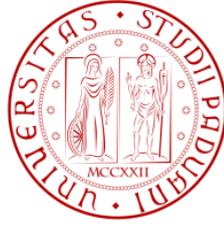


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE
DEI SISTEMI INDUSTRIALI

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica e Meccatronica
Curriculum meccanico

Tesi di laurea

ELETTROLITI SOLIDI PER CELLE A COMBUSTIBILE

Relatore:

Ch.mo Prof. BERNARDO ENRICO

Laureando:

PIAZZOLA GIOVANNI

Matricola: 1051372

ANNO ACCADEMICO 2014 – 2015

Elettroliti solidi per celle a combustibile

Solid electrolytes for fuel cells

Introduzione	p.1
 CAPITOLO 1: Nascita, sviluppo e meccanismo di funzionamento delle celle a combustibile	
1.1 Storia della fuel cell	p.3
1.2 Funzionamento di base	p.4
1.2.1 Conducibilità ionica	p.4
1.2.2 Schema di funzionamento	p.5
 CAPITOLO 2: Tipologia e configurazione delle celle	
2.1 Introduzione	p.8
2.2 Celle a combustibile ad acido fosforico – PAFC	p.8
2.3 Celle a combustibile polimeriche – PEMFC	p.9
2.4 Celle a combustibile alcaline – AFC	p.11
2.5 Celle a combustibile a carbonati fusi – MCFC	p.12
2.6 Celle a combustibile a elettrolita solido – SOFC	p.13
2.6.1 Generalità e funzionamento	p.13
2.6.2 Geometrie e configurazioni	p.14
 CAPITOLO 3: Materiali utilizzati per la conduzione ionica	
3.1 Introduzione	p.16
3.2 Elettroliti a base di zirconia	p.17
3.2.1 Zirconia stabilizzata con ittria (YSZ)	p.18
3.2.2 Zirconia stabilizzata con scandio (ScSZ)	p.19
3.2.3 Zirconia stabilizzata con altri dopanti e codoping	p.21

3.2.4 Effetti dell'invecchiamento e dei bordi grano	p.21
3.3 Materiali del catodo per elettroliti a base di zirconia	p.22
3.4 Materiali dell'anodo per elettroliti a base di zirconia	p.23
3.5 Elettroliti a base di ceria	p.24
3.5.1 Ceria drogata con ossido di gadolinio (GDC)	p.24
3.5.2 Ceria drogata con ossido di samario (SDC)	p.26
3.5.3 Ceria drogata con ossido di ittrio (YDC)	p.28
3.5.4 Codoping della ceria	p.29
3.6 Materiali del catodo per elettroliti a base di ceria	p.30
3.7 Materiali dell'anodo per elettroliti a base di ceria	p.31
3.8 Elettroliti a base di LaGaO_3 -	p.31
3.9 Materiali del catodo per elettroliti a base di LaGaO_3 -	p.33
3.10 Materiali dell'anodo per elettroliti a base di LaGaO_3 -	p.33
CAPITOLO 4: Utilizzo delle SOFC in impianti per la cogenerazione	
4.1 Perché scegliere le celle a combustibile a elettrolita solido?	p.35
4.2 SOFC in un impianto per la cogenerazione	p.36
Conclusioni	p.39
Bibliografia	p.40

INTRODUZIONE

La produzione di energia pulita ed efficiente è una delle maggiori sfide che compete a ingegneri perché è nello sviluppo di questa che si sta proiettando il futuro del mercato mondiale. La richiesta internazionale di energia infatti sta abbandonando sempre più l'uso di fonti esauribili come combustibili fossili (carbone, petrolio, gas naturale) per proiettarsi maggiormente verso l'uso di energie rinnovabili. Un'alternativa alle classiche fonti di energia rinnovabili come quella solare, eolica, da biomasse e geotermica la si trova nello sviluppo delle celle a combustibile.

Non è sempre vero che centrali di grandi dimensioni siano più efficienti delle corrispondenti di piccole dimensioni (Figura A), infatti possono esserci delle perdite di linea che vanno a influire sul costo della distribuzione rendendo quindi più agevole la produzione di energia attraverso tecnologie di micropower ovvero dispositivi che permettono la produzione di energia elettrica stazionaria direttamente dove necessita il consumatore. Questi sistemi basati sulla decentralizzazione della produzione possono essere sviluppati, ampliati e replicati in modo tale da promuovere un programma di accrescimento sostenibile a livello mondiale.

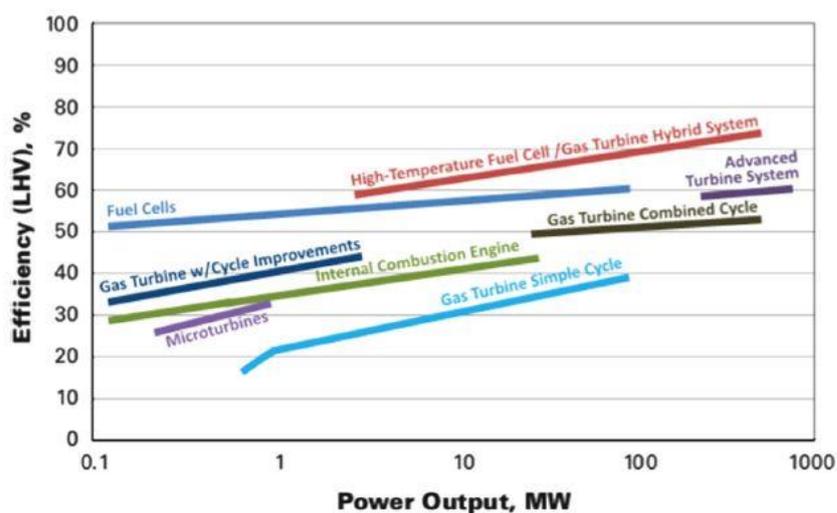


Figura A Confronto dell'efficienza di diversi sistemi al variare della potenza. Fonte: O.Z. Sharaf, M.F. Orhan, 2014, "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and application", *Renewable Energy Review*, pag. 810-853

Gli obiettivi fondamentali, per lo sviluppo dell'uso di risorse energetiche rinnovabili, sono cercare di ottenere una tecnologia sicura, pulita, efficiente, flessibile, ecocompatibile e con costi contenuti. Negli anni si è cercato di trovare un sistema per produrre energia

che soddisfacesse tali requisiti. Tra questi sicuramente l'energia idroelettrica ha avuto una importanza notevole, tuttavia risulta avere un potenziale di crescita limitato poiché presenta costi d'installazione molto elevati e la maggior parte dei siti idonei sono già stati sfruttati. Prospettive future migliori risulta avere l'energia prodotta attraverso pannelli fotovoltaici e impianti eolici, tuttavia questi presentano il problema non trascurabile della discontinuità delle fonti. Anche l'utilizzo di energia geotermica e quella prodotta sfruttando biomasse e il biogas risulta essere in grado a produrre solo una piccola percentuale del fabbisogno energetico, non trascurando comunque, anche qui, la disponibilità delle materie prime.

Al giorno d'oggi le celle a combustibile sono considerate una delle alternative più efficienti per la produzione diretta di corrente elettrica con impatti ambientali quasi nulli a livello di surriscaldamento e inquinamento ambientale.

Lo sviluppo delle celle a combustibile (fuel cells) sta prendendo ampio campo anche nel settore automotive dove lo sviluppo di tecnologie ibride è in ascesa poiché l'inquinamento, fattore che negli anni è diventato sempre più restrittivo per il settore automobilistico, tende sempre più a soglie minime di emissioni in atmosfera e dunque una tecnologia come le fuel cells rappresenta un base fondamentale per lo sviluppo di motori ecosostenibili.

CAPITOLO 1

Nascita, sviluppo e funzionamento delle celle a combustibile

1.1 Storia della fuel cell

Una cella a combustibile (fuel cell) è un dispositivo di conversione di energia che trasforma l'energia chimica del combustibile direttamente in corrente elettrica e calore senza necessità di una combustione come step intermedio fra uno e l'altro passaggio. Questo produce un'alta efficienza di conversione, poiché dalla stessa quantità di carburante permette l'estrazione di maggior energia rispetto ai processi tradizionali. L'uso di questa tecnologia, inoltre, risulta essere molto ecosostenibile in quanto gli unici prodotti della reazione risultano essere acqua e gas caldo, sfruttabile in impianti di cogenerazione. Altra peculiarità è l'assenza di organi meccanici in movimento, rendendo quindi nullo l'inquinamento acustico. Le celle a combustibile, inoltre, non lavorano con un sistema di carica-scarica, come avviene nelle batterie, permettendo dunque un funzionamento continuo, e la conseguente produzione di corrente elettrica, finché viene garantito l'apporto di carburante.

Nonostante la loro connotazione di 'energia del futuro', le celle a combustibile sono conosciute fin dalla seconda metà del 1800 e sono diventate fonte di ricerca e sviluppo specialmente dopo la seconda guerra mondiale.

La scoperta del principio di funzionamento delle fuel cells (FC) è da attribuire a Christan Fredrich Shonbein (1799-1868), ma il primo modello fu implementato da Sir William Grove (1811-1896), scienziato inglese considerato il padre di questa tecnologia, il quale produsse il primo prototipo di cella a combustibile chiamata Cella Groove. Sulla base delle sue ipotesi, Groove costruì un dispositivo che combinava idrogeno e ossigeno per produrre elettricità sfruttando, di fatto, il principio opposto all'elettrolisi dell'acqua. Le celle a combustibile con elettrolita ceramico furono sviluppate successivamente da Nerst nel 1899 dopo la scoperta dei vantaggi che portava con sé l'uso di un elettrolita allo stato solido. Circa quarant'anni dopo, nel 1937, la prima cella a combustibile a elettrolita solido funzionante a 1000°C fu prodotta da Baur e Preis. Negli anni '40, Francis Thomas Bacon si dedicò in particolare alla ricerca di elettroliti alcalini e nel 1959 presentò la prima cella a combustibile completamente funzionante di questa tipologia. Il suo lavoro impressionò

così tanto gli studiosi del tempo che nel 1960 la NASA implementò questa tecnologia all'interno dello shuttle Apollo per dare elettricità al sistema elettrico di bordo.

L'interesse verso le fuel cells risulta essere sempre in crescita grazie alla loro versatilità di utilizzo a diverse temperature, in ambiti stazionari e mobili, di piccole, medie o grandi dimensioni; oggi giorno le celle a combustibile sono usate soprattutto nelle tecnologie spaziali, ma stanno prendendo campo anche nel settore comune e privato sia in piccola che in larga scala soprattutto in impianti di cogenerazione rendendo possibile la produzione in parallelo di energia elettrica e calore con elevati rendimenti.

1.2 Funzionamento di base

Prima di precedere alla descrizione dettagliata del funzionamento del processo nelle celle a combustibile, è utile spiegare nel dettaglio un processo fondamentale che avviene all'interno di esse e su cui si basa il loro funzionamento ovvero la conducibilità ionica.

1.2.1 Conducibilità ionica

Si definisce conducibilità ionica la misura della capacità del movimento degli ioni nel reticolo cristallino, in presenza di un campo elettrico, dovuto al moto regolare delle vacanze (mancanza di catione o anione). In assenza di campo elettrico il movimento delle vacanze risulta essere casuale e dunque non c'è la presenza di carica netta trasportata. In presenza invece di un campo elettrico le vacanze si muoveranno in relazione alla direzione del campo applicato.

Il movimento delle vacanze implica il movimento degli ioni nel reticolo, il quale è attivato termicamente. E' cioè presente una certa barriera energetica da superare affinché avvenga la conduzione ionica, per questo motivo gli ioni devono possedere una certa energia d'attivazione. L'equazione che descrive la conducibilità ionica è la seguente:

$$\sigma = en\mu$$

dove e rappresenta la carica, μ la mobilità delle vacanze di ossigeno e n il numero degli ioni ossigeno mobili. Introdurre dunque una maggiore quantità di droganti implica un aumento maggiore di vacanze all'interno del reticolo causando un aumento della conducibilità ionica. Tuttavia è stato sperimentato che questa considerazione vale fino a un certo valore percentuale di drogante, poiché oltre una certa soglia entrano in gioco

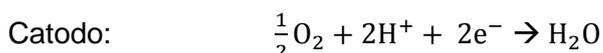
altri fattori che verranno spiegati di seguito dettagliatamente, come ad esempio l'interazione tra difetti, che tendono a diminuire la mobilità ionica.

La conducibilità ionica viene influenzata inoltre da alcuni fattori importanti:

- Struttura cristallina: la presenza di cammini preferenziali favorisce il moto.
- Dimensione degli ioni: più grandi sono più la mobilità è ridotta perché tendono a essere più ostacolati ed ad avere interazioni maggiori con l'esterno.
- Carica degli ioni: ioni a carica più elevata polarizzano ioni di carica opposta innalzando la barriera energetica.
- Temperatura: innalzando la temperatura aumenta il numero di vacanze presenti nel reticolo cristallino favorendo una maggiore mobilità degli ioni nelle vacanze.

