



Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente

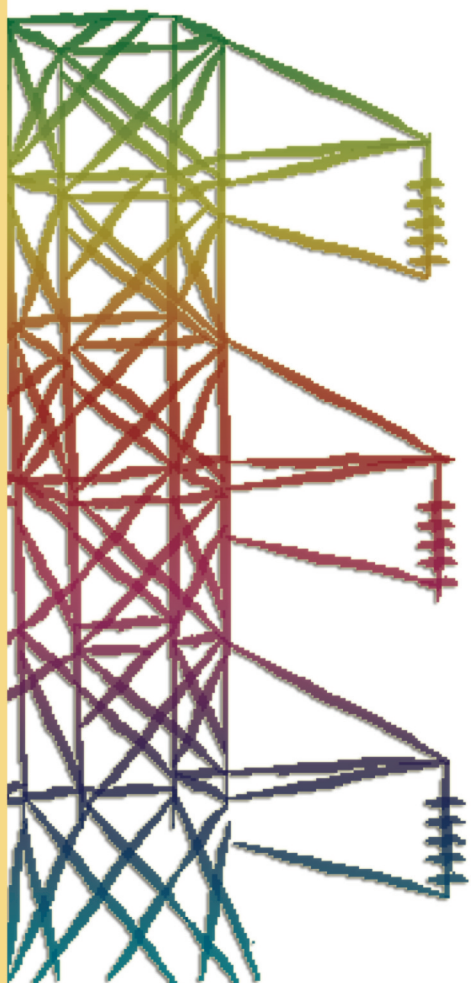


Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

**Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici
per la produzione di matrici per celle a combustibile
a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti**

Paolo Ferraris





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la
produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e
prove funzionali sui componenti ottenuti

Paolo Ferraris



CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DI COMPOUND PLASTO-CERAMICI PER LA
PRODUZIONE DI MATRICI PER CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI E PROVE
FUNZIONALI SUI COMPONENTI OTTENUTI

Paolo Ferraris (Politecnico di Torino, Sede di Alessandria)

Marzo 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Usi finali

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

Indice

Premesse e generalità	4
Parte A	5
Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici	6
Parte B	8
CAPITOLO 1 - CELLE A COMBUSTIBILE ED MCFC	9
§ 1.1 - Principi di base e stato dell'arte	9
§ 1.2 - Approfondimento sulla tecnologia MCFC	18
CAPITOLO 2 - IMPIANTO PROTOTIPALE MCFC DI FN	24
§ 2.1 - Descrizione dell'impianto e delle attività relative al nuovo apparato sperimentale	24
§ 2.1.1 – Nota sulla situazione circuitale sperimentale esistente all'inizio della attività di collaborazione	25
§ 2.1.2 – Provvedimenti assunti e problemi che permangono	25
§ 2.2 - Risultati sperimentali e valutazioni	28
§ 2.2.1 – Considerazioni circa i risultati della sperimentazione antecedente l'inizio della collaborazione	29
§ 2.2.2 – Osservazioni circa le condizioni di sperimentazione realizzate durante la fase di collaborazione	32
Bibliografia	37

POLITECNICO DI TORINO - SEDE DI ALESSANDRIA	Collaborazione per Attività di RICERCA	
	POLITO_ENEA_V0	PAG. 4 / 37
Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti		

Premesse e generalità

Nella presente relazione è riassunto lo schema delle attività relative all'accordo di collaborazione tra il CESAL (Centro di Servizi per la gestione della Sede di Alessandria del Politecnico di Torino) e l'ENEA, nell'ambito dell'attività di Ricerca riguardante l'impianto prototipale di MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) realizzato presso l'azienda FN S.p.A. di Bosco Marengo (AL).

Di recente FN ha messo a punto un nuovo tipo di matrice ceramica, realizzata per estrusione di un compound plasto-ceramico, che comporta notevoli vantaggi di processo rispetto alla tradizionale tecnica di produzione delle matrici per colatura su nastro e risulta inoltre più economica. Per poter quindi verificare il comportamento di tali matrici è stata allestita una nuova fase sperimentale della cella a combustibile, con notevoli modifiche rispetto alle prove precedenti.

