



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Università degli studi di Padova

Dipartimento di Scienze Chimiche

Corso di laurea triennale in Scienza dei materiali

Celle a combustibile ad ossido solido reversibili

Relatore: Antonella Glisenti

Tesi di Laurea triennale in Scienza dei Materiali

Enrico Cremonesi

N° matricola 2009010



INDICE

- Introduzione
- Principio di funzionamento r-SOFC
- Vantaggi mantenimento r-SOFC
- Componenti: elettrolita
- Elettrodi
- Stoccaggio Idrogeno
- Produzione Idrogeno
- Conclusioni
- Bibliografia



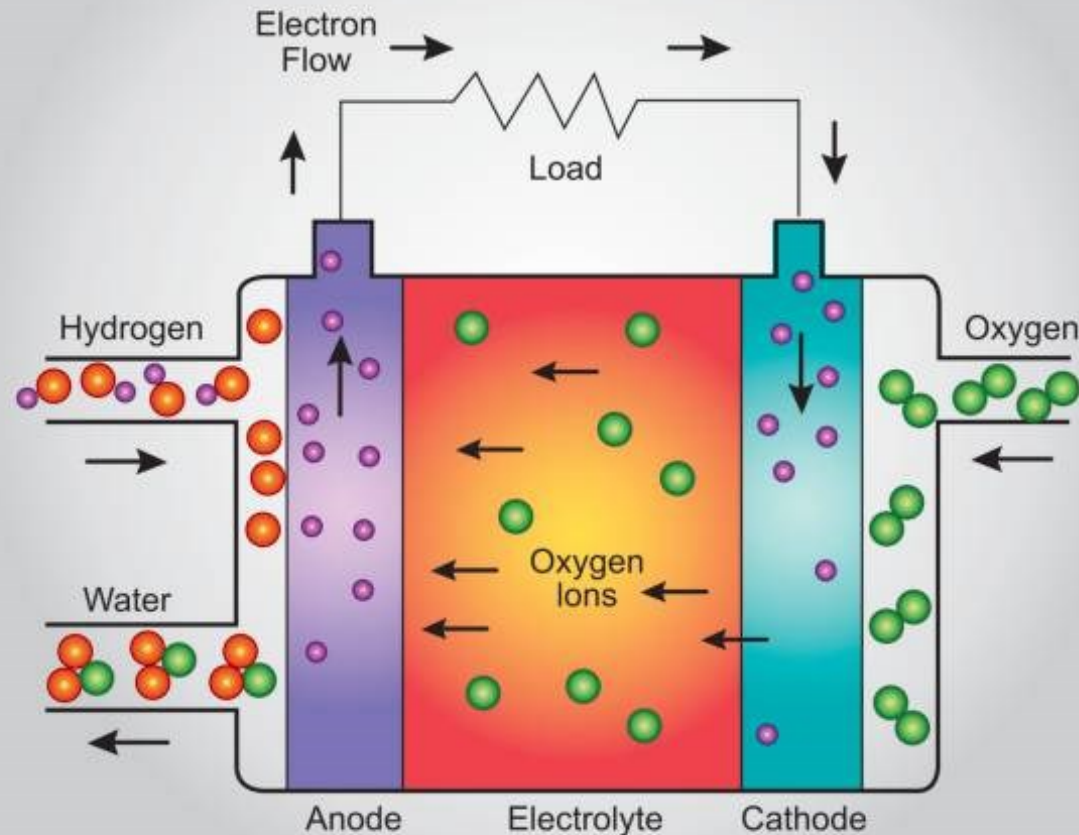
Introduzione

Le celle a combustibile ad ossido solido reversibili (r-SOFC) sono dispositivi elettrochimici che permettono di ottenere energia elettrica da energia chimica (funzionamento come celle combustibili ad ossido solido) e viceversa (funzionamento come celle elettrolitiche ad ossido solido), a seconda della specifica necessità.

Questa specificità fa delle r-SOFCs dispositivi strategici per l'immagazzinamento di energia.