1.2.2 Schema di funzionamento

Una fuel cell è una cella elettrochimica che può essere schematicamente pensata come una pila dove all'anodo, in contatto con H_2 , avviene la semireazione di ossidazione mentre al catodo avviene la semireazione di riduzione consumando così l'ossidante che solitamente è O_2 . Si definisce ossidazione la trasformazione durante la quale si ha la perdita di elettroni da parte di una specie chimica, mentre si definisce riduzione l'acquisizione da parte di una specie chimica di elettroni. L'insieme delle due semireazioni è chiamato ossido-riduzione. Nella cella a combustibile le due semireazioni possono essere così schematizzate:



Mentre la reazione completa di ossido-riduzione è la seguente:

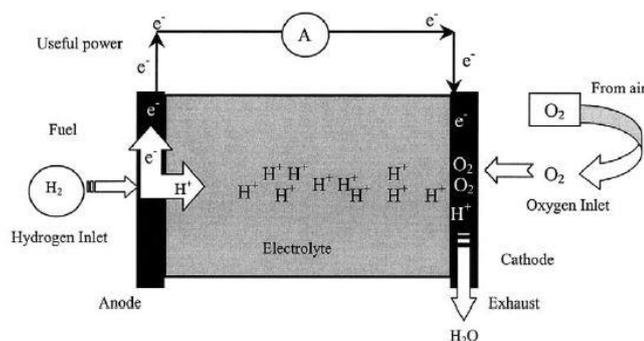
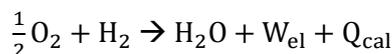


Fig. 1.1 Schema di funzionamento cella a combustibile a conduzione protonica. Fonte: A.B. Stambouli, E.Traversa, 2004, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", Renewable and Sustainable Energy Reviews 6, pp.443-455.

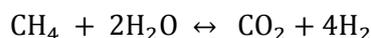
Come mostrato nella Fig.1.1, l'idrogeno molecolare (H_2) è rilasciato da un gas immesso all'anodo dove reagisce elettrochimicamente. L'idrogeno si ossida producendo ioni idrogeno ed elettroni. Gli ioni idrogeno migrano attraverso l'elettrolita mentre gli elettroni passano attraverso un circuito esterno, che collega anodo e catodo, per arrivare a quest'ultimo: il passaggio di elettroni, variando il campo elettromagnetico, produce energia elettrica utile. Arrivati al catodo gli elettroni e gli ioni idrogeno reagiscono con l'ossigeno fornito al catodo producendo così acqua. Il calore e l'acqua prodotta devono essere continuamente rimossi per mantenere l'operazione continua e isoterma in modo tale da garantire la generazione di energia elettrica ideale; la gestione del calore e dell'acqua garantisce l'efficienza delle celle a combustibile. Essendo sia l'ossigeno che l'idrogeno forniti dall'esterno, le celle a combustibile sono in grado di garantire un funzionamento continuo se viene garantito l'apporto ininterrotto di questi due elementi. Preso un impianto con celle a combustibile, è possibile suddividerlo in tre sezioni:

- Sezione di trattamento del combustibile
- Sezione elettrochimica
- Sezione di trasformazione della potenza

La sezione di trattamento del combustibile risulta essere importante perché è lì che esso viene trasformato in H_2 purificato. Il processo che viene utilizzato per ottenere H_2 da idrocarburi a basso peso molecolare è il reforming catalitico, seguito dalla reazione di shift per trasformare il monossido di carbonio in biossido di carbonio:



Ottenendo:



Nella sezione elettrochimica avviene l'ossidazione tra H_2 e O_2 grazie alla quale si ottiene energia elettrica dovuta al movimento di elettroni lungo il conduttore che collega anodo e catodo. Nella sezione di trasformazione della potenza, si ha infine un sistema, come ad esempio un inverter, che permette di passare da corrente continua ad alternata in modo tale da poter essere utilizzabile e usufruibile più facilmente.

Possiamo suddividere in quattro fasi più dettagliate la produzione di elettricità nelle fuel cells rappresentate nella Fig.1.2 :

1. Trasporto del reagente: viene garantito l'apporto continuo di combustibile e più la cella opera ad alte temperature, più il combustibile deve essere aumentato. Il carburante viene immesso attraverso canali di flusso le cui forme e dimensioni influenzano le performances della cella. I materiali usati per gli elettrodi sono ugualmente importanti poiché devono garantire proprietà meccaniche, termiche, elettriche e anticorrosive.
2. Reazione elettrochimica: la corrente generata dipende direttamente da quanto velocemente avviene la reazione elettrochimica; per questo solitamente vengono aggiunti catalizzatori che aumentano la velocità di reazione e l'efficienza.
3. Conduzione ionica attraverso l'elettrolita e trasporto di elettroni tramite circuito: la reazione che avviene al punto 2 produce ioni ed elettroni in un elettrodo che vengono consumati dall'altro dopo un meccanismo opportuno di trasporto. Per gli elettroni basta semplicemente collegare i due elettrodi con un conduttore formando un circuito, per gli ioni invece è più difficoltoso perché hanno dimensioni maggiori e necessitano dunque di un elettrolita adeguato che permetta il 'salto' da una vacanza all'altra. Poiché questo meccanismo di trasporto ha un'efficienza bassa, si costruiscono solitamente elettroliti più sottili possibile per diminuire le perdite.
4. Rimozione dei prodotti dalla cella a combustibile: avviene la rimozione dei prodotti di reazione per permettere il funzionamento continuo della cella.

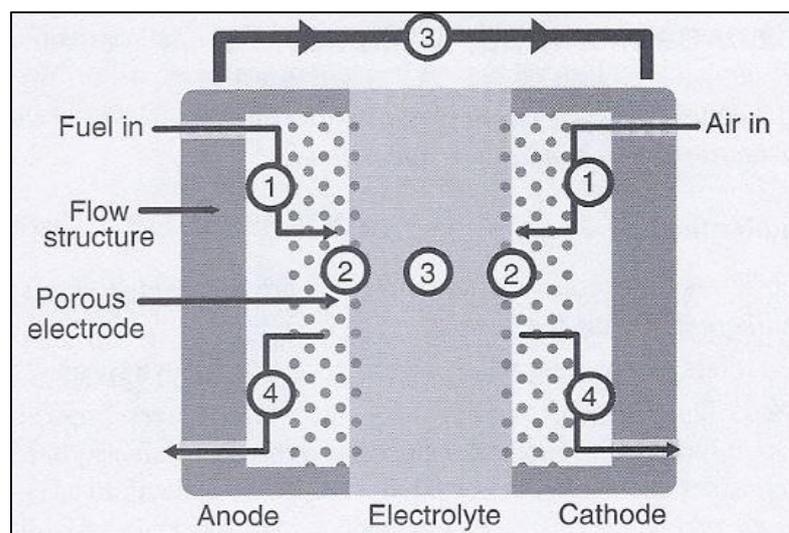


Fig.1.2 Fasi all'interno della cella. Fonte: Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella Fritz B.Prinz, 2006, Fuel cell fundamentals.

CAPITOLO 2

Tipologie e configurazioni delle celle

2.1 Introduzione

Come precedentemente descritto, esistono diversi tipi di celle a combustibile che vengono classificate in base all'elettrolita di cui si compongono essendo quest'ultimo il componente fondamentale della cella dal momento che condiziona il tipo di ioni, la temperatura di esercizio, la composizione dei gas reagenti, la natura dei materiali costitutivi e la direzione in cui avviene la diffusione determinando l'elettrodo nel quale si forma acqua, influenzando in modo notevole nella progettazione della struttura della cella. Possiamo suddividere le fuel cells in cinque grandi famiglie:

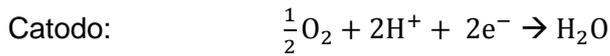
- I. Celle a combustibile ad acido fosforico (phosphoric acid fuel cells – PAFC)
- II. Celle a combustibile polimeriche (polymer electrolyte membrane fuel cells – PEMFC)
- III. Celle a combustibile alcaline (alkaline fuel cells – AFC)
- IV. Celle a combustibile a carbonati fusi (molten carbonate fuel cells – MCFC)
- V. Celle a combustibile a ossido solido (solid oxide fuel cells – SOFC)

Ogni tipologia presenta vantaggi e svantaggi che verranno sviluppati in seguito; è comunque già opportuno sottolineare che sono le PEMFC e SOFC le due celle a combustibile che presentano prestazioni migliori e, dunque, quelle maggiormente implicate nello sviluppo futuro.

2.2 Celle a combustibile ad acido fosforico – PAFC

Nelle celle a combustibile ad acido fosforico viene usato un elettrolita liquido (H_3PO_4), che trasporta ioni H^+ , il quale è contenuto in una matrice fine di SiC posta tra due elettrodi porosi di grafite ricoperti da uno strato di platino che funge da catalizzatore aumentando la velocità di reazione che è la seguente:

Anodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$



Lo schema può essere rappresentato nel modo seguente:

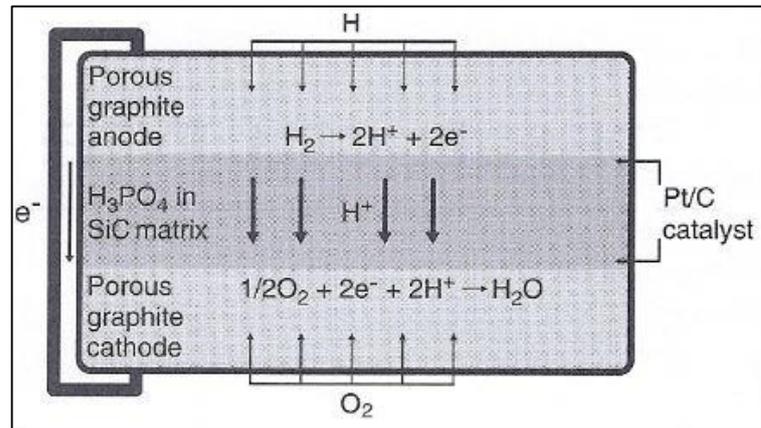


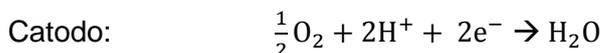
Fig. 2.1 Schema di una PAFC. Fonte: Ryan O’Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella Fritz B.Prinz, 2006, Fuel cell fundamentals.

Essendo la temperatura di solidificazione del fosforo puro pari a 42°C, questo tipo di celle deve operare a temperature superiori. Il range di temperatura ottimale di funzionamento è 180-210°C, dunque abbastanza basso, poiché al di sopra di tale temperatura l’H₃PO₄ entra in una fase di transizione che lo rende inutilizzabile. Inoltre per evitare stress di tipo meccanico dovuti a carichi ciclici termici si tende a mantenere la fuel cell alla temperatura di lavoro. La matrice di SiC invece garantisce resistenza meccanica e mantiene la separazione dei due elettrodi. Il principale svantaggio di questo tipo di celle a combustibile è il fatto di avere un elettrolita corrosivo che, come in ogni fuel cell, durante il funzionamento deve essere continuamente fornito perché tende a evaporare e a deteriorarsi. Altro aspetto da tenere in considerazione è l’avvelenamento da CO e S dovuto alla presenza di platino: questi gas tendono a depositarsi sulla superficie dell’elettrodo riducendone il potere di emissione. Le PAFC presentano, in media, un’efficienza del 40-50% e, se combinate con impianti di cogenerazione, anche del 70%.

2.3 Celle a combustibile polimeriche – PEMFC

Le PEMFC sono costituite da un elettrolita che è una membrana polimerica protonica che permette il trasporto di ioni H⁺ dall’anodo al catodo.

La membrana usata risulta essere molto fine (20 - 200 μm), flessibile e trasparente. La reazione che avviene all'interno della cella è la stessa che avviene per le PAFC:



La singola cella può essere pensata come una struttura composta, in ordine, da elettrodo-membrana-elettrodo dove gli elettrodi sono porosi e a base di carbonio e il catalizzatore è ancora una volta il platino. Anche le PEMFC dunque presentano i problemi relativi all'avvelenamento già citati. La necessità della membrana di essere sempre idratata con acqua obbliga queste tipologie di celle ad operare a temperature inferiori a 90°C per evitare fenomeni di ebollizione e ciò permette un agevole trasporto per le applicazioni portatili. I vantaggi principali di queste celle sono quelli di esibire la maggiore densità di potenza (300 - 1000 mW/cm²) e di riuscire ad arrivare al massimo della funzionalità in breve tempo. Solitamente anche in queste tipologie viene usato come combustibile H₂, ma per potenze inferiori a 1kW, può essere utilizzato metanolo (CH₃OH). In questo caso prendono il nome di Direct Methanol Fuel Cells (DMFC).

L'efficienza di queste celle a combustibile si aggira intorno al 45% e al 90% se combinate in impianti di cogenerazione.