Ciò ha comportato la collaborazione tra gli Enti riguardante la progettazione e la realizzazione della nuova fase sperimentale (Parte A), completata da una fase relativa ad una serie di analisi e test su componenti a base polimerica finalizzati alla realizzazione di parti della cella (Parte B); per l'insieme di tali attività hanno coadiuvato il Prof. P. Ferraris rispettivamente il Prof. Luca Ferraris e l'Ing. Gianluca Capra.

Al fine di un migliore inquadramento delle attività da condurre e per una miglior operatività nel dialogo tra le parti si è proceduto preliminarmente ad un esame dei principali fenomeni che governano il funzionamento di una cella a combustibile; tale fase, che ha migliorato la sensibilità degli operatori del Politecnico ai fini della partecipazione alle modifiche del progetto di sperimentazione, è descritta nel Capitolo 1, che si è ritenuto non inutile inserire anche nella presente Relazione.

POLITECNICO DI TORINO - SEDE DI ALESSANDRIA	Collaborazione per Attività di RICERCA	
	POLITO_ENEA_V0	PAG. 5 / 37
Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti		

Parte A

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici

Nell'ambito delle attività si è proceduto a realizzare una serie di esami chimico-fisici su campioni di polveri e granuli forniti da FN, ai fini di una valutazione di merito per l'impiego nella realizzazione di parti della cella.

I campioni per i quali sono state promosse le fasi sperimentali sono stati identificati da FN come:

- PP Vergine
- PP1 27-03-08
- PP1 28-03-08
- PP5
- PP362
- Mescola $\gamma 3$
- Mescola $\gamma 6$
- Mescola $\gamma 8$
- Mescola $\gamma 9$
- Mescola Al_2
- Mescola Al_2O_3
- Polvere Al_2O_3
- Additivo liquido
- Additivo in granuli
- Mescola $\gamma 13$

I risultati ed i rapporti relativi ai test condotti sono stati trasferiti ad FN e classificati come di seguito riportato a seconda del metodo utilizzato e della numerazione degli Allegati adottati.

Analisi o metodo	Numerazione degli Allegati da 1 a 44
KARL FISHER / Metodo Mettler Toledo	Allegato 1
CENERI	Allegato 2
FTIR / Metodo Perkin Elmer 1	Allegato 3÷5
DSC / Metodo T.A. Instruments 2	Allegato 6÷18
TGA / T.A. Instruments	Allegato 19÷28
MFI / ASTM D1238	Allegato 29÷44

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti
--

Le analisi relative alla Mescola γ 13 sono da riferire al documento 50ST e hanno riguardato la seguente numerazioni dei Allegati adottati.

Analisi	Numerazione degli Allegati da 1 a 14
Prova reologiche tramite reometro capillare	Allegato 1÷2
Prove reologiche con reometro a piatti	Allegato 3÷8
Prove di trazione	Allegato 9
Determinazione della percentuale della umidità (Metodo Karl-Fischer)	Allegato 10
Analisi termogravimetriche (TGA)	Allegato 11
Analisi termogravimetriche (TGA)	Allegato 12
Analisi termogravimetriche (TGA) per determinazione di ceneri	Allegato 13
Determinazione dell'indice di fluidità (MFI)	Allegato 14

Tutti i Rapporti ed i relativi Allegati sono stati consegnati ad FN nella persona della Dott.ssa Ghisolfi; essi non sono riportati nella presente Relazione per ragioni di spazio e per lo scarso interesse descrittivo.

POLITECNICO DI TORINO - SEDE DI ALESSANDRIA	Collaborazione per Attività di RICERCA	
	POLITO_ENEA_V0	PAG. 8 / 37
Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti		

Parte B

CAPITOLO 1 - CELLE A COMBUSTIBILE ED MCFC

§ 1.1 - Principi di base e stato dell'arte

Una *fuel cell* (cella a combustibile) è un dispositivo elettrochimico che permette di trasformare l'energia chimica del combustibile, generalmente idrogeno, in energia elettrica, capace di produrre valori di tensione, corrente e potenza tali da alimentare un'utenza, che può essere un piccolo dispositivo portatile, come un telefono cellulare o un *breath analyser* (Figura 1a), oppure uno scooter o un'automobile, o anche l'impianto elettrico di una casa, di una palazzina o di un ospedale (Figura 1b), fino ad un intero complesso industriale, a seconda del tipo di cella, della taglia in potenza e delle dimensioni fisiche, e dell'impianto ad essa affiancato.