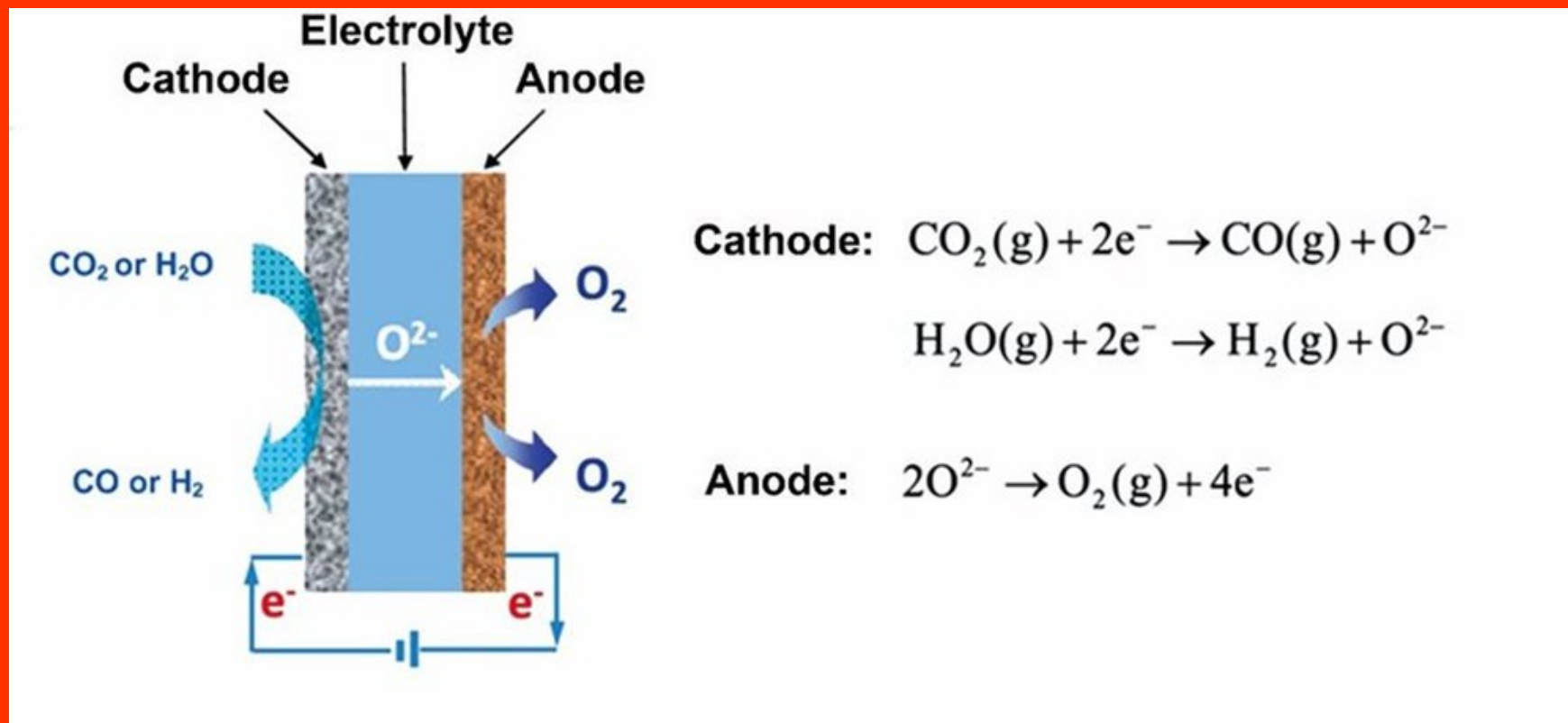
Principio di funzionamento SOFC

Solid Oxide Fuel Cell



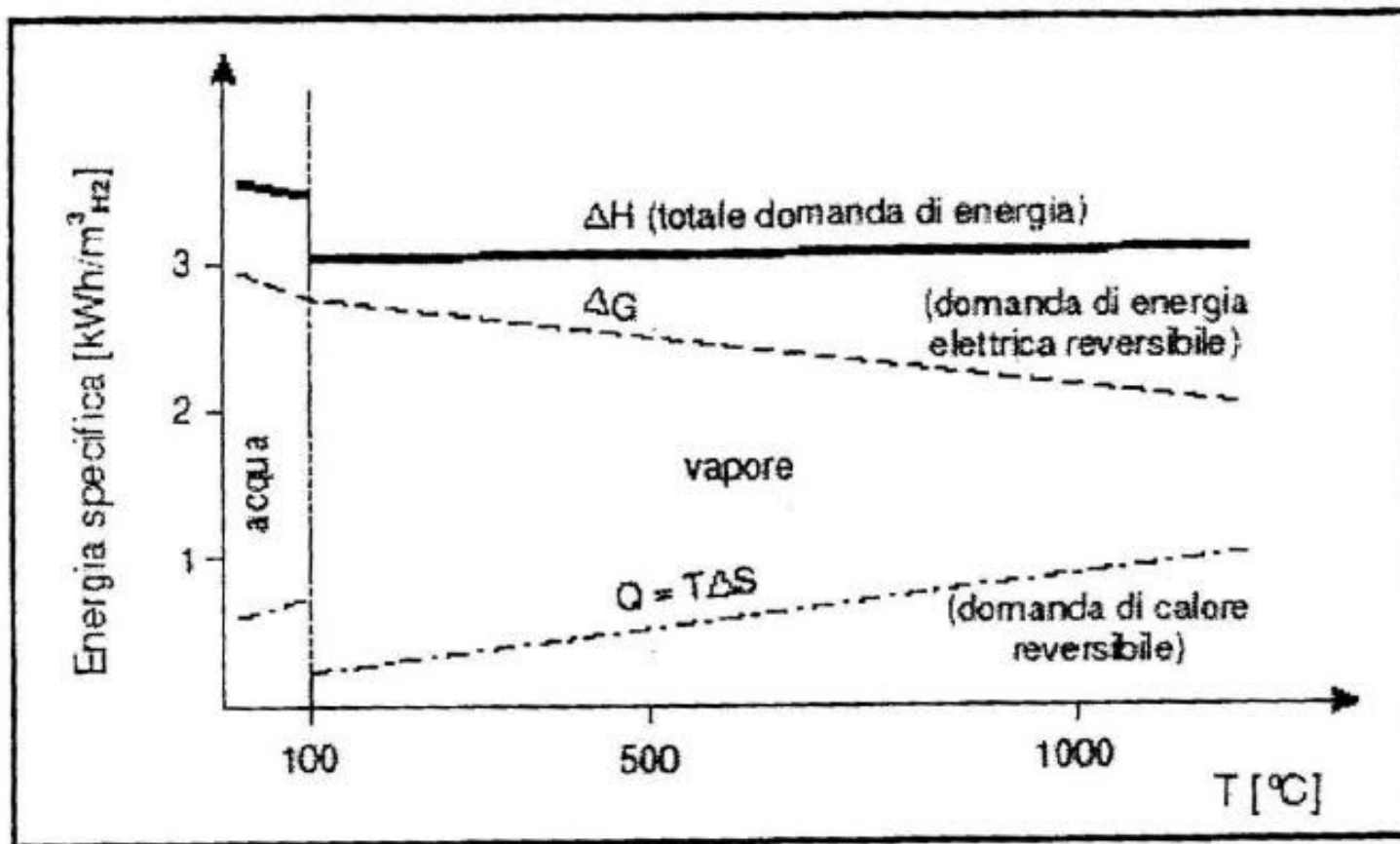
La cella è costituita principalmente da 3 componenti: anodo, catodo ed elettrolita.

Principio di funzionamento SOEC



Inversamente alla SOFC, l'elettrolizzatore ad ossido solido produce idrogeno tramite la scissione dell'acqua fornendo energia elettrica.

Richiesta energetica SOEC



A differenza degli elettrolizzatori a bassa temperatura nelle SOECs parte dell'energia può essere termica

Domanda energetica in funzione alla temperatura.

