione, l'anello debole della pila. Attualmente comunque in ogni parte del mondo si stanno facendo grossi sforzi per portare ad un livello di tecnologia adeguato anche questo componente.

Se la temperatura di funzionamento è un così grosso handicap, ci si potrebbe domandare come mai tanto interessa venga dato alle pile ad ossido solido, invece di prediligere fuel cells che operano a temperatura più bassa. L'efficienza delle SOFC è ad oggi inarrivabile dalle altre pile a combustibile e probabilmente lo sarà ancora per molto, ma questo non è sufficiente ad eleggere le pile ad ossido solido come leader della categoria. Lo scettro spetta alle SOFC anche per la flessibilità di funzionamento che mostrano: nessun'altra pila può intercambiare il combustibile a piacere adattandosi tanto facilmente quanto sono in grado di fare le pile ad ossido solido. Questo dettaglio è tutt'altro che trascurabile: in un'economia in cui i prezzi dei combustibili oscillano senza controllo, poter utilizzare sempre l'idrocarburo che in ogni periodo ha un costo minore non è certo un vantaggio da poco. Se poi a questo aggiungiamo che i combustibili utilizzabili, come il gas naturale o il propano non necessitano di un prereforming esterno alla pila, risulta evidente che il costo del kWh cala decisamente.

Il problema degli idrocarburi, riguarda senz'altro la presenza del Carbonio nella composizione chimica, elemento in grado di avvelenare i componenti come nessun altro; e allora la tecnologia attuale permette di intraprendere diverse strade per aggirare l'ostacolo: sono stati progettati anodi che non risentono dell'avvelenamento da Carbonio, oppure anodi che lavorano in condizioni tali per cui il Carbonio non è stabile e non arreca quindi danni, o meglio ancora, anodi di materiali non avvelenabili dal Carbonio e l'inconveniente della perdita di potere catalitico verso la reazione di ossidazione del combustibile è stato risolto costruendo films di elettrolita in CeO_2 , materiale che catalizza la reazione chimica anodica.

Si sta studiando anche una soluzione anodica ceramica, sviluppando un materiale con una buona conduttività elettronica, un buon potere catalitico verso la reazione e soprattutto, un'alta resistenza alla formazione di Carbonio e all'avvelenamento da Zolfo. Se adeguatamente sviluppati, questi anodi daranno un contributo sensazionale all'abbassamento dei costi di produzione delle SOFC.

Un altro componente il cui sviluppo procede un po' a rilento è il substrato di interconnessione: non si è ancora riusciti ad assemblare un composto che sia in grado di trasportare gli elettroni facilmente e allo stesso tempo, eliminare il problema dell'avvelenamento da Cromo. Anche qui si sta procedendo verso l'innovazione di interconnessioni ceramiche a base di materiali perovskiti, che garantiscono una volatilità del Cromo quasi nulla. Tuttavia in prospettiva ci sono segnali soddisfacenti: se si riuscirà a scendere con le temperature sotto gli $800^\circ C$, infatti, sono già stati introdotti materiali, come l'acciaio inossidabile ferritico, che comporta bassi costi di produzione, a fronte di prestazioni accettabili e saranno quindi pronti per rimpiazzare le costose interconnessioni ceramiche.

Fatta questa premessa per comprendere i principali problemi di tipo costruttivo che impediscono alle SOFC di entrare da subito nel mercato elettrico, bisogna osservare che il 2020 è alle porte: in questo campo, 10 anni rappresentano un arco di tempo abbastanza contenuto, rispetto alla durata degli investimenti nelle centrali elettriche che raggiungono il mezzo secolo. 10 anni restano per raggiungere obiettivi in termini di ecosostenibilità complicati certo, ma di certo necessari.

Già gravi danni sono stati fatti al nostro pianeta, che dal canto suo ci offre la possibilità di utilizzarne l'energia con tutti i mezzi disponibili. Le possibilità di farlo senza danneggiare l'ambiente e senza sprechi ci sono tutte, sta alla scienza rendere questi progetti ecosostenibili anche economici e quindi portare l'interesse degli investitori in questo campo.

Con l'avvento nell'ultimo decennio delle fonti di energia rinnovabili, sta ormai scomparendo la grossa distribuzione centralizzata, costituita da poche grosse centrali in grado di fornire molti MW disposte nei nodi critici della rete elettrica. Ad oggi si stanno studiando le "smart grids", letteralmente reti intelligenti, ovvero sistemi di dispacciamento dell'energia elettrica in grado di rendere al meglio con la generazione distribuita, ovvero proprio il settore in cui si collocano le pile a combustibile ad ossido solido. A differenza dell'energia eolica e di quella solare, le SOFC utilizzano un combustibile: è quindi necessario un idrocarburo per alimentarle; se il petrolio e il carbone sono disponibili sulla Terra per i prossimi 50/200 anni rispettivamente, per l'idrogeno non è così: è infatti l'elemento più diffuso sul pianeta e questo fatto toglie anche i pochi dubbi sulla disponibilità di combustibile.

10. BIBLIOGRAFIA

- “Solid Oxide Fuel Cell Technology; principles, performance and operations” K.Huang e J.B. Goodenough. CRC press
- “Solid Oxide Fuel Cells; materials, properties and performance” J.W.Fergus, R.Hui, X.Li, D.P.Wilkinson e J.Zhang. CRC press
- “Chimica” Kotz, Treichel, Weaver. Edises
- www.wikipedia.org
- <http://xoomer.virgilio.it/montagner/sofc.htm>
- Dispensa “Idrogeno e pile a combustibile”, Prof. G. Zollino
- <http://termserv.casaccia.enea.it/acca2/Orsello.pdf>
- Dispensa “Attenuazione dell’impatto ambientale dei combustibili fossili”, Ing C. Bustreo
- http://www.fuelcellmarkets.com/images/articles/1/fcell_diagram_sofc.gif
- http://alessandrobottoni.files.wordpress.com/2008/10/471px-fuel_cell_nasa_p48600ac.jpg
- <http://people.bath.ac.uk/cf233/images/sofc2.gif>
- http://www.stubhollow.com/Transportation/Electric/boats/cylindrical_tube_SOFC.gif
- <http://www.europarl.europa.eu>
- “Appunti per il corso di economia delle fonti di energia”, G. Zingales
- http://www.sofc.nl/help_design.html
- Dispensa “Generazione di energia elettrica da fonti fossili” G.Zollino
- Dispensa “L’energia eolica”, G.Zollino
- http://it.wikipedia.org/wiki/Energia_eolica
- Dispensa “Energia Idroelettrica”, G.Zollino
- http://it.wikipedia.org/wiki/Energia_idroelettrica
- http://2ndgreenrevolution.com/wp-content/uploads/2009/05/wind_power_landscape_vestas.jpg
- Dispensa “L’energia solare”, G.Zollino
- http://it.wikipedia.org/wiki/Energia_solare
- Dispensa “L’energia da biomasse”, G.Zollino
- Dispensa “L’energia geotermica”, G.Zollino