Figura 1 - a) *Breath analyser* alimentato da una cella a combustibile di tipo PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*) usato dalla polizia per i controlli stradali. b) Sistema di cogenerazione progettato per l'ospedale di Bielefeld (GER) utilizzando uno *stack MCFC* (*Molten Carbonate Fuel Cell*) di 292 celle per una potenza complessiva di 280 kW.

Nella cella a combustibile i due reagenti non entrano in contatto direttamente fra loro, ma espletano tale contatto attraverso la mediazione di un elettrolita, come mostrato in Figura 2 [1][2], che mostra schematicamente il funzionamento di base di una MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*). La reazione elettrochimica che ha luogo nelle celle a combustibile è specifica per ogni tipologia di cella, e nel seguito verrà pertanto presentato ed analizzato prioritariamente il caso delle MCFC, anche se gran parte della trattazione riportata può essere facilmente generalizzata al caso di una qualsivoglia classe di *fuel cell*.

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

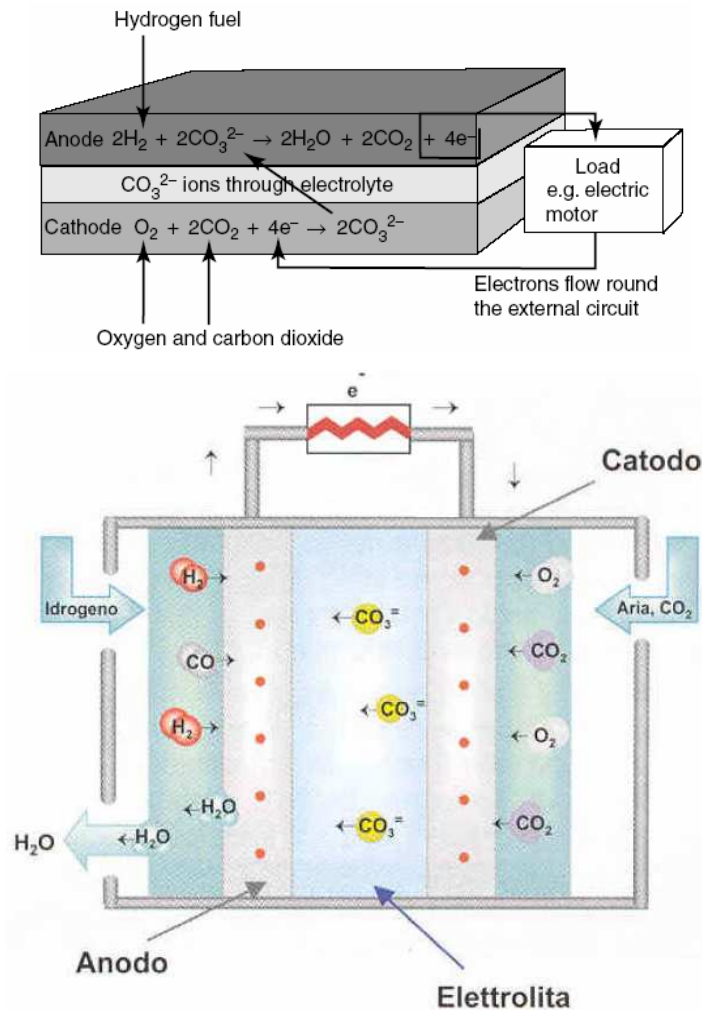
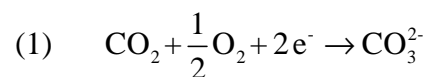


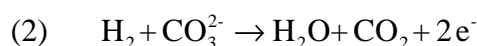
Figura 2 - Rappresentazioni schematiche del funzionamento di base di una cella a combustibile MCFC.