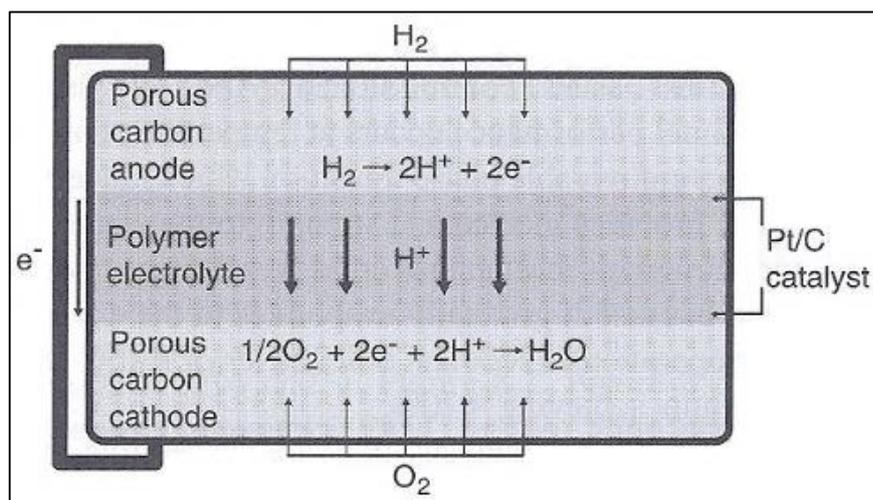
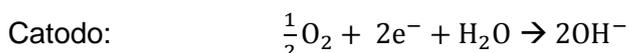


Fig. 2.2 Schema di una PEMFC. Fonte: Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella Fritz B.Prinz, 2006, Fuel cell fundamentals.

2.4 Celle a combustibile alcaline (AFC)

Le celle a combustibile alcaline presentano come elettrolita una soluzione acquosa di idrossido di potassio (KOH) e, a differenza delle due tipologie precedenti, qui è lo ione OH^- che migra dal catodo all'anodo. La reazione chimica che avviene è dunque la seguente:



Durante la reazione l'acqua viene consumata al catodo e, allo stesso tempo, è prodotta all'anodo. Il bilanciamento di acqua deve essere equilibrato fra catodo e anodo per evitare di diluire il KOH e abbassare le prestazioni della cella. Lo schema di funzionamento è riportato di seguito:

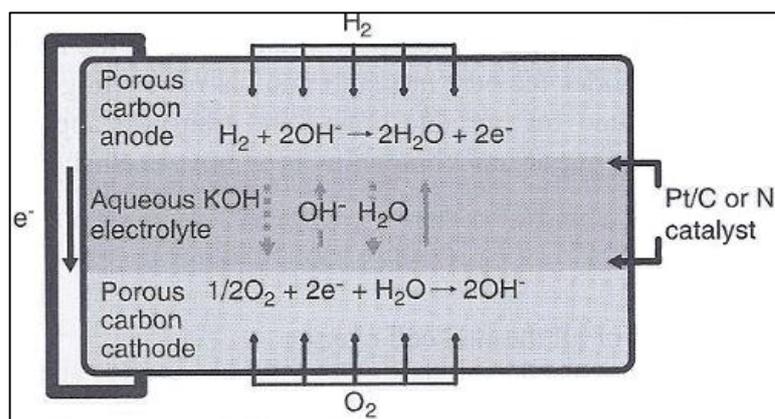
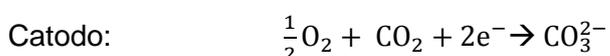
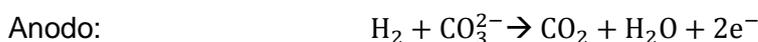


Fig. 2.3 Schema di una AFC. Fonte: Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella Fritz B.Prinz, 2006, Fuel cell fundamentals.

In base alla concentrazione di KOH, le celle a combustibile alcaline presentano un intervallo di funzionamento con temperature comprese fra 60 e 200 °C. Esse inoltre, per evitare il degrado dell'elettrolita, richiedono l'uso di idrogeno e ossigeno puro rispettivamente come combustibile e come ossidante poiché non tollererebbero un'atmosfera non inerte, che causerebbe la formazione di diossido di carbonio che abbasserebbe la concentrazione di ioni OH^- . Esse dunque sono poco adatte all'uso terrestre, ma vengono usate, per esempio, in campo aereo spaziale (come negli Space Shuttle delle missioni Apollo della NASA).

2.5 Celle a combustibile a carbonati fusi – MCFC

Nelle celle a combustibile a carbonati fusi l'elettrolita è un insieme di carbonati alcalini (CO_3^{2-}), dove i più comuni sono litio (Li), sodio (Na) e potassio (K), coesi insieme in una matrice fibrosa di LiOAlO_2 (insieme di litio ossigeno e alluminio). In queste FC la CO_2 è prodotta all'anodo e consumata al catodo; essa viene estratta dall'anodo e fatta ricircolare al catodo. Questo processo risulta tuttavia essere abbastanza dispendioso e rappresenta uno svantaggio per questa tipologia di celle a combustibile in termini di efficienza. La reazione chimica è la seguente:



Gli elettrodi sono porosi e tipicamente a base di nichel poiché favorisce la conducibilità e l'attività catalitica. In particolare l'anodo risulta essere un acciaio a base di nichel-cromo, per mantenere un'elevata porosità, e al catodo si trova un ossido a base di nichel-litio per minimizzare la dissoluzione del nichel e aumentare l'efficienza della cella. Lavorando a temperature medio-alte (630°C), le MCFC possono essere alimentate da combustibili vari come idrogeno e altri idrocarburi semplici come metano, propano, butano. Per evitare stress termici queste FC vengono impiegate principalmente per la produzione continua di energia e raggiungono un'efficienza anche del 90% in impianti di cogenerazione. Lo schema della cella è rappresentato di seguito.

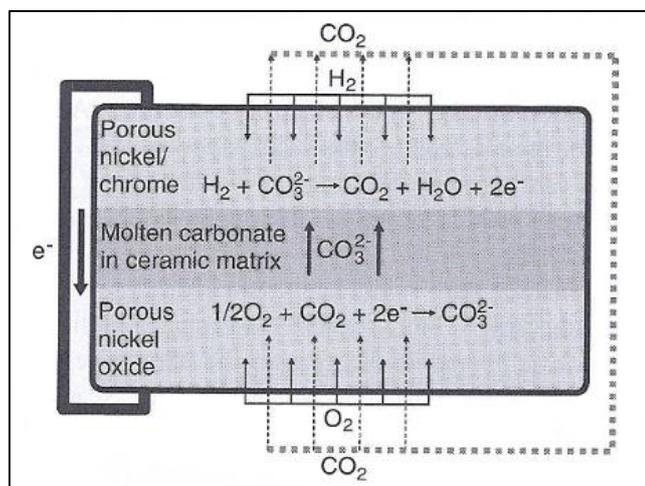


Fig. 2.4 Schema di una MCFC. Fonte: Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella Fritz B.Prinz, 2006, Fuel cell fundamentals.

2.6 Celle a combustibile a elettrolita solido – SOFC

2.6.1 Generalità e funzionamento

Nelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) l'elettrolita è un solido ceramico che comporta notevoli vantaggi sia dal punto di vista strutturale, economico e inoltre presenta proprietà conduttive elettriche ed elettrochimiche vantaggiose. Fondamentale è scegliere materiali che presentino il medesimo coefficiente di espansione termico (CET), altrimenti variazioni di temperatura potrebbero causare la formazione di cricche portando al cedimento strutturale della cella; è inoltre importante privilegiare materiali che abbiano proprietà stabili nell'ambiente in cui si opera.

Il materiale elettrolitico, in questo tipo di celle, può essere sia un conduttore anionico che un conduttore protonico. Nel primo caso si parla di cella a conduzione anionica (poiché trasporta ioni O^{2-}) e l'acqua, prodotta dopo la reazione, si forma dal lato cui in cui viene immesso il combustibile, all'interfaccia tra elettrolita e anodo; la seconda opzione, invece, si definisce cella protonica (poiché trasporta ioni H^+) e la formazione di acqua avviene all'interfaccia col catodo.

L'uso più comune delle SOFC avviene attraverso il meccanismo di conduzione anionica, in quanto risultano essere più flessibili poiché gas come CO possono essere utilizzati senza rischio di avvelenare il materiale anionico.

I materiali più utilizzati per l'elettrolita sono a base di ossido di zirconio (ZrO_2), come ad esempio la zirconia stabilizzata con ittrio per le elevate temperature, mentre per temperature più basse materiali a base di ossido di ceria (CeO_2), come la ceria gadolinia e materiali con struttura perovskitica come $LaGaO_3$. Grazie all'aggiunta di stabilizzanti (ad esempio $CaO, MgO, Y_2O_3, Sc_2O_3$) all'interno del reticolo si formano dei difetti estrinseci che permettono la formazione di vacanze. I materiali utilizzati per i due elettrodi sono differenti: all'anodo vengono usati solitamente composti a base di ossido di nichel e polveri di materiale di cui è composto l'elettrolita, mentre al catodo si trova un composto formato da un insieme di ioni conduttori e materiale ceramico conduttore.

Le SOFC lavorano solitamente in un intervallo di temperatura compreso tra 600 - 1000°C e il fatto di operare a elevata temperatura comporta alcuni svantaggi riguardanti la resistenza meccanica, termica e la necessità di un controllo maggiore dei coefficienti di espansione dei vari materiali, ma anche notevoli vantaggi rispetto alle precedenti tipologie quali un'efficienza migliore, la possibilità di usare combustibile in modo più agevole, ma soprattutto di poter implementare notevolmente questa tipologia in impianti

di cogenerazione termica ad alta efficienza poiché viene sfruttata notevolmente l'aria calda in uscita; queste celle raggiungono anche rendimento del 90% ed elevate potenze negli impianti di cogenerazione e dunque sono le fuel cells con il maggiore rendimento possibile.

La presenza dell'elettrolita solido garantisce stabilità strutturale alla cella e inoltre risulta essere più facile da sostituire e maneggiare in ambiente di lavoro oltre ad eliminare i problemi relativi alla corrosione ed evaporazione che sono presenti in altre tipologie. Il costo dei materiali con cui sono fabbricate, inoltre, non è elevato poiché non fa uso di metalli nobili e, essendo allo stato solido, è possibile fabbricare film molto sottili che permettono di ottenere delle celle a combustibile più compatte.

La flessibilità della scelta del combustibile (gas naturale, benzine, idrogeno) risulta essere molto vantaggiosa poiché, viste le elevate temperature, è possibile generare direttamente H_2 all'interno della cella mediante il reforming e shift senza bisogno di reazioni di scissione esterne.

Queste considerazioni giustificano dunque l'incremento che ha avuto negli ultimi anni questa tipologia di celle a combustibile a livello internazionale; risulta infatti essere la fuel cell su cui si stanno investendo il maggior numero di risorse per lo sviluppo dei prossimi anni.

2.6.2 Geometrie e configurazioni

Ogni singola cella a combustibile a ossido solido (composta da elettrodo, elettrolita, elettrodo) è in grado di produrre circa dai 0.5 ai 0.9 V di corrente continua; è dunque necessario interconnettere in serie tra loro diverse celle per produrre in uscita il voltaggio desiderato. Tra una cella e l'altra viene interposto un separatore bipolare, chiamato interconnettore, che ha il compito di separare la corrente proveniente dal combustibile da quella derivante dall'ossidante. Questo separatore viene solitamente drogato con ossido di lantanio cromite ($LaCrO_3$) che garantisce conducibilità e compatibilità con gli altri componenti della cella. L'insieme delle celle così disposte è denominata stack. Si sono studiate molteplici configurazioni possibili, tuttavia quelle sviluppatasi maggiormente sono essenzialmente due: tubolare e planare.

Nella configurazione tubolare (Fig.2.5) il catodo è l'elemento di supporto e questo tipo di configurazione viene usata alle alte temperature poiché è più flessibile e adattabile, infatti lo sviluppo radiale consente di contenere maggiormente l'espansione. Questa configurazione è formata dunque da dei tubi concentrici uno all'altro sempre secondo l'ordine che richiede la cella a combustibile (elettrodo-elettrolita-elettrodo).

All'interno viene fatta fluire aria (ossidante), mentre all'esterno il combustibile, evitando così problemi dovuti alla gestione di espulsione dell'acqua, prodotto della reazione.

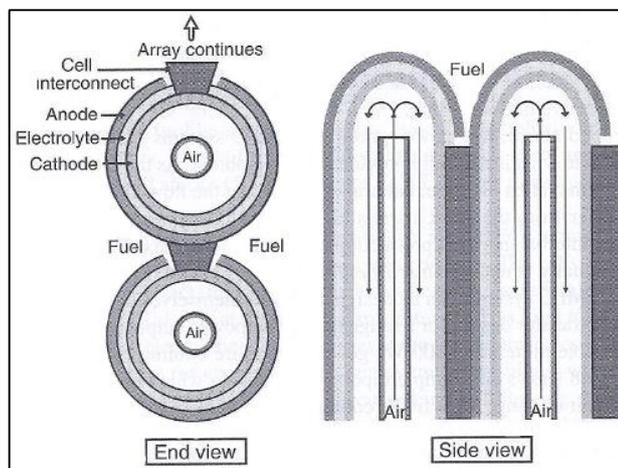


Fig. 2.5 Rappresentazione schematica della configurazione tubolare. Fonte: Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella Fritz B.Prinz, 2006, Fuel cell fundamentals.