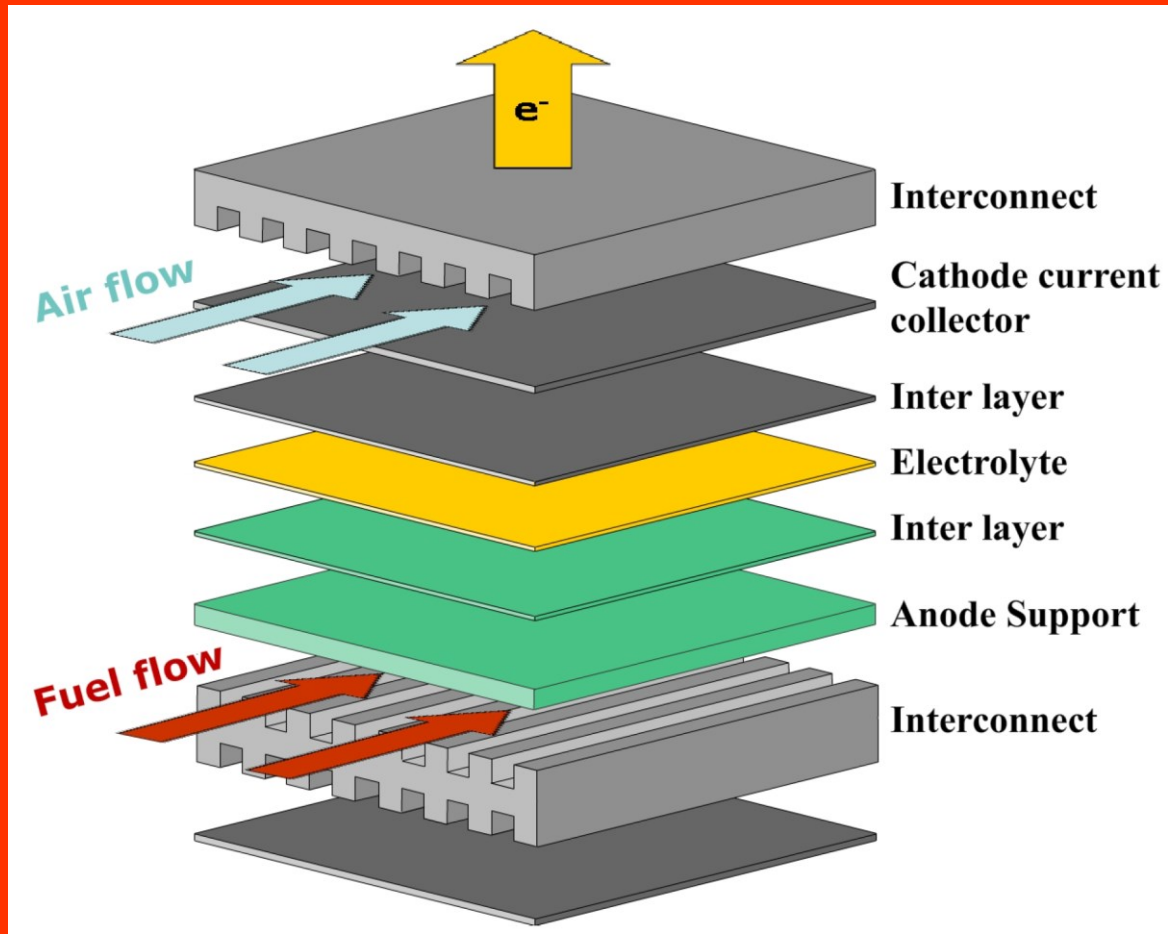


Vantaggi mantenimento r-SOFC

Riassumendo, uno strumento singolo che sfrutta un utilizzo doppio permette un risparmio economico non indifferente visto il conseguente raddoppiamento delle spese dovuto a strumenti secondari comunque essenziali come pompe, compressori e scambiatori di calore, oltre al raddoppio delle risorse come gli ossidi metallici per la costruzione.

Tuttavia la funzione principale di una r-SOFC è la possibilità di mantenersi sotto forma di accumulatore nel momento in cui si forma una sovrapproduzione energetica eccessiva o non prevista, ovvero quando le batterie associate alla FC non sono più operative.

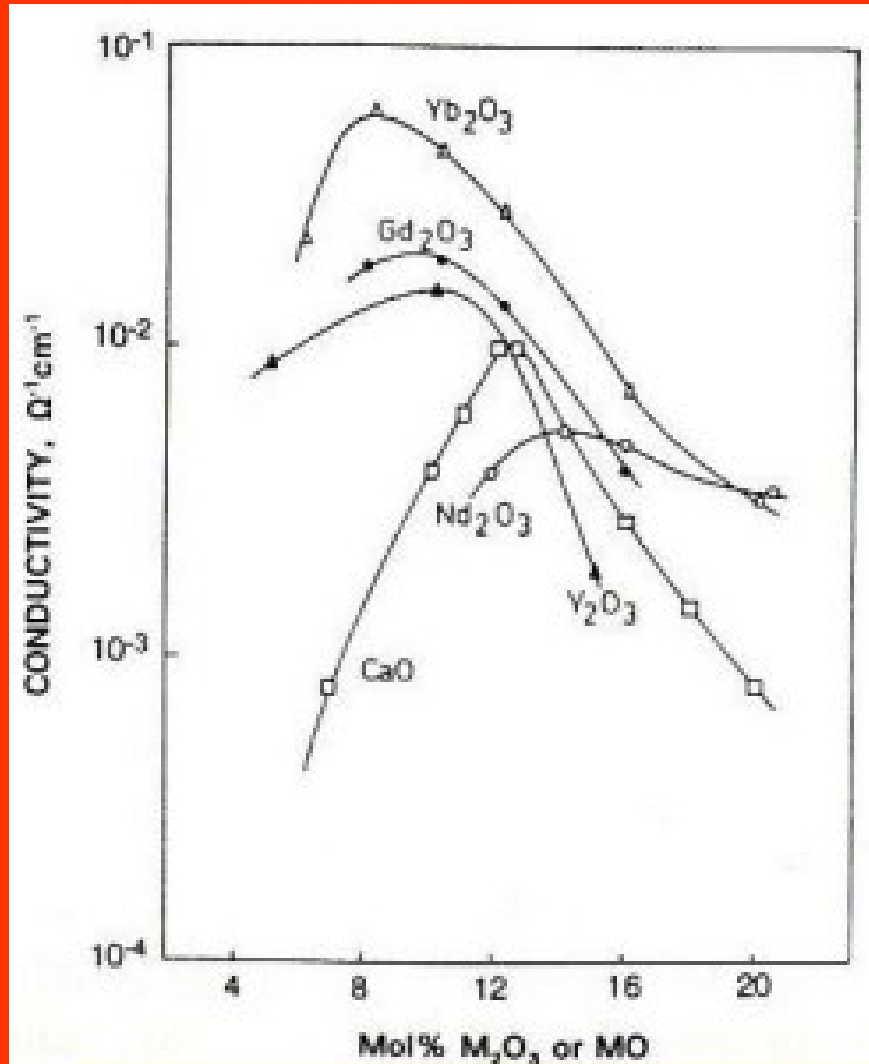
Materiali per le r-SOFC



L'elettrolita è la componente primaria delle r-SOFC , influenza la temperatura operativa e il tipo di elettrodo associato, tuttavia la sfida maggiore per le FC reversibili è costituita dagli elettrodi perché le caratteristiche di reattività e stabilità in ambienti tanto diversi sono più difficili da realizzare.