Il catodo (elettrodo positivo) di una cella a combustibile a carbonati fusi è alimentato con un flusso in ingresso di O_2 , o più spesso di aria ambientale, e in tale zona ha luogo la reazione di riduzione:



Gli ioni CO_3^{2-} così prodotti vengono scambiati per migrazione dal catodo all'anodo mediante un elettrolita, composto da una miscela eutettica* di Li_2CO_3/K_2CO_3 oppure di Li_2CO_3/Na_2CO_3 , che è in grado di passare attraverso i pori di una matrice ceramica porosa.

All'anodo (elettrodo negativo), l' H_2 di alimentazione subisce invece la reazione di ossidazione:



* Un eutettico, o miscela eutettica, o azeotropo eterogeneo, (dal greco eu = buono, facile; tettico = da fondere) è una miscela di sostanze il cui punto di fusione è più basso di quello delle singole sostanze che la compongono.

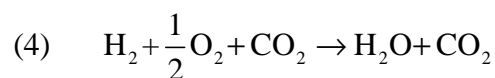
Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

Gli elettroni prodotti all'anodo vengono attratti dall'elettrodo positivo (catodo), ma non potendo passare direttamente attraverso l'elettrolita, sono costretti a fluire attraverso il circuito esterno collegato ad un carico, che può essere un'utenza da alimentare o un carico di prova, generando così un flusso di cariche, ovvero una corrente elettrica. Inoltre all'anodo può avvenire l'ossidazione del CO, mediante una reazione con l'acqua:

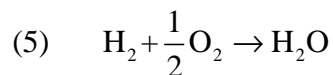


nel caso specifico della cella MCFC in esame tale produzione risulta essere favorevole.

In definitiva la complessiva reazione di ossidoriduzione che ha luogo nella cella a combustibile MCFC è:



Da quest'ultima reazione si può osservare come la CO₂, necessaria al catodo, possa essere ottenuta anche mediante l'auto-produzione descritta all'anodo, dopo aver provveduto all'eliminazione del combustibile residuo in un bruciatore catalitico ed aver rimosso l'acqua per condensazione dagli esausti anodici. L'acqua viene prodotta all'anodo a differenza delle altre tipologie di celle, dove solitamente è prodotta al catodo.



La reazione (5) è del tutto analoga a quella che avviene in definitiva in qualunque tipologia di celle a combustibile, e dal punto di vista termodinamico, alle condizioni $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 298^\circ\text{K}$ ha un'entalpia di reazione pari a $\Delta H^0 = -285,8 \text{ kJ/mol}$ se l'acqua viene prodotta in fase liquida e $\Delta H^0 = -241,8 \text{ kJ/mol}$ se viene prodotta in fase gassosa. L'energia libera di Gibbs per tale cella all'equilibrio, per valori di P e T costanti, è data da

$$(6) \quad \Delta G_{T,P}^0 = -nF\Delta E = \Delta H^0 - T\Delta S^0 ;$$

e nel caso di produzione di acqua in fase liquida assume il valore $\Delta G_{T,P}^0 = -237,2 \text{ kJ/mol}$ e nel caso di acqua in fase gassosa $\Delta G_{T,P}^0 = -229 \text{ kJ/mol}$, dove n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione, $F = 96490 \text{ C}$ è la costante di Faraday e ΔE è la f.e.m., ovvero la d.d.p. che la cella può raggiungere in condizioni di circuito aperto ($i = 0$). Dai calcoli termodinamici si evince che in generale per una cella il valore teorico di tensione a circuito aperto (e dunque massimo) è $\Delta E = 1,229 \text{ V}$. Tale valore tende a diminuire con l'aumentare della temperatura, penalizzando dunque le celle che lavorano a temperature più alte. In realtà quando si chiude il circuito e quindi

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

nello stesso flusso corrente, insorgono fenomeni di polarizzazione il cui risultato è di far diminuire il valore di d.d.p. generata dalla cella, con andamento decrescente con la corrente, come mostrato in Figura 3 [2].