Nella configurazione planare verticale ogni componente della cella viene prodotto come un piccolo piano che viene poi impilato sopra gli altri. La Fig.2.6 mette in evidenza come la successione di anodo di una cella e catodo della successiva sia separata dall'interconnettore per evitare il contatto tra l'idrogeno fornito a una cella e l'ossigeno fornito alla successiva, essendo i canali di flusso completamente indipendenti uno dall'altro. Solitamente, per evitare il contatto e la fuoriuscita di ossidante o combustibile, viene allungato l'elettrolita (che funge anche da supporto) e fatto uso di guarnizioni che sopportino le elevate temperature; migliore è la tenuta tra un elemento e l'altro della cella, migliore sarà il rendimento della stessa.

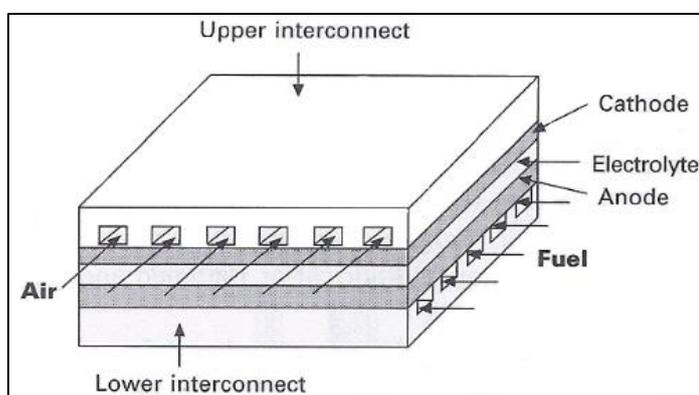


Fig. 2.6 Rappresentazione schematica della configurazione planare. Fonte: K. Huang, J.B. Goodenough, "Solid oxide fuel cell technology principles, performance and operations", 2009.

CAPITOLO 3

MATERIALI UTILIZZATI PER LA CONDUZIONE IONICA

3.1 Introduzione

Gli elementi costitutivi di una cella a combustibile, come già citato, sono essenzialmente tre: anodo, catodo ed elettrolita. Questi tre elementi devono essere compatibili fra di loro poiché non possono avere, per esempio, coefficienti di espansione termica troppo differenti, altrimenti si correrebbe il rischio di portare a rottura la cella. L'elemento di maggior interesse, e sul quale si basa principalmente la progettazione e lo studio di una fuel cell, è l'elettrolita. L'elettrolita è un conduttore ionico che ha il compito di trasportare gli ioni formati da un elettrodo verso l'altro. Le altre caratteristiche fondamentali che deve avere sono:

- Rapidità nel trasporto ionico;
- Stabilità termodinamica;
- Conduzione elettronica trascurabile;
- Trascurabile volatilizzazione;
- Appropriate proprietà meccaniche;
- Interazione trascurabile con i materiali degli elettrodi in fase di fabbricazione.

Al contrario degli elettrodi, l'elettrolita non deve essere poroso per evitare il mescolamento dei gas provenienti dal catodo e dall'anodo. Una caratteristica fondamentale che deve avere è l'elevata densità, in modo tale da conferire un'alta conducibilità ionica alla minore temperatura possibile. Questo meccanismo è infatti attivato termicamente e avviene grazie al movimento di ioni O^{2-} da una vacanza all'altra del reticolo cristallino.

Strutture cristalline che presentano un'elevata mobilità di ioni ossigeno sono in particolare:

- Ossidi con struttura cristallina di base fluorite (ZrO_2 , CeO_2 , BiO_3);
- Ossidi con struttura cristallina di base perovskite ($LaGaO_3$);
- Derivati di $Bi_4V_2O_{11}$, $La_4Mo_2O_9$;
- Piroclori.

Per soddisfare le sopracitate proprietà, solo alcuni di essi risultano adatti all'uso nelle SOFC, limitando quindi il totale dei materiali a elettroliti a base di zirconia, ceria con struttura cristallina fluorite e LaGaO_3 con struttura perovskite; quelli a base di zirconia vengono usati solitamente alle alte temperature (800-1000°C), mentre quelli a base di ceria e LaGaO_3 vengono utilizzati maggiormente a temperature intermedie (400-800°C).

3.2 Elettroliti a base di zirconia

La zirconia presenta la struttura cristallina denominata fluorite, la quale è caratterizzata da un rapporto quantitativo tra ioni di 1:2. I cationi si distribuiscono in una cella CFC mentre gli anioni si posizionano negli otto siti tetraedrici ed essendo gli anioni più grandi dei cationi, questi ultimi tendono a essere abbastanza distanti uno dall'altro.

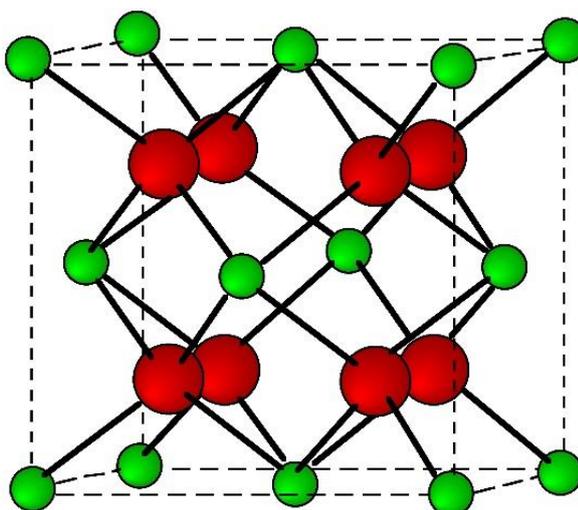


Fig. 3.1 Struttura della fluorite (gli ioni rossi rappresentano gli anioni). Fonte: R. Barron, E. Hamilton, C. Smith, "Chemistry of the Main Group Elements, 2014.

Gli elettroliti a base di zirconia sono i più impiegati e conosciuti per le SOFC poiché possono funzionare sia ad alte temperature (800-1000°C) sia a temperature intermedie (600-800°C). I più utilizzati risultano essere quelli stabilizzati con ittrio e scandio poiché presentano un'elevata conducibilità ionica, alta stabilità strutturale e chimica e compatibilità con gli altri componenti della cella. Per quanto riguarda la zirconia, inoltre, essa risulta essere molto reperibile e poco costosa per gli standard dei materiali utilizzati nelle fuel cells. Vengono anche impiegati gallati di lantanio che però hanno come svantaggio il fatto di avere una volatilizzazione maggiore rispetto ai due precedenti.

3.2.1 Zirconia stabilizzata con ittria (YSZ)

La zirconia (ZrO_2) presenta tre differenti strutture:

- Monoclina (m - ZrO_2);
- Tetragonale (t - ZrO_2);
- Cubica (c - ZrO_2).

Durante il riscaldamento, il passaggio da monoclina a tetragonale avviene a 1170°C , mentre il passaggio da tetragonale a cubica si ha a 2370°C e la trasformazione è martensitica reversibile. Si ha tuttavia un cambiamento di temperatura in fase di raffreddamento poiché il passaggio da t - ZrO_2 a m - ZrO_2 avviene tra $950\text{-}1000^\circ\text{C}$. Dal momento che la configurazione monoclina e tetragonale sono accompagnate da un aumento di volume, e dunque da relativi problemi in fase di sinterizzazione, la struttura più adatta all'uso nelle celle a combustibile è quella cubica. I droganti aggiunti, in questo caso ittria (Y_2O_3), hanno dunque il compito di stabilizzare la struttura cubica anche a basse temperature formando soluzioni solide con ZrO_2 . Si sottolinea comunque il fatto che la percentuale necessaria per la stabilizzazione della zirconia dipende dalla temperatura e dal tipo di drogante. Si può ottenere per valori da 4.5 a 8mol% a 1000°C una struttura mista cubica-tetragonale che favorisce un incremento delle proprietà meccaniche.

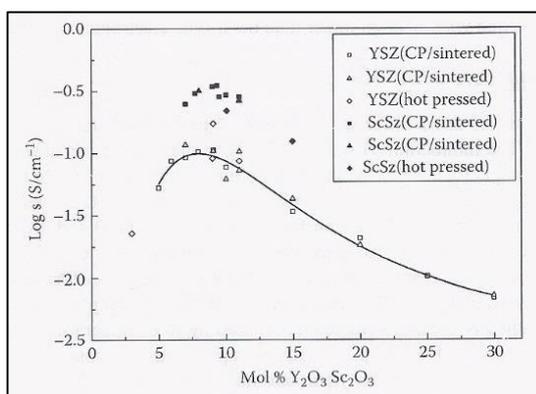


Fig.3.2 Conducibilità della zirconia (s) stabilizzata con ittrio o scandio a 1000°C . Fonte: J.Fergus, R. Hui, X. Li, D.Wilkinson, J.Zhang, "Solid oxide fuel cell:materials, proprieties and performance", 2009.

L'effetto del drogante, in questo caso ittria, è quello di sostituire i cationi Zr^{4+} con Y^{3+} creando dunque vacanze nel reticolo poiché il numero di valenza dell'ittrio è inferiore a quello dello zirconio. La vacanza è considerata punto di trasporto per la conduzione ionica e dunque si parla di stabilizzazione della zirconia in questo senso.

L'8YSZ è sempre stato considerato un materiale adatto per SOFC poiché la conducibilità ionica presenta un massimo per l'8mol% di ittria che risulta essere la percentuale minima di contenuto di drogante per stabilizzare la struttura cubica fluorite della zirconia a temperatura ambiente.

Come rappresentato in Fig.3.2, si nota un innalzamento della conducibilità all'aumentare della percentuale di dopante fino all'8mol% circa, che procede di pari passo con un incremento delle vacanze di ossigeno. Con una percentuale maggiore di drogante, diventa predominante l'interazione elettrostatica tra i difetti rispetto all'aumento delle vacanze causando così un decremento della conducibilità poiché viene progressivamente ostacolato il movimento degli ioni ossigeno.

La Tab.1 ci permette di affermare che a parità di percentuale molare di dopante, si nota che all'aumentare della temperatura, l'energia di attivazione si abbassa; a parità invece di temperatura, aumentando la percentuale molare di drogante aumenta l'energia di attivazione necessaria per innescare la conduzione ionica.

Composizione	Energia di attivazione [eV]	
	400-500°C	580-1000°C
3Y ₂ O ₃	0.95	0.80
8Y ₂ O ₃	1.10	0.91
10Y ₂ O ₃	1.09	0.83
12Y ₂ O ₃	1.35	1.04

Tab.1 Energia di attivazione al variare della temperatura e composizione. Fonte: J.Fergus, R. Hui, X. Li, D.Wilkinson, J.Zhang, "Solid oxide fuel cell:materials, proprieties and performance", 2009.

3.2.2 Zirconia stabilizzata con scandia (ScSZ)

Il materiale principale usato come dopante e stabilizzatore per le SOFC a temperature intermedie è la scandia (Sc₂O₃) poiché presenta una conducibilità ionica maggiore rispetto alla già citata ittria e a qualsiasi altro dopante. Tuttavia lo svantaggio principale di elettroliti drogati con questo elemento è quello di avere un'articolata fase di assemblaggio poiché per la complessità del diagramma di stato è difficile avere equilibrio tra Sc₂O₃ e ZrO₂. Anche qui si ha per 6-7mol% la coesistenza tra la struttura monoclinica e cubica della fluorite, mentre per percentuali a partire da circa 8mol% si ha una fase chiamata β che presenta una struttura romboidale a bassa conducibilità dovuta a una distorsione del reticolo della fluorite. In generale si ha che la fase β si trasforma in una

struttura cubica a 1000°C, ma la percentuale di dopante per stabilizzarla varia anche in base al processo con cui viene prodotta.

L'elevata conducibilità manifestata dalla zirconia stabilizzata con scandia, è da attribuire alla ridotta differenza tra gli ioni di scandio e di zirconio che risulta essere la più bassa ottenibile (159pm per la zirconia e 160.6pm per lo scandio). L'energia di attivazione per la conducibilità nell'ScSZ aumenta al diminuire della temperatura come avveniva anche per l'YSZ, ma in questo caso l'andamento tende ad essere lineare e non presenta un cambio di concavità. Inoltre si può affermare che la conducibilità aumenta all'aumentare della temperatura e per una percentuale molare di scandio pari a 10 si ha la conducibilità massima.