Per produrre maggiori quantità energetiche vengono connesse più celle seguendo un collegamento a serie tramite uno strato di interconnessione

Zirconia stabilizzata

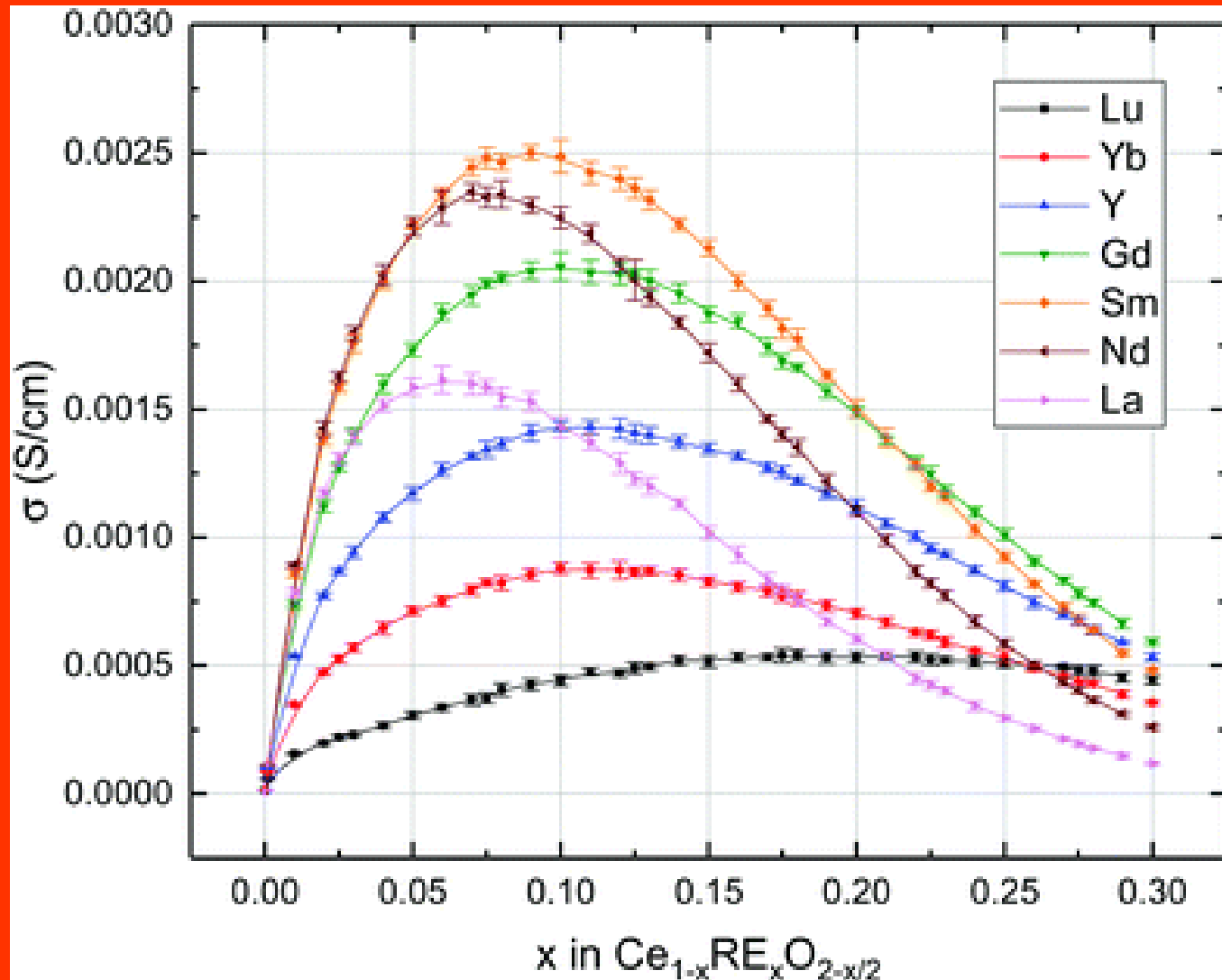


La Zirconia viene dopata con un generico ossido metallico per garantire la conduzione ionica. Gli ossidi più frequenti sono Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 e Yb_2O_3 . Il dopaggio è efficiente per elementi metallici con il raggio atomico simile al raggio ionico dello Zr^{4+} .

Andamento della conducibilità ionica in funzione alla concentrazione di metallo negli ossidi dopanti