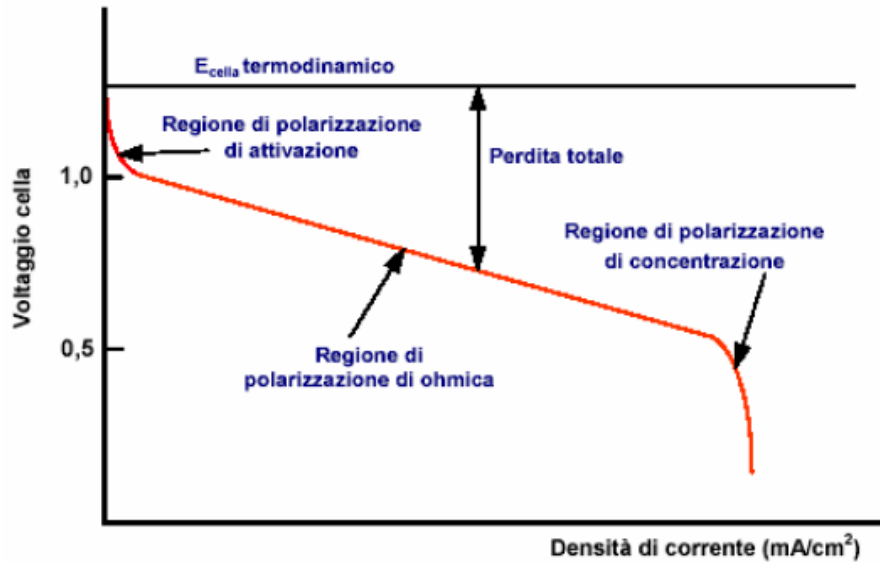


Figura 3 - Caratteristica tensione vs. densità di corrente di una generica cella a combustibile.

La polarizzazione di attivazione dipende dalla velocità delle reazioni elettrodiche, ed in particolare dallo stadio lento della serie dei complessi processi che compongono la reazione elettrodica (adsorbimento dei reagenti, trasferimento di elettroni attraverso il doppio strato, desorbimento dei prodotti). Nel caso di reazioni elettrochimiche in cui la polarizzazione di attivazione ΔV_{att} è dell'ordine di $50 \div 100$ mV, vale l'equazione di Tafel [3]:

$$(7) \quad \Delta V_{att} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} = a + b \log i$$

dove R è la costante universale dei gas, α è il coefficiente di trasferimento di carica, i_0 è la densità di corrente di scambio, e:

$$(8) \quad a = -2.303 \frac{RT}{\alpha n F} \log i_0$$

$$(9) \quad b = 2.303 \frac{RT}{\alpha n F}$$

La polarizzazione ohmica è dovuta alla resistenza elettrica equivalente che si oppone al flusso di ioni nell'elettrolita e al flusso di elettroni nei materiali costituenti gli elettrodi:

$$(10) \quad \Delta V_{ohm} = Ri$$

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

dove R è la resistenza equivalente totale di cella. La frazione di resistenza più significativa è quella che si verifica nell'elettrolita, e può essere ridotta diminuendo la distanza tra gli elettrodi e utilizzando elettroliti ad elevata conducibilità ionica.

La polarizzazione di concentrazione è dovuta a gradienti di concentrazione provocati da fenomeni di trasporto di massa che ostacolano le reazioni agli elettrodi (diffusione dei gas attraverso l'elettrodo, dissoluzione dei reagenti e dei prodotti nell'elettrolita). La velocità di trasporto di massa è descritta in generale dalla prima legge di Fick [4]:

$$(11) \quad i = \frac{nFD}{\delta} \cdot (c_b - c_s)$$

dove D è il coefficiente di diffusione delle specie reagenti, δ è lo spessore dello strato di diffusione, c_b è la concentrazione nella massa dell'elettrolita, e c_s è concentrazione delle specie reagenti sulla superficie dell'elettrodo. Quando l'elettrodo è governato solo da fenomeni di diffusione si raggiunge il valore di corrente limite i_L ; tale corrente dipende dalla massima velocità alla quale i reagenti sono forniti agli elettrodi. Tale valore limite è descritto dall'equazione:

$$(12) \quad i_L = \frac{nFDc_b}{\delta}$$

Il decremento di tensione dovuto alla polarizzazione di concentrazione, diventa:

$$(13) \quad \Delta V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(i - \frac{i}{i_L} \right)$$