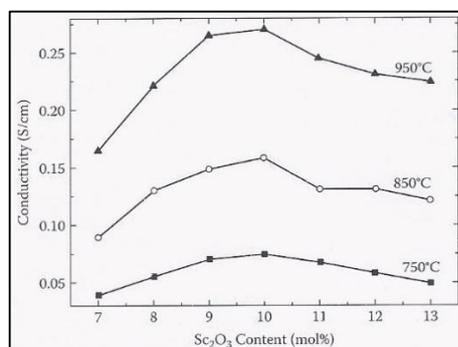


Fig.3.3 Conducibilità della zirconia stabilizzata con scandio al variare della temperatura. Fonte: C. Haering, A. Roosen, H. Schicjl, and M. Schnfller, *Solid State Ionic*, 2005.

Questo valore di conducibilità maggiore rispetto all'YSZ è da attribuire alla minore differenza interatomica. Questo implica una minore distorsione del reticolo e dunque del bisogno di un'entalpia minore per permettere il movimento degli ioni. Alle alte temperature (850-1000°C), dunque, l'energia di attivazione è minore rispetto all'elettrolita YSZ, mentre alle basse temperature (500 - 600°C) si ha un incremento di energia di attivazione rispetto all'YSZ poiché l'entalpia associata agli ioni di ossido e ai cationi dei dopanti decresce all'aumentare del raggio del dopante; a 500°C inoltre la conducibilità dell'ScSZ è pari se non inferiore all'YSZ. Un altro svantaggio della zirconia stabilizzata con scandia è dovuto a un alto contenuto di dopante (Sc₂O₃) poichè tende a trasformare la fase cubica in romboidale a 580°C riducendo così in modo significativo la conducibilità; infatti, come già detto, la fase β non è adatta al trasporto ionico. Per ostacolare questo cambiamento di fase si può agire in due modi:

- Limitando il contenuto di scandia a 8mol%;
- Facendo uso di codopanti come bismuto e itterbio.

3.2.3 Zirconia stabilizzata con altri dopanti e codoping

Oltre all'ossido di scandio e di ittrio, vengono spesso aggiunti altri droganti come La_2O_3 , Yb_2O_3 e CaO sempre per migliorare le proprietà del materiale. Aggiungendo per esempio itterbio, poiché il raggio ionico non differisce tanto da quello dello scandio, si ottiene una conducibilità ionica molto simile a quest'ultimo anche se inferiore.

Gli ossidi metallici bivalenti, come la magnesia (MgO) e l'ossido di zinco (ZnO), vengono spesso aggiunti per stabilizzare la zirconia poiché hanno un costo minore rispetto ad alcune terre rare trivalenti, ma presentano una buona conducibilità. Tuttavia la loro efficienza è ridotta rispetto alle terre rare, poiché hanno una stabilità termodinamica ridotta.

Il codoping, cioè l'aggiunta di più droganti, consente di migliorare le proprietà elettrochimiche, la stabilità chimica e termica e di abbassare il costo facendo uso di stabilizzatori che presentano proprietà ed effetti simili ai migliori droganti, ma che sono più accessibili economicamente. L'aggiunta di un terzo catione, dunque, tende solitamente a formare sistemi ternari, tra i quali i più implementati sono:

- Bi_2O_3 aggiunto all'ScSZ che permette di abbassare la temperatura di sinterizzazione, di aumentare la conducibilità dell'elettrolita e di inibire la transizione del reticolo da cubico a romboidale;
- ZnO aggiunto all'YSZ che aumenta la conducibilità a bordo grano, previene la densificazione e diminuisce la temperatura di sinterizzazione;
- Al_2O_3 aggiunto all'YSZ che consente un aumento della conducibilità e della facilità di sinterizzazione;
- Mn_2O_3 aggiunto all'ScSZ che, come il bismuto, abbassa la temperatura di sinterizzazione inibendo la trasformazione della fase β .

3.2.4 Effetti dell'invecchiamento e dei bordi grano

Un aspetto da tenere in considerazione con i materiali a base di zirconia è sicuramente l'invecchiamento, cioè la progressiva diminuzione di conducibilità ionica del materiale nel tempo. Si è constatato che questo decremento avviene quando la cella opera ad alte temperature (800 - 1000°C) e che l'effetto è più significativo per la ScSZ rispetto alla YSZ poiché i difetti tendono maggiormente a interagire tra di loro. Per sopperire a questo abbassamento, solitamente viene aggiunta una quantità maggiore di

drogante poiché si è osservato che, in presenza di quantità maggiori di quelle teoriche, la riduzione di conducibilità è minore.

Prendere in considerazione l'effetto del bordo grano è molto importante in quanto il passaggio da un grano all'altro tende a bloccare il trasporto ionico poiché si ha in genere un orientamento diverso dei layer e inoltre il bordo grano tende ad attirare verso di sé gli ioni ossigeno formando un accumulo e inibendo il movimento naturale dovuto a potenziali diversi.

Utile per spiegare questo effetto è il modello della barriera di Shottky secondo il quale il trasporto ionico avviene solo se si ha contatto diretto tra due bordi grano, non se sono presenti impurezze tra i due. Queste infatti tendono a bloccare il trasporto ionico riducendo notevolmente la conducibilità. L'effetto di blocco dato dai bordi grano non è comunque trascurabile e risulta essere minore all'aumentare delle temperature e della percentuale di drogante; le SOFC che operano a temperature intermedie risultano dunque essere maggiormente influenzate dall'effetto di riduzione dato dal bordo grano. Secondo questa teoria, inoltre, al diminuire della dimensione del grano aumenta la conducibilità, poiché si ha un aumento delle vacanze tra due grani e dunque maggiore possibilità di movimento; spesso vengono immesse delle piccole quantità di ossidi metallici (come il ZnO) per aumentare la conducibilità a bordo grano.

3.3 Materiali del catodo per elettroliti a base di zirconia

I materiali maggiormente utilizzati come catodo per questa tipologia di celle sono a base di LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 (struttura perovskite) che presentano stabilità chimica, elevata conducibilità ionica e coefficiente di espansione compatibile con gli altri elementi per evitare la rottura e il collasso totale della cella. Nonostante l' LaCoO_3 presenti la conducibilità più elevata, solitamente si preferisce usare l' LaMnO_3 poiché il primo reagisce maggiormente con l' ZrO_2 e ha un coefficiente di espansione termico (CET) leggermente maggiore. Tuttavia l' LaMnO_3 allo stato puro non è un buon conduttore elettrico, per questo si usano metalli alcalino-terrosi come Ca e Sr per aumentare le caratteristiche conduttive sempre mantenendo un CET adeguato. Il CET varia a seconda del tipo di drogante, della percentuale di dopante e della pressione parziale dell'ossigeno. Quest'ultima è definita come la pressione che è esercitata solo dall'ossigeno, e non da tutta la miscela di gas, su una superficie. Solitamente è preferibile utilizzare LaMnO_3 drogato di Ca in quanto ha un CET più basso rispetto a LaMnO_3 drogato di Sr per la stessa percentuale molare.

Per basse pressioni parziali dell'ossigeno si ha il passaggio da Mn^{3+} a Mn^{2+} che ha dimensioni maggiori e dunque causa una distorsione del reticolo.

Un altro fattore da tenere in considerazione è la reattività chimica del $LaMnO_3$ con ZrO_2 come elettrolita e $LaCrO_3$ usato come interconnettore. All'interfaccia tra catodo e interconnettore si ha la possibile formazione di una fase di $La_3Zr_2O_7$ e $SrZrO_3$ (per catodi a base di La, Sr, Mn) che incrementa la resistenza ohmica della cella, decrementando l'effetto del catalizzatore e riducendo così le performances della cella. Alcune volte si ha aggiunta di calcio poiché tende a reagire con gli altri elementi a temperatura maggiore, risultando così più stabile rispetto allo stronzio.

3.4 Materiali dell'anodo per elettroliti a base di zirconia

Per facilitare la reazione di ossidazione del carburante che avviene all'anodo e velocizzarla, è necessaria l'aggiunta di un catalizzatore. Ad esempio, risulta essere di largo impiego l'uso del nichel per i carburanti a base di H e C poiché è un buon compromesso tra costo non elevato e buone performances come catalizzatore e conduttore elettrico. Tuttavia il nichel non viene usato in forma pura in quanto avendo dimensioni atomiche maggiori della zirconia tenderebbe a degradare in modo rapido l'anodo dopo pochi cicli termici. Per questo motivo viene utilizzata una mistura di polveri di materiale elettrolitico come YSZ e polveri di Ni garantendo una porosità adeguata. L'uso di questo composto ha portato notevoli vantaggi, ovvero:

- Riduzione della differenza tra i CET esistenti tra YSZ e Ni aumentando dunque la vita utile della cella;
- Incremento dei siti utili per la reazione di ossidazione del combustibile;
- La struttura porosa assicura la diffusione del gas reagente nei siti opportuni e l'espulsione all'esterno del gas prodotto con minima resistenza;
- La presenza di zirconia assicura aderenza tra anodo ed elettrolita favorendo la longevità della cella.

La struttura dunque consiste in una distribuzione irregolare di Ni sulla quale è depositato un piccolo strato di YSZ attraverso electrochemical vapor deposition (EVD). In generale il rapporto ZrO_2/Ni varia da un 50/50 a un 40/60 con una dimensione delle polveri di circa $0.5 \mu m$ ottenendo una porosità del 30%.

Le molecole di H_2 vengono assorbite e dissociate sulla superficie del Ni e successivamente vengono trasportate e diffuse nei siti dove sono presenti gli ioni O^{2-} ; si forma così H_2O mentre gli elettroni vengono rilasciati circolando nel circuito esterno.

3.5 Elettroliti a base di ceria

La ceria allo stato puro non è considerata un ottimo conduttore ionico, per questo la conducibilità può essere indotta grazie all'aggiunta di droganti che presentino un numero di valenza basso. Come anche per i materiali precedenti, la conducibilità dipende dalla concentrazione e dalle caratteristiche proprie del drogante.

Importante è prendere in considerazione l'effetto del raggio del drogante, infatti sia la conducibilità che l'energia di attivazione sono dipendenti da esso: se il raggio del drogante è molto simile a quello di Ce^{4+} si ha la minima energia di attivazione e la massima conducibilità. In particolare la conducibilità risulta più elevata drogando il materiale con cationi trivalenti (come Sm^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+}) rispetto che con i bivalenti (come Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) poiché questi ultimi non presentano una sufficiente solubilità; gli ossidi formati coi cationi trivalenti vengono considerati come droganti per SOFC a medie temperature.

Se la ceria drogata è soluzione solida, grazie agli studi intrapresi da Vergard è possibile ricavare il raggio critico (r_c) per ioni trivalenti e bivalenti affinché la differenza fra le dimensioni sia minima, garantendo dunque la massima conducibilità e la minima energia di attivazione. In particolare si ottiene per ioni divalenti $r_c=0.1106$ nm, per ioni trivalenti $r_c=0.1038$ nm, confermando che il calcio (raggio ionico 0.1 nm) induce la maggiore conducibilità per ioni bivalenti, mentre il gadolinio (raggio ionico 0.105 nm) per ioni trivalenti poiché hanno lo scostamento minimo dal raggio critico.

Un modo differente, proposto da Mori, per tenere in considerazione la differenza dei raggi è dato dall'indice effettivo cristallografico che viene definito nel modo seguente:

$$I = \frac{r_c}{r_o} \cdot \frac{r_d}{r_h}$$

dove r_c è la media dei raggi ionici del catione, r_o rappresenta il raggio ionico effettivo dell'ossigeno, r_d è la media dei raggi ionici del drogante e r_h il raggio ionico del Ce^{4+} .

La massima conducibilità si ha quando questo indice tende a 1, poiché si ha una struttura non distorta della fluorite e l'entalpia tra drogante e vacanze di ossigeno è minimizzata. In particolare si verifica che al crescere dell'indice da 0 a 1, aumenta la conducibilità mentre l'energia di attivazione cala.

3.5.1 Ceria drogata con ossido di gadolinio (GDC)

Poiché il raggio del Gd^{3+} è quello che si avvicina di più al raggio critico, la ceria drogata con ossido di gadolinio (GDC) è la più usata per elettroliti in FC a medio-basse

temperature; la denominazione tipica è la seguente: $Gd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$. Come anche per gli altri materiali, la conducibilità dipende dalla quantità di Gd^{3+} e, poiché la concentrazione di vacanze dipende dalla temperatura, non esiste una percentuale molare unica che indica la massima conducibilità. Inoltre, anche il processo di fabbricazione influisce sulla percentuale di drogante per ottenere massima conducibilità e minima energia di attivazione poiché ne determina la microstruttura cristallina. Sperimentalmente si è ottenuto che la percentuale ideale ha un intervallo variabile tra il 15-25mol% per temperature comprese tra i 350°C e i 500°C.