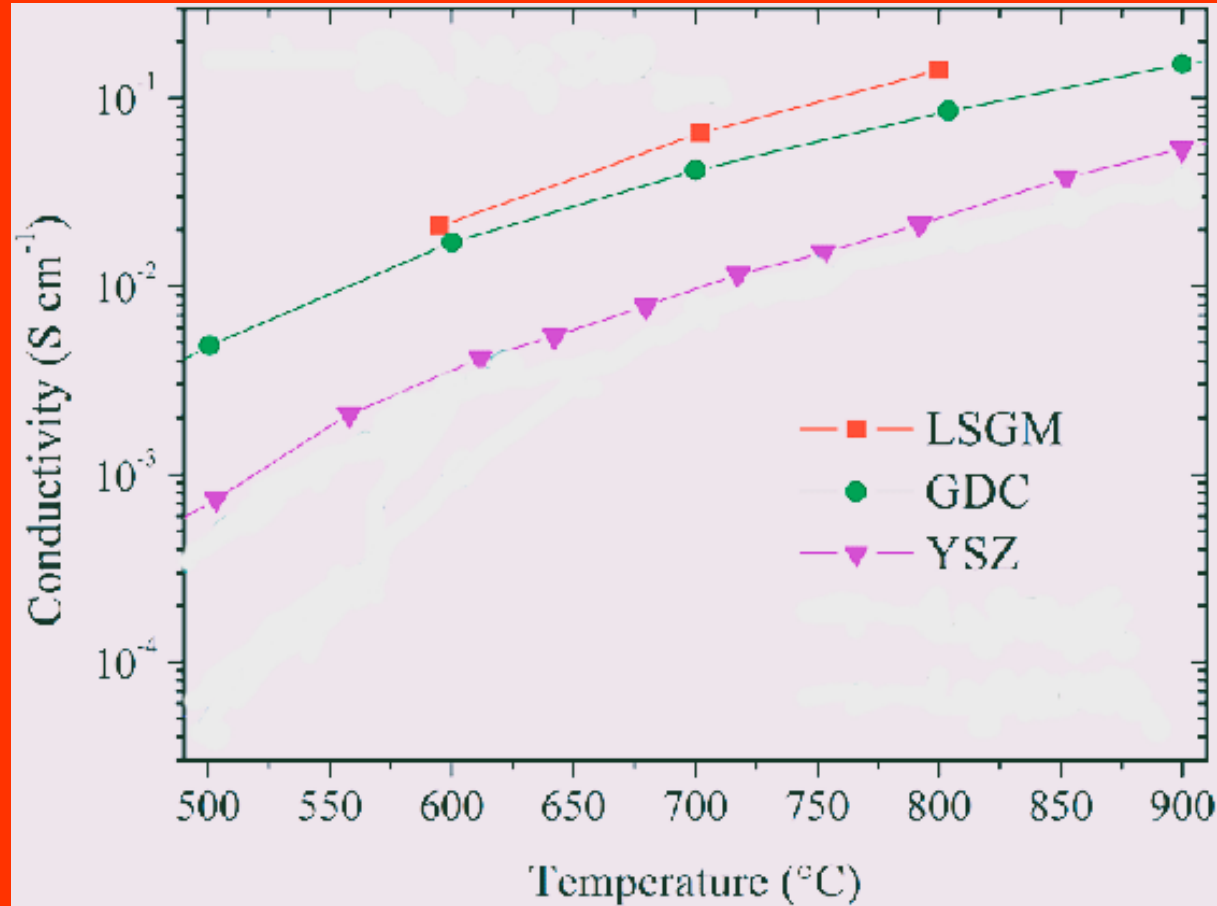
Ceria



La Ceria possiede una struttura cubica simile alla Fluorite, di per sé non possiede una buona conduzione ionica, tuttavia il Ce^{4+} possiede un raggio atomico sufficientemente largo da permettere l'utilizzo di vari dopanti come Ln, Sm, Nb, e Gd.

Andamento della conducibilità ionica in funzione della concentrazione di dopante sulla Ceria

Elettroliti alternativi



L'elettrolita può essere fabbricato con altri ossidi metallici dopati (es. Bi_2O_3) altrimenti possono essere usate le perovskiti.

Un esempio è sicuramente il LaGaO_3 che, dopato con Sr e Mg produce una perovskite che possiede, oltre ad una compatibilità alle condizioni di lavoro delle nostre r-SOFC, una conduzione ionica a 650 °C simile al valore ottenuto dalla Zirconia stab. a 800 °C.

Confronto dei 3 principali elettroliti



Parametri che influenzano le r-SOFC

Materials	Temperature (°C)	Conductivity (S.cm ⁻¹)
4.5 YSZ	300	1.95×10^{-7}
	400	2.96×10^{-6}
	500	1.03×10^{-5}
	600	8.84×10^{-5}
	700	2.24×10^{-4}
8 YSZ	300	3.14×10^{-7}
	400	5.76×10^{-6}
	500	5.86×10^{-6}
	600	4.55×10^{-5}
	700	2.74×10^{-4}
10 YSZ	300	2.21×10^{-8}
	400	2.40×10^{-6}
	500	1.70×10^{-5}

Conducibilità ionica di vari campioni di YSZ a varie temperature

Il parametro che maggiormente influisce sulla resa finale è la temperatura. Le r-SOFC rispetto ad altre FC lavorano ad un range di temperature relativamente alte (600-1000 °C)

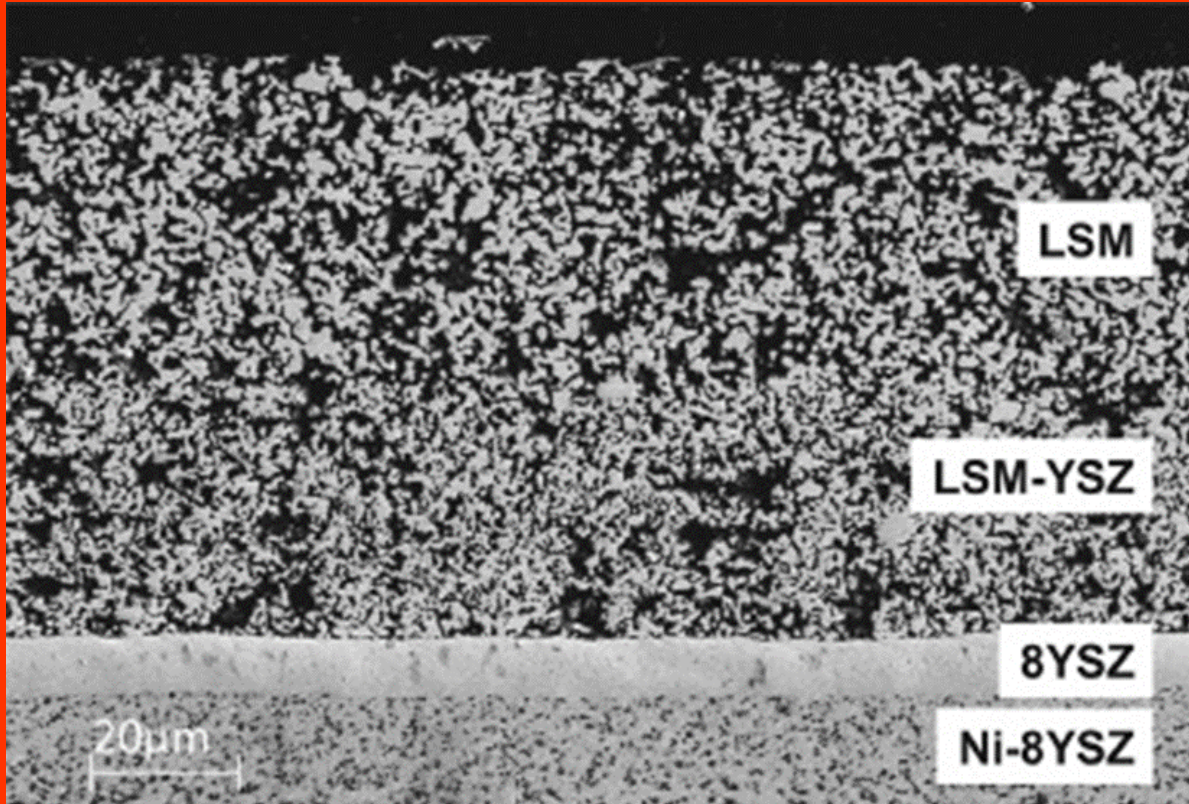
Detto ciò la temperatura maggiore delle r-SOFC permette una resa termica maggiore rispetto alle altre FC.

Si può mantenere l'impianto in funzione principalmente in 2 modi, il 1° sfrutta la red-ox esotermica per aumentare la T finché non risulta eccessiva, quindi iniettando una miscela che produrrà una reazione di steam reforming la T scenderà al valore desiderato.

In alternativa si può abbassare ulteriormente la T e lavorare al potenziale termico.