In definitiva, il valore della tensione di cella può essere espresso, sulla base di quanto sopra descritto, da:

$$(14) \quad \Delta V_{cella} = \Delta E - \Delta V_{att} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{conc}$$

Tenendo dunque conto delle condizioni medie di esercizio e dei meccanismi di perdita, la tensione di lavoro di una singola cella è compresa nel range $V_{lavoro} \cong 0,65 \div 1V$, a seconda della tipologia di cella, come mostrato in Figura 4 [2].

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

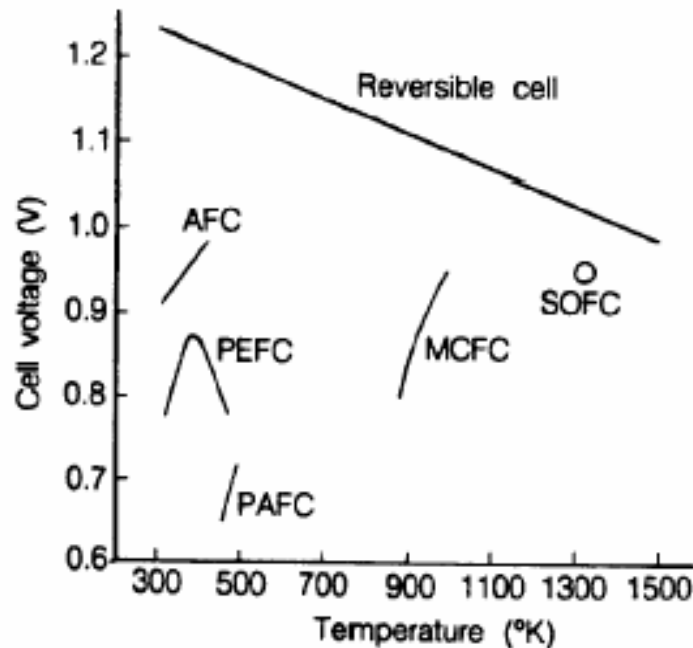


Figura 4 - Temperature di lavoro e relativo voltaggio di cella delle varie tipologie di celle a combustibile.

I valori di tensione e corrente prodotti dalla singola cella risultano piuttosto bassi per alimentare grossi carichi; pertanto per ottenere valori significativi di potenza bisogna assemblare elettricamente più celle (in serie e/o in parallelo): una pila di tale genere si chiama *stack*. Realizzando uno *stack* da un determinato numero di celle è dunque possibile raggiungere i valori di tensione e corrente necessari per il particolare carico da alimentare.

Il rendimento energetico termodinamico di una cella è definito come il rapporto tra il massimo lavoro elettrico teoricamente ottenibile (che coincide con la variazione di energia libera della reazione di cella) e l'energia totale sviluppata dalla reazione di cella (che coincide con la variazione di entalpia della reazione di cella), ovvero:

$$(15) \quad \varepsilon_T = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Naturalmente il rendimento energetico dipende dalla natura delle reazioni di cella e dalle variabili fisiche T e P .

Dalle considerazioni fatte in precedenza, e nelle condizioni specificate [$T = 298 \text{ °K}$, $P = 1 \text{ atm}$], il rendimento energetico teorico con produzione di acqua liquida è

$$(16) \quad \varepsilon_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-237.2}{-285.8} \cong 0.83$$

mentre il rendimento energetico teorico con produzione acqua vapore [$T = 298 \text{ °K}$, $P = 1 \text{ atm}$] è

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

$$(17) \quad \varepsilon_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cong \frac{-229}{-242} \cong 0.95$$