L'effetto che hanno i bordi grano è da tenere in considerazione poiché GDC con un basso contenuto di drogante favorisce il bloccaggio degli ioni ossigeno e dunque un decremento della conducibilità. Questo perché i bordi grano tendono ad attrarre a sé le vacanze ostacolando così il regolare trasporto delle vacanze tra i diversi layer. L'effetto di blocco diminuisce all'aumentare del drogante: a 350°C passando da 5mol% a un 20mol% di gadolinia, si ha una diminuzione della resistenza a bordo grano da 58.4% a 14.6%. Aumentando inoltre le dimensioni dei grani si ha un decremento della conducibilità a bordo grano, mentre resta invariata internamente al grano. In particolare il valore all'interno dipende dallo spessore dell'elettrolita: più l'elettrolita è fine, maggiore sarà la conducibilità.

Per i droganti trivalenti, che sono quelli effettivamente utilizzati, l'energia di attivazione dipende da una componente dovuta al movimento (E_m) e una componente dovuta all'associazione dei difetti (E_a). In particolare la conducibilità presenta due andamenti diversi a seconda della temperatura:

- Ad alte temperature (800°C) si ha solo la componente E_m poiché le alte temperature sfavoriscono l'associazione di difetti;
- A basse temperature (400°C) entrano in gioco sia la componente E_m sia E_a .

Diverse prove hanno evidenziato che la presenza di impurezze di SiO_2 che si formano a bordo grano, influisce notevolmente sulla conducibilità; infatti a basse temperature si forma un film sottile di silicio che tende a bloccare il trasferimento regolare e naturale di ioni abbassando la conducibilità e aumentando l'energia di attivazione. Questo perché alle temperature intermedie, cioè quelle a cui operano le GDC, gli ioni Si^{4+} sostituiscono nel reticolo quelli di Ce^{4+} e, essendo il raggio ionico del silicio (0.026 nm) molto minore rispetto a quello della ceria (0.114 nm), induce una distorsione del reticolo che aumenta la resistenza reticolare innalzando l'energia di attivazione abbassando la conducibilità.

Nei materiali è dunque importante garantire anche una bassa percentuale di impurità poiché se elevata va a deperire le caratteristiche conduttive del materiale.

Per contrastare l'effetto delle impurezze di SiO_2 , viene aggiunto $\text{FeO}_{1.5}$ che in piccole percentuali (0.5mol%) elimina l'effetto negativo indotto dall'ossido di silicio e rende le caratteristiche del materiale quasi come se fosse privo di impurezze. Anche l'aggiunta di sempre piccole percentuali unitarie di ossidi metallici come CaO e TiO_2 tende a inibire l'effetto negativo del SiO_2 mentre l'aggiunta di Al_2O_3 e MnO_2 tende a decrementare la conducibilità. Come già detto, importante è sempre considerare le modalità con cui si ottiene l'elettrolita: aggiungendo cobalto (2%) a $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ si ha un incremento della conducibilità a bordo grano al diminuire della temperatura di sinterizzazione.

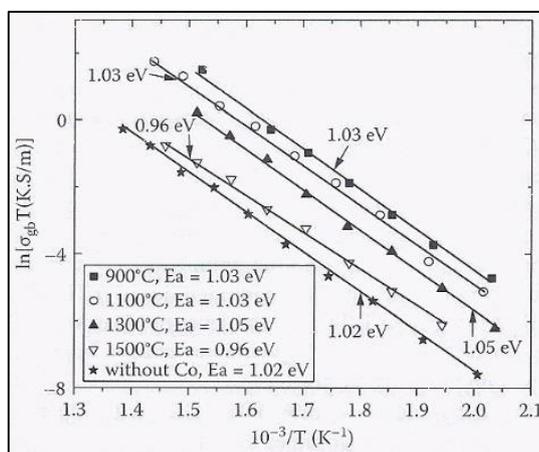


Fig.3.4 Conducibilità a bordo grano di $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ con 2% di cobalto sinterizzato a diverse temperature. Fonte: J.Fergus, R. Hui, X. Li, D.Wilkinson, J.Zhang, "Solid oxide fuel cell:materials, proprieties and performance", 2009.

3.5.2 Ceria drogata con ossido di samario (SDC)

Nonostante $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ manifesti la conducibilità più alta, è interessante parlare anche del samario poiché rappresenta il materiale che esibisce conducibilità più alta nel gruppo dei lantanidi (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ho, Tm, Yb), in particolare $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$.

La ceria drogata di ossido di samario viene comunemente chiamata SDC e presenta un andamento della conducibilità in funzione della percentuale di drogante prima crescente e successivamente, dopo aver raggiunto un massimo, decrescente. Studi approfonditi affermano che la conducibilità massima si raggiunge per una percentuale di drogante del 20%.

La presenza di un massimo è il prodotto di due effetti:

1. Il samario agisce come elemento sostituzionale aumentando il numero di vacanze nel reticolo e incrementando dunque la conducibilità ionica.
2. L'aggiunta di samario in quantità elevate tende ad aumentare l'interazione fra cationi dopanti e vacanze di ossigeno riducendone la mobilità e dunque la conducibilità ionica.

L'energia di attivazione è dunque il risultato tra l'attrazione tra cationi del dopante immobili e vacanze ioniche mobili che inducono un cambiamento del reticolo. Sopra il 20mol% di drogante, i cationi tendono a compattarsi notevolmente impedendo in modo significativo il trasporto ionico e innalzando l'energia di attivazione. Il contenuto del 20mol% è ideale anche per tenere in considerazione l'effetto del bordo grano: per $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ se il contenuto di samario aumenta, cala la conducibilità interna perché aumenta l'entalpia di associazione e migrazione, mentre la conducibilità a bordo grano sale perché risente meno dell'effetto dato dal bordo grano stesso. Nel complesso, tenendo conto dei due effetti, la conducibilità sale fino a $x=0.2$ e aumenta con l'aumentare della temperatura come evidenzia la Fig. 3.5.

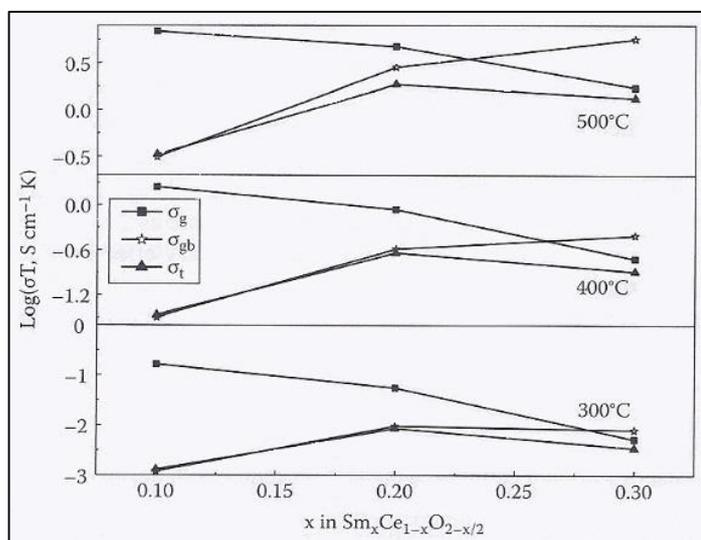


Fig.3.5 Confronto tra conducibilità a bordo grano σ_{gb} , conducibilità del grano σ_g , conducibilità totale σ_t , di $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ a diverse temperature. Fonte: J.Fergus, R. Hui, X. Li, D.Wilkinson, J.Zhang, "Solid oxide fuel cell: materials, properties and performance", 2009.

La curva di Arrhenius (Fig. 3.6) evidenzia non un andamento lineare, ma una curva che presenta una curvatura più accentuata quando si raggiunge una certa temperatura, detta temperatura critica T_c .

Secondo gli studiosi Zha, Zhan e Jung l'andamento della curva di Arrhenius è spiegabile nel seguente modo: al di sotto della T_c i cationi del drogante tendono a chiamare a sé le vacanze di ossigeno formando dei cluster ordinati; al di sopra di T_c l'attrazione risulta molto bassa e dunque le vacanze tendono a disporsi regolarmente e in modo naturale all'interno del reticolo. Ne risulta dunque che l'energia di attrazione dei cationi è un fattore importante da considerare. In particolare aumentando il drogaggio l'energia di attivazione (E_a) diminuisce fino a 0.2; successivamente è molto più alta e dunque la mobilità degli ioni risulta maggiormente impedita confermando quanto precedentemente detto.

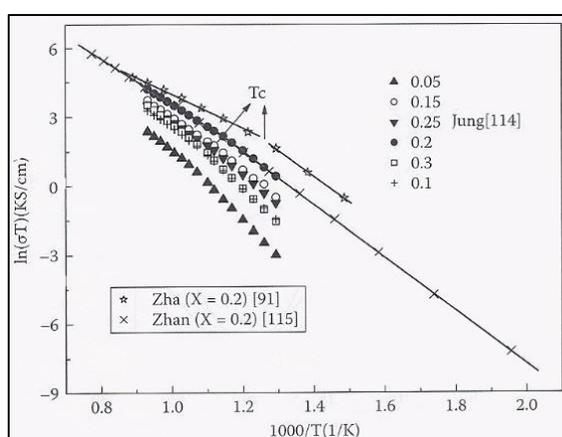


Fig.3.6 Andamento della conducibilità di $\text{Sm}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ al variare di x e temperatura. Fonte: J.Fergus, R. Hui, X. Li, D.Wilkinson, J.Zhang, "Solid oxide fuel cell: materials, properties and performance", 2009.

3.5.3 Ceria drogata con ittria (YDC)

Queste tipologie di celle, denominate come YDC, vengono utilizzate solitamente a temperature intermedie (500°C) e la formulazione che le descrive è $\text{Y}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$. Sperimentalmente si è constatato che questa tipologia raggiunge la conducibilità massima per valori del 16mol% di ittria. La conducibilità massima è comunque inferiore ai valori che si possono ottenere tramite droganti come samario e gadolinio, tuttavia il vantaggio di elettroliti a base di ceria drogati di ittrio consiste nell'ottenere una buona conducibilità a fronte di un costo minore del materiale poiché meno pregiato.

Come per gli altri materiali la conducibilità massima subisce delle variazioni in base al metodo di fabbricazione, ma comunque presenta il massimo in corrispondenza del 16%mol variando da 0.0043 a 0.0035 S/cm. Anche nella YDC, all'aumentare del drogante, l'energia di attivazione raggiunge un minimo e successivamente tende a crescere.

Si è dimostrato tramite prove sperimentali che l'aggiunta di sali, come carbonati, aumenta in modo significativo la conducibilità, per esempio si passa da un intervallo di $10^{-4} - 10^{-2}$ S/cm per YDC puro per temperature comprese tra 400 e 700°C a un range di $10^{-2} - 0.5$ S/cm per YDC con sali nel medesimo intervallo. Questo incremento di conducibilità implica un aumento della potenza elettrica.

3.5.4 Codoping della ceria

Il codoping, cioè l'aggiunta di più droganti contemporaneamente, ha il compito di contrastare l'ordinamento delle vacanze di ossigeno e di conseguenza di indurre una minore energia di attivazione per la conduzione favorendo un incremento della conducibilità ionica.

Uno dei codopanti più utilizzati fa uso contemporaneamente di samario e gadolinio che ha la seguente formulazione $\text{Sm}_x\text{Gd}_{0.15-x}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1.925}$. Questo materiale raggiunge la massima conducibilità per un valore di $x=0.05$ e questo valore non cambia al variare della temperatura di esercizio mentre invece la conducibilità aumenta all'aumentare della temperatura.

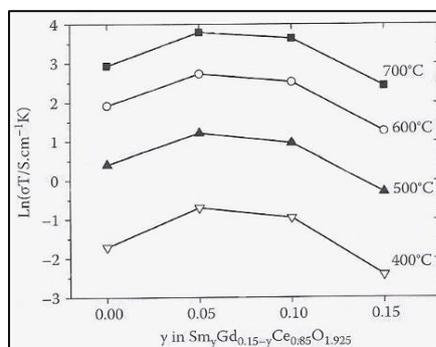


Fig.3.7 Effetto del samario in $\text{Sm}_x\text{Gd}_{0.15-x}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1.925}$ al variare della temperatura. Fonte: J.Fergus, R. Hui, X. Li, D.Wilkinson, J.Zhang, "Solid oxide fuel cell: materials, properties and performance", 2009.

Il materiale con l'aggiunta contemporanea di Sm e Gd, per temperature comprese tra i 400 e 700°C, presenta una conducibilità ionica maggiore rispetto a GDC e SDC mentre l'energia di attivazione è sempre inferiore a tutte le temperature. Oltre a incrementare la conducibilità, il codoping presenta un voltaggio del circuito maggiore rispetto ai materiali drogati con un solo elemento tra Sm e Gd.

Aggiungendo ittrio e lantanio ($\text{Y}_x\text{La}_{0.2-x}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$) per temperature comprese tra 750-850°C e per $x=0.06, 0.1, 0.14$ si ha un incremento della conducibilità del 40% e dunque un decremento dell'energia di attivazione.

Un'altra combinazione spesso implementata, che unisce ittrio e magnesio ($Y_{0.065}Mg_{0.12-x}Ce_{0.815}O_2$), presenta comportamenti ionici simili (conducibilità poco differenti) a GDC, ma con costi minori e maggiore stabilità in atmosfera riducente.