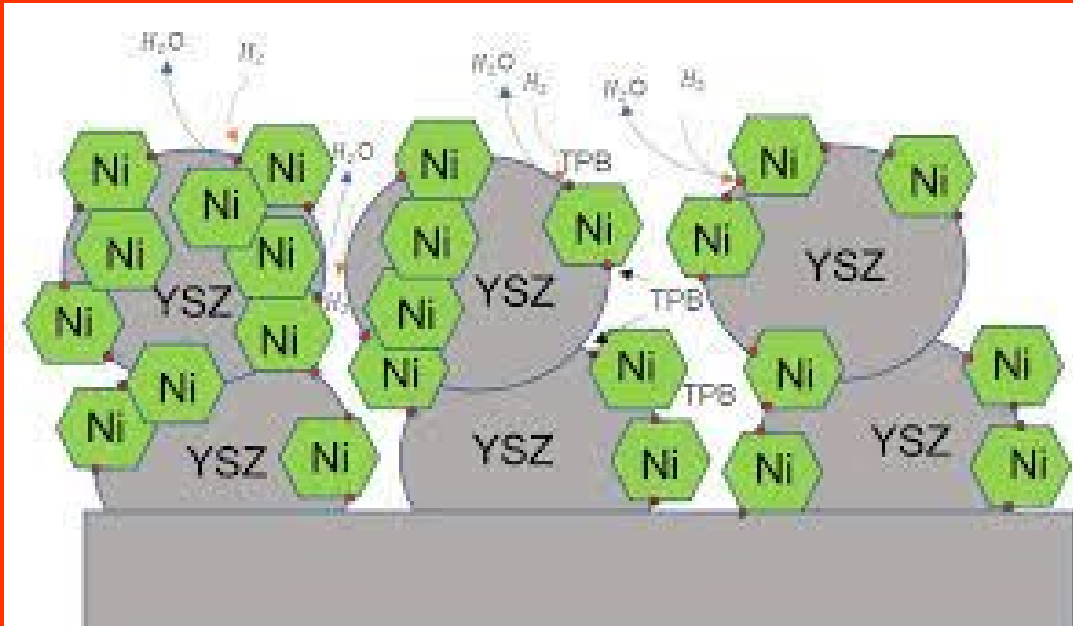
Componenti r-SOFC



L'immagine mostra a scendere: LSM come elettrodo ad aria, una barriera di diffusione, l'elettrolita YSZ e l'elettrodo a combustibile in Ni-YSZ

L'obiettivo della ricerca sui materiali è ottenere elettrodi che siano attivi e stabili sia in condizioni riducenti che in condizioni ossidanti.

Elettrodo a combustibile



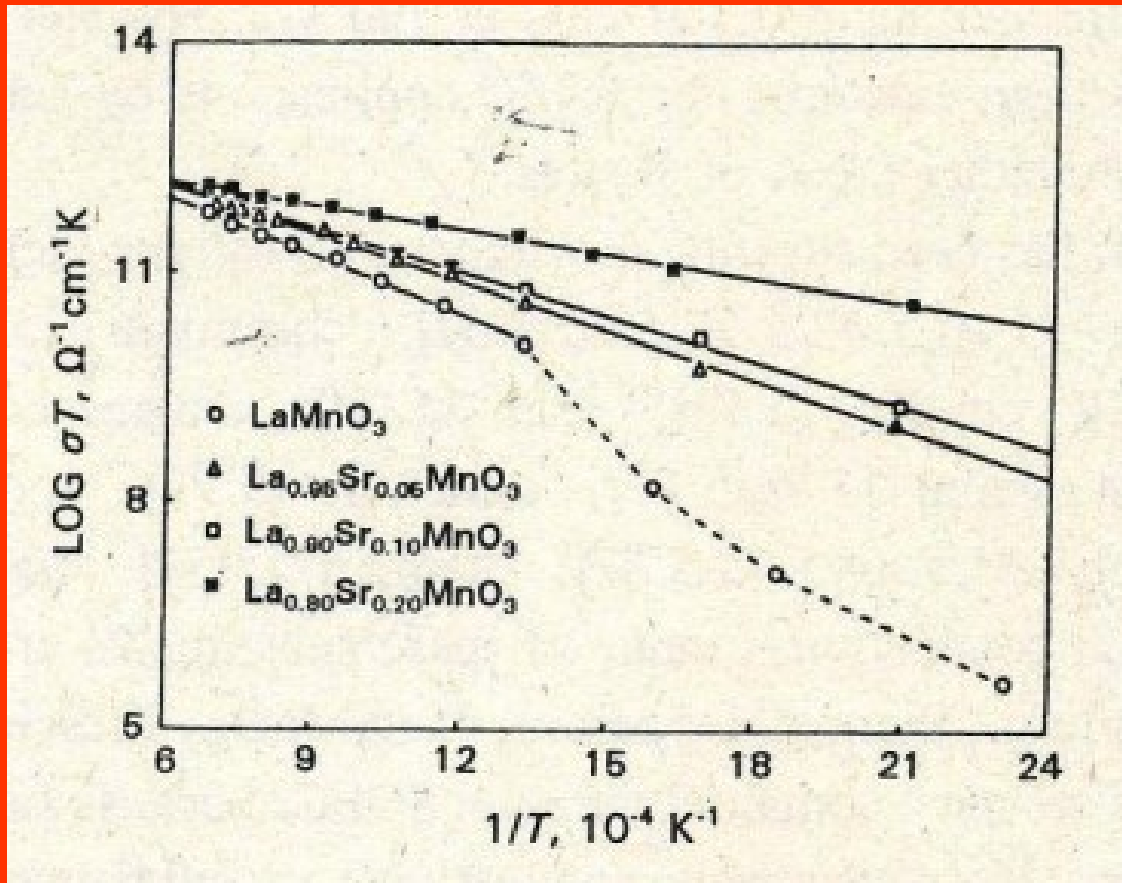
In figura vengono mostrati i punti TBD (triple phase boundary) ove avviene lo scambio ionico.

Triple phase boundary: punto di contatto tra aria, Ni e Zirconia stabilizzata

Al catodo e all'anodo vengono corrisposti rispettivamente l'elettrodo ad aria e l'elettrodo a combustibile. Quest'ultimo viene fabbricato con Ni-YSZ in quanto fornisce i siti attivi necessari allo svolgimento della reazione e ha un prezzo moderato per la mancanza di metalli nobili.

Il Ni-YSZ viene prodotto tramite miscelazione di polveri precipitate tramite gel.