3.6 Materiali del catodo per elettroliti a base di ceria

I materiali utilizzati al catodo per elettroliti a base di ceria sono $LaFeO_3$ - e $LaCoO_3$ - in quanto, oltre ad avere un coefficiente di espansione termico molto simile a quello dell'elettrolita, non reagiscono con CeO_2 evitando quindi la formazione di composti secondari. Inoltre nelle fuel cells in cui sono presenti questi materiali non c'è necessità di rendere sottile il catodo, come invece avveniva nelle celle con elettrolita a base di zirconia, potendo dunque essere utilizzato come supporto della cella.

I droganti più comuni utilizzati sono elementi alcalini come Ca e Sr nei siti A e Co e Fe nei siti B; il drogaggio serve per aumentare la conducibilità elettrica. Si ottengono dunque composti come $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ e $LaFeO_3$. I primi possono avere un comportamento come semiconduttori o conduttori metallici a seconda del contenuto di Co: elevate quantità di Co incrementano la conducibilità poiché aumentano l'eccitazione termica e la possibilità di movimento. I secondi presentano una conducibilità più bassa essendo dei semiconduttori, ma presentano un migliore CTE di $LaCoO_3$ -. Per tenere in considerazione gli effetti positivi di entrambi, dunque, si usa un composto formato da entrambi i materiali denominato $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. Questo composto per $x=0.1$ ha un picco di conducibilità a $1000^\circ C$; aumentando la quantità di Sr, la conducibilità tende comunque ad aumentare, ma il picco si verifica per temperature più basse poiché l'aumento della temperatura tende a creare vacanze più rapidamente.

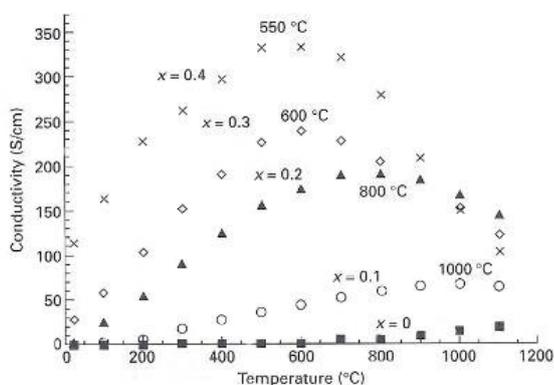


Fig.3.8 Conducibilità elettrica di $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ al variare delle temperatura e della percentuale di stronzio. Fonte: K. Huang, J.B. Goodenough, "Solid oxide fuel cell technology principles, performance and operations", 2009.

La composizione ottimale si ottiene per $x=0.4$ poiché risulta avere un bilanciamento tra buona conducibilità e CET praticamente uguale a CeO_2 . Importante è sottolineare il fatto che, a differenza di catodi a base di LaMnO_3 , quelli a base di LaFeO_3 e LaCoO_3 hanno la tendenza a perdere ioni ossigeno più facilmente dal reticolo, in particolare la perdita è maggiore per quelli in cui è presente il cobalto.

3.7 Materiali dell'anodo per elettroliti a base di ceria

Come avviene per gli elettroliti a base di zirconia anche in questo caso si usa come materiale anodico un insieme di polveri di materiale di cui è composto l'elettrolita (CeO_2), di nichel e di un'adeguata porosità. L'incremento di conducibilità fornito dall'aggiunta di nichel tuttavia non permette di raggiungere livelli di polarizzazione elevati come nell'YSZ.

Il vantaggio importante di questo anodo è di presentare una tolleranza cospicua a livelli alti di solfuri durante il contatto col carburante, poiché esiste una buona affinità elettronica tra CeO_2 e S migliore di CeO_2 e Ni. Il composto che si ottiene è dunque $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ che è termodinamicamente stabile e mantiene dunque lo zolfo (S) lontano dal nichel (Ni) tanto che molte volte non rappresenta un'impurezza, ma viene aggiunto volontariamente in fase di fabbricazione del componente.

3.8 Elettroliti a base di LaGaO_3

Gli elettroliti a base di LaGaO_3 presentano una struttura cristallina chiamata perovskite e tipicamente vengono espressi attraverso la formulazione ABO_3 . Nel nostro caso A rappresenta il catione trivalente La^{+3} , B il catione Ga^{+3} . In generale A possono essere lantanidi, alcalini terrosi e B alcalini, alcalino terrosi, metalli di transizione. Mentre il catione B è piccolo, l'A è così grande che può essere confrontato con quello dello ione ossigeno, necessitando dunque di un numero di coordinazione pari a 12. Si ottiene dunque una struttura che presenta lo ione La^{+3} al centro di un cubo e gli anioni al centro di ogni spigolo. Collegando tra loro gli anioni si definisce un poliedro particolare formato da 6 facce quadrate e 8 facce triangolari.

Il catione Ga^{+3} si trova ai vertici del cubo di riferimento originario, ottenendo così strutture ottaedriche composte dalle facce triangolari del poliedro di coordinazione del catione La^{+3} . Il collegamento del poliedro del Ga^{+3} avviene attraverso facce, anche se non in modo diretto, e la struttura che si ottiene è chiamata perovskite.

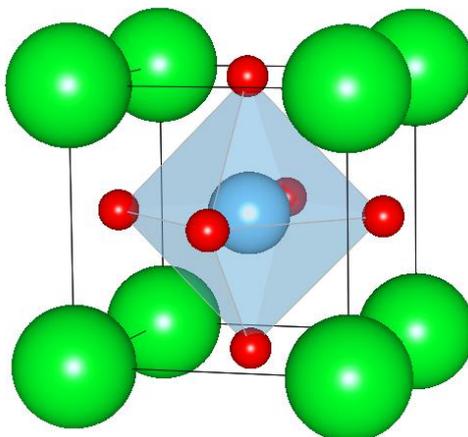


Fig. 3.9 Struttura della perovskite (in rosso ioni ossigeno, in blu i cationi di gallio, in verde cationi di lantanio).
Fonte: <http://www.er-c.org/>

La struttura perovskitica di base (LaGaO_3) solitamente viene drogata tramite l'aggiunta di Sr^{2+} e Mg^{2+} ottenendo così una conducibilità ionica maggiore ed efficienze più alte a temperature intermedie rispetto a elettroliti a base di zirconia. Il composto drogato in questo modo è denominato con la sigla LSGM.

L'aggiunta di Sr^{2+} contribuisce ad aumentare il numero di vacanze causando un aumento della conducibilità ionica. In particolare lo stronzio tende a formare associazioni di vacanze, ma essendo a bassa energia, si è ricavato che fino a 10mol% la conducibilità non decresce, mentre oltre tale valore Sr^{2+} tende a formare fasi secondarie come La_4SrO_7 che tendono ad abbassare la conducibilità poiché è presente meno drogante per la formazione di vacanze. Anche l'aggiunta di Mg^{2+} provoca un incremento delle vacanze poiché agisce nei siti del Ga e l'aggiunta di questo elemento non supera il 20mol%. Mg^{2+} ha un effetto importante in quanto permette di innalzare al 20mol% il contenuto di Sr^{2+} senza che si formino fasi secondarie. Questo effetto è da attribuire ad un allargamento del parametro reticolare poiché le dimensioni del magnesio sono maggiori rispetto a quelle del gallio.

La conducibilità dell'LSGM è maggiore dell'YSZ e simile a GDC, ma il vantaggio vero risiede nel fatto che risulta essere più stabile rispetto a Ce^{4+} in atmosfera riducente. Si è stimato sperimentalmente che la massima conducibilità è data da due composti principali: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$ e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$.

L'uso di dopanti come cobalto (Co) e ferro (Fe) aumenta la conducibilità dell'elettrolita e in particolare il cobalto tende ad avere un effetto maggiore soprattutto a basse temperature. Aggiungendo cobalto superiore a 20mol% non si notano sostanzialmente effetti e dunque la percentuale del 20%mol è presa come riferimento

massimo. All'interno della cella è importante bilanciare tra loro due effetti dovuti alle aggiunte di ferro e cobalto:

- All'aumentare del drogante la resistenza ionica diminuisce;
- Al diminuire del drogante la resistenza elettrica aumenta.

Per il ferro il giusto bilanciamento si ottiene per percentuali molari pari a 20. L'aggiunta di nickel presenta effetti simili a quelli già citati del cobalto. Si evidenzia infine come la riduzione di spessore dell'elettrolita, migliori le performances aumentando la conducibilità e la potenza ottenibile dalla cella, il mercato infatti si sta sempre più evolvendo verso elettroliti con spessori molto piccoli ottenuti con tecniche di deposizione molto sofisticate.

3.9 Materiali del catodo per elettroliti a base di LaGaO_3

I materiali migliori del catodo per elettroliti a base di LaGaO_3 sono, così come per i materiali a base di CeO_2 , i perovskiti a base di LaCoO_3 . La scelta ricade su questa tipologia di materiali poiché hanno compatibilità chimica con materiali a base di LaGaO_3 ed eccellenti prestazioni elettrocatalitiche. Usando come droganti Fe, Co, Ni come elementi sostituzionali nei siti B del LaGaO_3 è possibile ottenere, anche per piccole quantità, un aumento di conducibilità elettrica. Altri materiali usati in questo tipo di celle sono:

- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_3\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ denominato LSCN;
- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ denominato LSCo;
- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ denominato LSFN;
- $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ denominato LSM;
- $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ denominato SCF.

Naturalmente l'insieme di questo mix di elementi non permette di avere un comportamento catalitico unico e costante ma subisce delle piccole variazioni. Nonostante ciò è stato sperimentato che SCF presenta una densità di flusso di ioni molto elevata e dunque una conducibilità alta.

3.10 Materiali dell'anodo per elettroliti a base di LaGaO_3

Come già precedentemente esposto, è logico pensare che un insieme di polveri di LSGM di polveri di Nichel con un'opportuna porosità sia la scelta migliore per fabbricare l'anodo. Tuttavia per celle con elettroliti a base di LaGaO_3 , questa soluzione

non risulta essere adeguata poiché si ha che il nichel tende a reagire con LSGM portandolo a degradarsi progressivamente e ad abbassare in questo modo la potenza producibile dalla cella. Si ha infatti che l'ossido di nichel (NiO) reagisce con La formando LaNiO_3 e La_2NiO_4 durante il processo di fabbricazione. Per risolvere questo problema si sostituisce LSGM+Ni con CeO_2 +Ni, evitando quindi la formazione di componenti secondari non voluti che abbassano la conducibilità.

Si può tuttavia risolvere il problema precedentemente esposto anche in maniera meno drastica: la soluzione consiste nell'interporre un piccolo film di CeO_2 tra l'elettrolita e l'anodo con lo scopo di evitare il contatto e quindi evitare la formazione di LaNiO_3 . In questo modo si ha un incremento del doppio delle performances poiché si blocca la reazione tra Ni e LSGM lasciando invariata la reazione tra CeO_2 e Ni che non è dannosa per le prestazioni.

Poiché a 1300°C (temperatura di sinterizzazione) si forma la fase resistente, per contrastare ciò si sostituisce $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_2$ con $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ come interposto. In questo modo si ha uguale affinità chimica fra i diversi La dell'interposto e del LSGM permettendo di fermare la diffusione di La e dunque evitare la formazione di $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. Come risultato si ha un incremento della potenza e una stabilità migliore della cella.

CAPITOLO 4

Utilizzo delle SOFC in un impianto di cogenerazione

4.1 Perché scegliere le celle a combustibile a elettrolita solido?

Lo sviluppo di tecnologie basate su SOFC è prevalentemente volto all'uso per la distribuzione di energia elettrica in ambito stazionario e il continuo sviluppo di questa tecnologia è da attribuire alla potenzialità intrinseca di tali celle. I vantaggi principali delle celle a combustibile a elettrolita solido sono:

- Flessibilità nella scelta dei combustibili, poiché l'idrogeno può essere ricavato da gas naturale, metano, propano, butano e diesel.
- Elevata vita potenziale, infatti è maggiore rispetto ad altre tipologie, raggiungendo le 40000 – 80000 ore di lavoro.
- Costo contenuto, poiché non contengono al loro interno metalli nobili molto costosi come platino, argento, palladio.
- Gestione agevole dell'elettrolita in quanto, essendo allo stato solido, risulta facile da sostituire e non è corrosivo, oltre a fungere da supporto strutturale della cella; inoltre, non essendo liquido, si hanno minori problemi in fase di design della cella.
- Possibilità di installazione in luoghi chiusi in quanto, non presentando organi meccanici in movimento, l'inquinamento acustico è ridotto al minimo.
- Emissioni dannose in atmosfera molto ridotte, poiché il monossido di carbonio viene convertito in biossido di carbonio alle alte temperature a cui operano le SOFC.
- Efficienza elevata raggiungibile risultando la più elevata fra tutte le fuel cells attualmente disponibili.
- Implementazione in impianti per la cogenerazione, in quanto l'elevata temperatura a cui lavorano (900-1000°C) permette di avere in uscita dei gas caldi (800 - 850°C) che vengono spesso sfruttati per movimentare turbine per recuperare energia elettrica. Inoltre, attraverso scambiatori di calore, è possibile estrarre energia termica utile per innalzare il rendimento totale della cella.

L'uso di SOFC in impianti per la cogenerazione comporta notevoli vantaggi come il minor consumo di energia primaria grazie ad un'efficienza più alta del sistema, riducendo così i consumi di combustibili e portando a un decremento delle sostanze inquinanti. Inoltre le perdite di linea sono ridotte poiché gli impianti sono spesso vicini all'utenza finale. Un problema che porta con sé l'uso di un impianto per la cogenerazione è il rischio che non venga sfruttato in maniera opportuna tutto il suo potenziale in quanto non sempre si ha la stessa richiesta di elettricità e calore contemporaneamente. Questo squilibrio delle utenze porta a uno spreco di energia in eccesso se la richiesta è minore, dunque spesso si fa uso di accumulatori di energia che tendono a mantenere i rendimenti totali su buoni livelli.

Un altro problema può verificarsi nei mesi estivi, perché la richiesta di calore per le utenze è molto più bassa rispetto ai mesi invernali, dunque molta energia andrebbe persa; tuttavia grazie a sistemi denominati chiller ad assorbimento, è possibile generare energia frigorifera, utile ad impianti di condizionamento, utilizzando il calore come sorgente principale di energia anziché l'elettricità. In questo modo l'utilizzo dell'energia termica ricavata dall'impianto viene massimizzato. In questi casi dunque si parla di sistemi per la trigenerazione di energia.

4.2 SOFC in un impianto per la cogenerazione

Per aumentare il rendimento della cella a combustibile a elettrolita solido, come già accennato, solitamente la si inserisce in impianti per la cogenerazione dell'energia; infatti si sfruttano sia l'elettricità prodotta dalla cella, sia il calore che si ha in uscita come prodotto della reazione.

Il ciclo termodinamico di base per l'impianto è il ciclo Brayton-Joule, composto sostanzialmente da un compressore e da una turbina calettati sullo stesso albero e da due scambiatori di calore (di cui uno è una camera di combustione poiché cede calore al fluido dall'esterno) (Fig.4.1b). Il ciclo termodinamico ideale è rappresentato in un diagramma T-s (Temperatura-Entropia) nella Fig.4.1a e si compone delle seguenti fasi:

- 1→2' il fluido di lavoro viene compresso isoentropicamente;
- 2'→3 viene ceduto calore (Q_{23}) da una sorgente calda al gas in condizioni isobare;
- 3→4' il fluido si espande in turbina sempre in condizioni isoentropiche fornendo lavoro utile all'esterno (L_n);
- 4'→1 il fluido cede calore (Q_{41}) a una sorgente fredda in condizioni isobare.

Tenendo conto delle irreversibilità termodinamiche si ottiene il ciclo reale che può essere modificato come segue:

- La compressione diventa 1→2 poiché non è isoentropica ma politropica;
- L'espansione diventa 3→4 poiché non è isoentropica ma politropica.

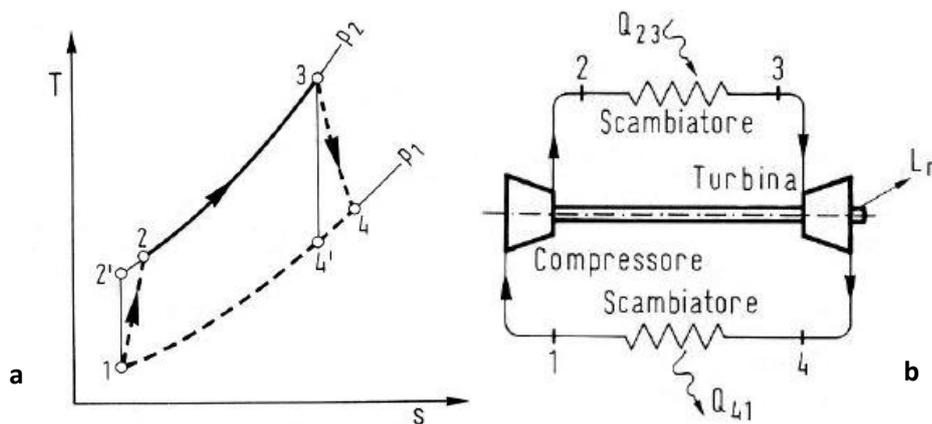


Fig.4.1 Rappresentazione del ciclo termodinamico in un diagramma T-s (a) e delle schema d'impianto (b).
Fonte: A. Cavallini, L. Mattarolo, "Termodinamica applicata", Cleup, 1992.

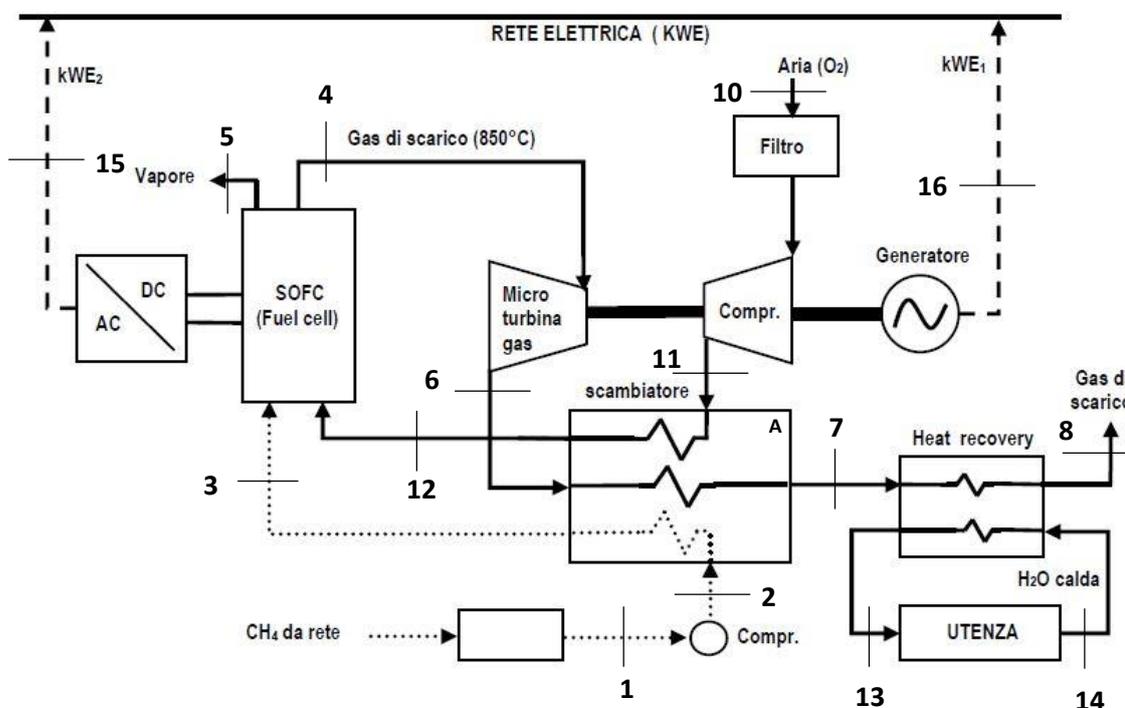


Fig.4.2 Schema impianto combinato SOFC e microturbina gas per la cogenerazione. Fonte: B. Audisio, "NEXT ENERGY: la prossima rivoluzione industriale", 2011.

La Fig.4.2 rappresenta una schematizzazione semplificata ma esaustiva di come funzionino le SOFC in un impianto di cogenerazione; sostanzialmente si ha che la camera di combustione è sostituita dalla cella a combustibile a ossido solido.

Il metano proveniente dalla rete viene convogliato, dissociato (in modo tale da ottenere H_2) [1] e compresso uscendo nelle condizioni [2] dal compressore. Successivamente viene fatto passare nello scambiatore di calore a superficie A dove riceve calore dai gas caldi provenienti dalla turbina uscendo così ad una temperatura maggiore [3]. L'aria [10] entra in condizioni atmosferiche all'interno del compressore ed esce in condizioni [11] ovviamente ad una pressione maggiore; passa anch'essa all'interno dello scambiatore di calore A dove riceve calore sempre dai gas in uscita dalla microturbina a gas. L'aria esce così in condizioni [12] a circa $1000^\circ C$ pronta ad entrare nella SOFC.

Il carburante nelle condizioni [3] e l'ossigeno nelle condizioni [12] entrano nella SOFC rispettivamente nell'anodo e nel catodo; avviene la reazione elettrochimica che permette l'estrazione di energia elettrica utile che viene trasformata da continua in alternata tramite un inverter e mandata alla rete [15]. I prodotti in uscita dalla cella a combustibile sono vapore acqueo [5], che viene immesso in atmosfera, e gas di scarico a temperature elevate ($850^\circ C$ circa) [4], che viene fatto espandere in turbina per permettere l'estrazione di altra energia elettrica attraverso un alternatore [16]. Il gas in uscita dalla turbina [6], come precedentemente esposto, viene fatto fluire all'interno di uno scambiatore e cede calore all'aria e al combustibile provenienti dai compressori.

I gas di scarico escono dunque dallo scambiatore in condizioni [7] e poiché sono ancora abbastanza caldi, vengono usati per riscaldare l'acqua delle possibili utenze, in modo tale da rendere più alto possibile il rendimento del ciclo. L'acqua calda disponibile per le utenze esce in condizioni [13] mentre il gas di scarico, ormai a temperature basse, viene convogliato ed espulso all'esterno [8].

Conclusioni

La tesi fornisce un documento valido riguardo lo sviluppo delle celle a combustibile con particolare approfondimento per quelle che presentano un elettrolita solido; quest'ultime rappresentano la tecnologia volta ad avere il maggiore accrescimento nel prossimo decennio.

Nonostante l'enorme possibilità di sviluppo e i vantaggi che le celle a combustibile a elettrolita solido presentano, esse sono ancora soggette ancora ad alcune limitazioni che ne impediscono l'estensione su un ampio mercato. Il problema principale è costituito dall'investimento iniziale, tuttavia negli ultimi anni soprattutto in America e Asia, lo Stato sta cercando di favorire con delle agevolazioni economiche lo sviluppo di questa tecnologia. La propensione verso l'uso di celle a combustibile è dovuto al fatto di ottenere inquinamento atmosferico e acustico pari a zero e alla possibilità di ricavare energia elettrica e termica allo stesso tempo.

L'espansione delle celle a combustibile risulta avere dunque un campo ancora limitato che protende a tecnologie soprattutto in ambito militare e aerospaziale, dove le possibilità economiche di investimento sono maggiori. Tuttavia, in America si stanno realizzando sempre più anche applicazioni domestiche, con dispositivi sviluppati maggiormente da Siemens e Mitsubishi che forniscono elettricità e riscaldamento. Queste stazioni sono direttamente implementabili in ambito domestico dove vanno a sostituire completamente o in parte l'uso di energia elettrica fornita dalla rete.

Tecnologie che sfruttano idrogeno come combustibile primario si stanno espandendo anche nel settore automotive dove case automobilistiche come Audi ha già implementato modelli (ad esempio l'A7 Sportback h-tron) disponibili sul mercato.

Gli studiosi ipotizzano che nei prossimi dieci anni questa tecnologia si svilupperà in maniera capillare andando a sostituire in gran parte l'uso di fonti primarie e che possa essere la chiave per un futuro più ecosostenibile.

Bibliografia

- O'Hayre R.P., Cha S., Colella W., Prinz F.B., 2006, *Fuel cell fundamentals*, John Wiley & Sons;
- Fergus J., Hui R., Li X., Wilkinson D., Zhang J., 2008, *Solid oxide fuel cells: Materials Properties and Performance*, CRC Press.
- Huang K., Goodenough J.B., 2009, *Solid oxide fuel cell technology: Principles performance and operations*, Elsevier.
- E. Bernardo, G. Scarinci, "Lezioni del corso di Scienza e Tecnologia dei Materiali", 2013.
- Sharaf O.Z., Orhan M.F., 2014, "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and application", *Renewable Energy Review*, pag. 810-853.
- Boudghene Stambouli A., Traversa E., 2002, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6, pp.433-455.
- Elmer T., Worall M., Wu S., Riffat S.B., 2015, "Fuel cell technology for decarbonized built environment: state of the art review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42, pp. 913 - 931.
- Falcade T., Malfatti C.F., 2012, "Fuel cell: a review and a new approach about YSZ solid oxide Electrolyte deposition direct on LSM porous substrate by spray pyrolysis".
- Yamamoto O., 2000, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects", *Electrochimica Acta* 45, pp.2423 – 2435.
- Singhal S.C., 2000, "Advances in solid oxide fuel cell technology", *Solid State Ionic* 135, pp.305 – 313.
- Singhal S.C., 2000, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications", *Solid State Ionic* 152 - 153, pp.405 – 410.
- Barron R., Hamilton E., Smith C., "Chemistry of the Main Group Elements", 2014.