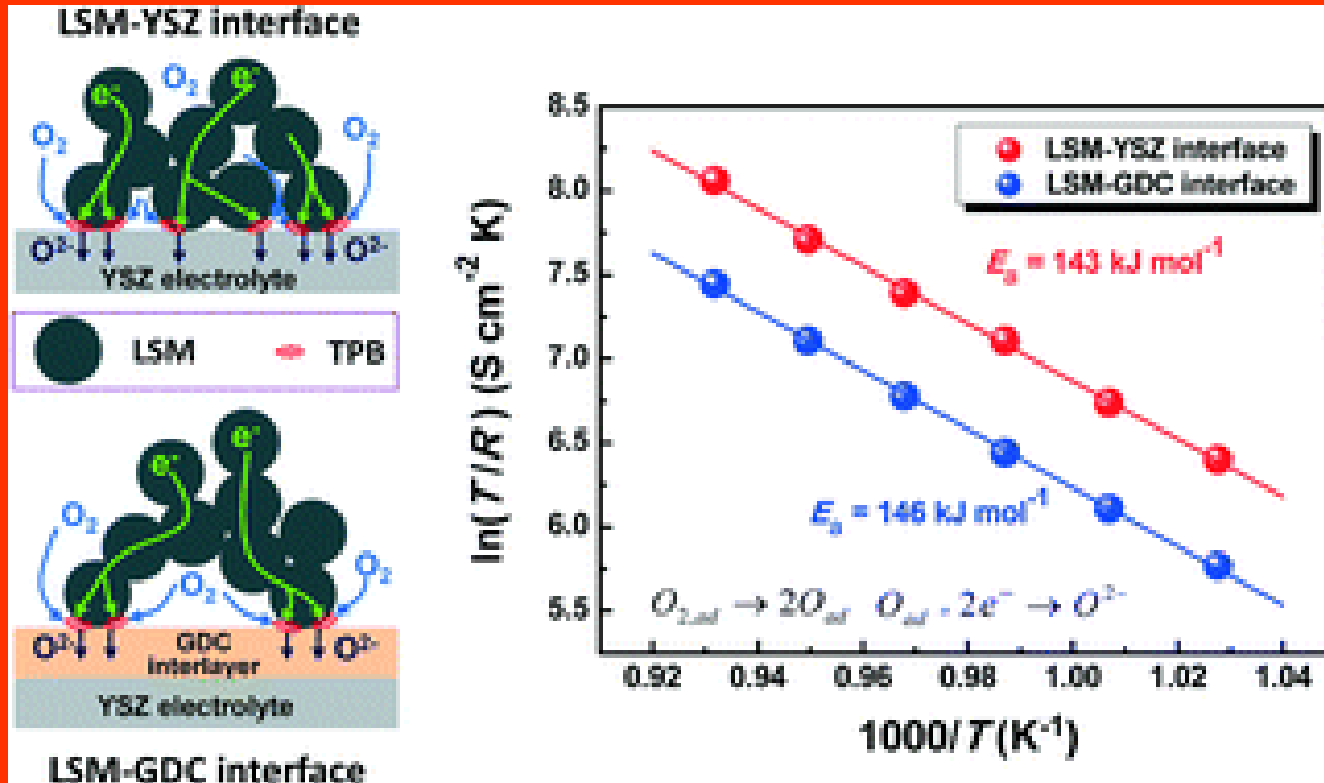
Elettrodo ad aria



Conducibilità ionica in funzione della temperatura per una serie di campioni con una concentrazione di Sr differente

L'elettrodo ad aria viene fabbricato quasi esclusivamente in LSM. Possiede una buona resa pratica tuttavia può avere una conducibilità ionica piuttosto bassa risolvibile producendo elettrodi con alte concentrazioni di Manganese.

Affinità tra elettrodo ed elettrolita



Confronto della diffusione in funzione all'inverso della T per un elettrodo ad aria in LSM in contatto con e senza barriera diffusionale in GDC.

Tra l'elettrolita e l'elettrodo può essere aggiunto un'interstrato che evita il cross-over di gas e può fungere da catalizzatore

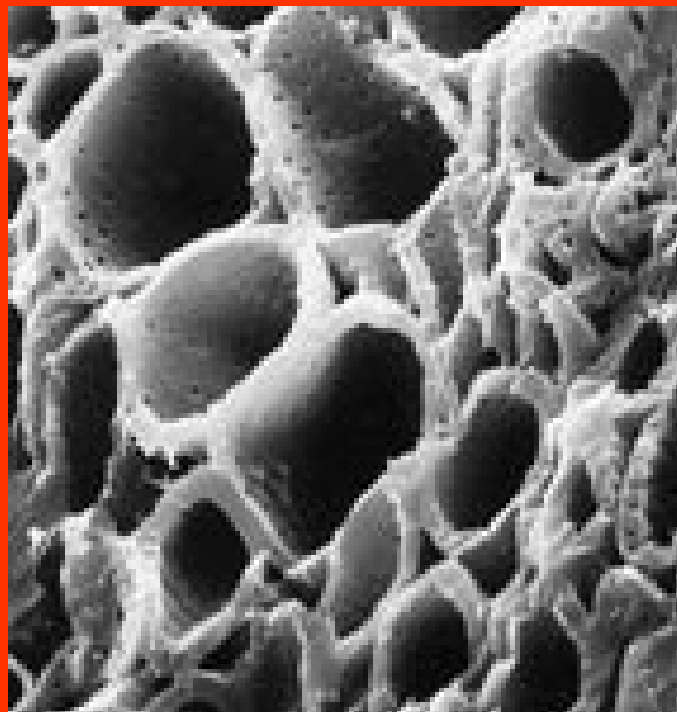


Stoccaggio H₂

L'idrogeno essendo allo stato gassoso nelle condizioni di pressione e temperatura atmosferiche deve essere stoccato tramite via criogenica, per compressione oppure tramite reazione allo stato solido.

Quest'ultimo è sicuramente il metodo più innovativo e si basa su varie molecole organiche e non, che prevedono l'assorbimento dell'idrogeno allo stato biatomico.

es. I carboni attivi vengono utilizzati per la loro porosità atta a diventare la chiave per l'uso come supporto di stoccaggio per l'idrogeno.





Perché l'idrogeno

Tabella 8. – La densità energetica di alcuni combustibili liquidi e gassosi

Combustibile	MJ/volume	kcal/massa
Gasolio	41 MJ/l	9.799 kcal/kg
Benzina	44 MJ/l	10.031 kcal/kg
Alcol etilico	22 MJ/l	6.479 kcal/kg
Propano	99 MJ/Nm ³	11.796 kcal/kg
Butano	125 MJ/Nm ³	10.984 kcal/kg
Metano	36 MJ/Nm ³	11.940 kcal/kg
Idrogeno	11 MJ/Nm ³	28.567 kcal/kg

Il volume è espresso in litri (l) o normal m³ (Nm³) a pressione atmosferica standard e a 15 °C.

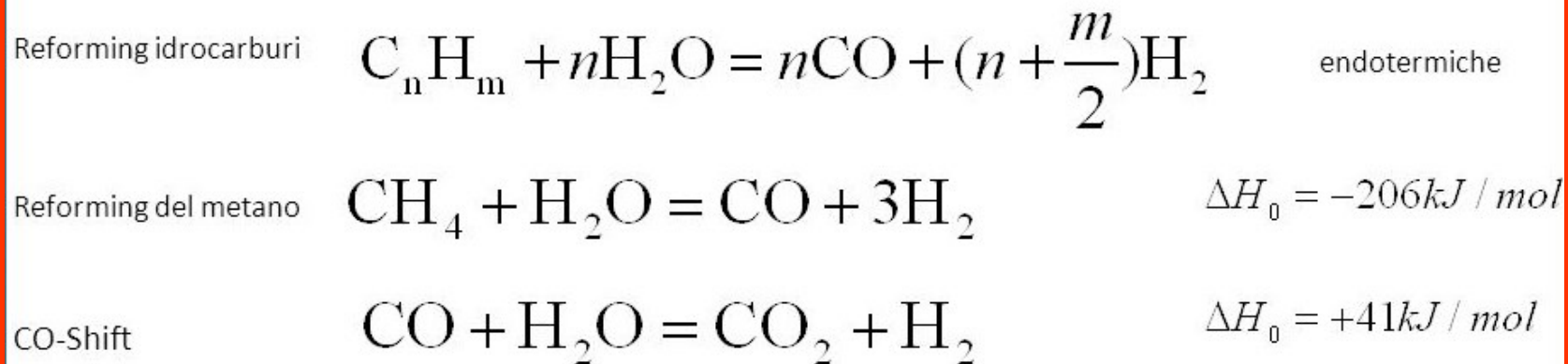
Dalla tabella proposta si può notare l'alta densità energetica dell'idrogeno rispetto ad altri combustibili (fossili) tuttavia possiede una bassa densità volumetrica.

L'idrogeno è quindi un combustibile adatto che possiede una resa piuttosto alta (unica pecca la resa volumetrica).



Steam reforming

La SOFC lavorando a temperature relativamente alte per la tipologia di strumento (600-1000 °C) permette l'utilizzo di vari combustibili oltre all'idrogeno (oppure miscele), come il metano o il monossido di carbonio che reagiscono con acqua per formare idrogeno e monossido di carbonio, successivamente utilizzabile.





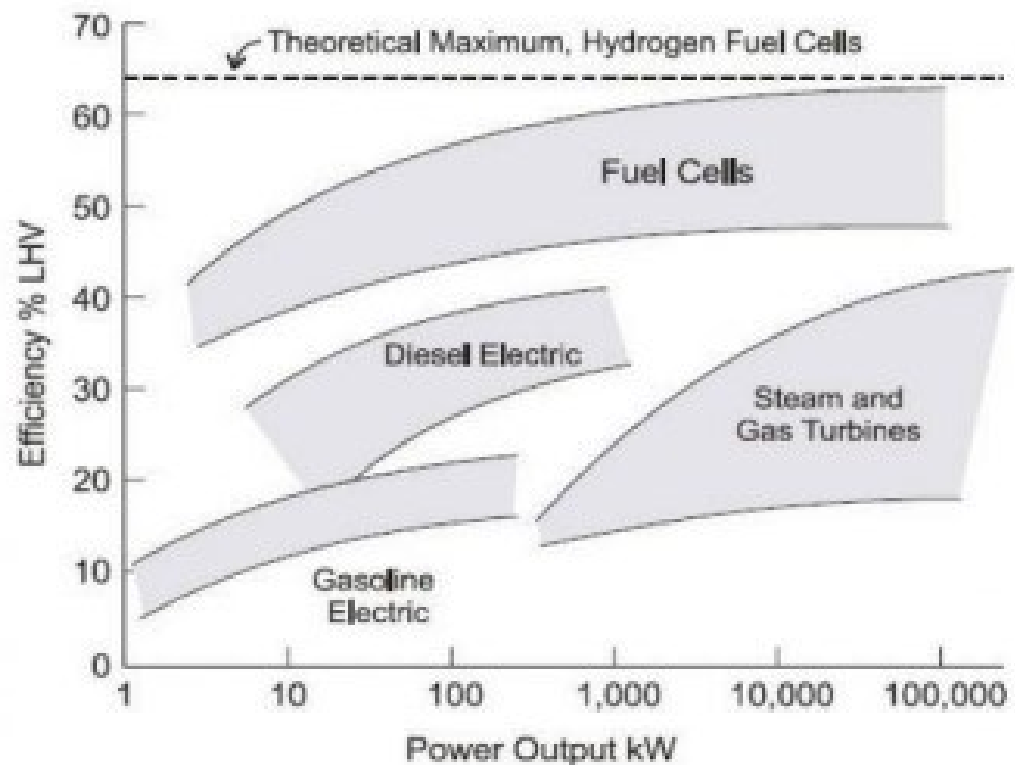
Produzione H₂ senza reforming

L'idrogeno viene maggiormente prodotto attraverso il reforming (steam, autothermal, partial ecc.), tuttavia può essere prodotto tramite gasificazione delle biomasse e successiva fermentazione.

Infine si può produrre idrogeno tramite un elettrolizzatore come detto precedentemente.

	IDROGENO MARRONE	IDROGENO GRIGIO	IDROGENO BLU	IDROGENO TURCHESE	IDROGENO GIALLO	IDROGENO ROSA	IDROGENO VERDE
PROCESSO	Gassificazione	Steam reforming	Steam reforming o gassificazione con CCUS	Pirolisi	Elettrolisi	Elettrolisi	Elettrolisi
FONTE ENERGETICA	Carbone	Gas metano	Gas metano Carbone	Gas metano	Energia elettrica dalla rete	Energia elettrica nucleare	Energia elettrica rinnovabile

Conclusioni



Le FC, in particolare le r-SOFC si sono dimostrati strumenti capaci di produrre energia elettrica ad una resa discreta rispetto ad alternative fossili e non.

Le r-SOFC sono attualmente in fase di sviluppo in quanto, trovando la giusta associazione elettrolita-elettrodo si può aumentare ulteriormente la resa effettiva, che può decisamente ridurre l'utilizzo di risorse.



Bibliografia

- Scaltritti Maurizio,17-54, *Sistemi di accumulo di energia elettrica basati su celle a ossidi solidi reversibili (RSOC) : dimensionamento e simulazioni preliminari*, ING - Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione Politecnico Milano, 2016
- EG&G Technical Services,197-209, Inc.,*Fuel cell Handbook*, U.S. Department of Energy,2004
- S.U. Costilla-Aguilar,2, *Gadolinium doped ceria nanostructured oxide for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Universida Autónoma de Nuevo León,Mexico,2021
- Paluani Jenny,33-34, *Cermet avanzati come elettrodi per celle elettrolitiche ad ossido solido:CGO vs YSZ*, Università degli studi di Padova,2017
- Ceriani Matteo,12-28, *Analisi di modello di SOFC alimentate con gas di sintesi*, ING - Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione Politecnico Milano, 2015