Il rendimento di corrente dipende invece dall'utilizzazione del combustibile; la corrente elettrica che può essere prodotta dalla reazione di cella segue la legge di Faraday:

$$(18) \quad i_{\max} = n F \cdot \left(\frac{df}{dt} \right)_{teorica}$$

dove df/dt è la velocità istantanea di reazione teorica, cioè la velocità massima con cui scompaiono le specie reagenti, espressa in moli di reagente consumate al secondo. La corrente effettivamente erogata dalla cella è ovviamente minore di i_{\max} , ed è legata alla reale velocità di utilizzazione del combustibile:

$$(19) \quad i = nF \cdot \left(\frac{df}{dt} \right)_{reale}$$

Il rendimento di corrente si può pertanto definire come:

$$(20) \quad \varepsilon_i = \frac{i}{i_{\max}} = U_{H_2}$$

dove U_{H_2} è proprio l'efficienza di utilizzazione del combustibile, definita dalla frazione totale di combustibile utilizzato per le reazioni elettrochimiche di cella:

$$(21) \quad U_{H_2} = \frac{H_{2,i} - H_{2,u}}{H_{2,i}} = \frac{H_{2,consumato}}{H_{2,i}}$$

dove $H_{2,i}$ rappresenta il flusso di idrogeno in ingresso e $H_{2,u}$ è il flusso di idrogeno in uscita. Occorre tenere presente che l'idrogeno può essere consumato anche in reazioni chimiche dirette con l'ossigeno, o a causa di perdite del sistema. In entrambi i casi si ha un incremento non elettrochimico dell'utilizzazione al quale quindi non corrisponde ovviamente un incremento dell'energia elettrica prodotta dalla cella.

Inoltre impurezze presenti nei gas di alimentazione riducono le prestazioni di cella. Natura e quantità delle impurezze tollerabili nei diversi tipi di cella sono riportate in Tabella 1 [2].

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

TIPO DI CELLA	LIMITI DI TOLLERABILITA'
AFC	0% CO ₂ ; 0% H ₂ S
PEFC	CO < 10 ppm
PAFC	CO < 1% vol.; H ₂ S+COS 50 ppm
MCFC	H ₂ S, COS < 1 ppm; HCl < 1ppm; NH ₃ < 1% vol.
SOFC	H ₂ S < 1 ppm; HCl < 1 ppm; NH ₃ < 1000 ppm

Tabella 1 - Impurezze relative alle varie tipologie di celle a combustibile e limiti di tollerabilità.

Strutturalmente simile ad una batteria, una cella a combustibile non richiede tuttavia ricariche, e può operare senza interruzione finché gli elettrodi vengono alimentati con il combustibile (tipicamente idrogeno) ed il comburente (solitamente ossigeno puro o più spesso aria ambientale). In linea di principio è dunque possibile realizzare un processo di produzione di energia elettrica continuo, facendo fluire continuativamente i gas di alimentazione sugli elettrodi.

In Tabella 2 [2] sono riassunte le caratteristiche delle principali tipologie di celle a combustibile. Le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) operano ad una temperatura ottimale di ~ 650 °C, con pressioni che possono variare da 1 bar a 12 bar, ed utilizzano per elettrolita, come già citato, una miscela eutettica di Li₂CO₃/K₂CO₃ oppure di Li₂CO₃/Na₂CO₃.

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

	CELLE A BASSA T			CELLE AD ALTA T	
	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Idrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido fosforico	Carbonati di litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
T_{operativa} (°C)	60 ÷ 120	70 ÷ 100	160 ÷ 220	600 ÷ 700	800 ÷ 1000
Catalizzatore	Pt/Pd, Ni	Pt	Pt	Ni	Non richiesto
Materiali	Plastica, grafite, inconel	Materiali grafitici, metalli	Materiali grafitici	Nichel, acciaio inossidabile	Materiali ceramici, metalli
Combustibile	Idrogeno puro (99.99%)	Idrogeno, gas riformati (MeOH, GN)	Idrogeno, gas riformati (MeOH, GN, idrocarburi leggeri)	Idrogeno, gas riformati	Idrogeno, gas riformati, gas da carbone
Ossidante	Ossigeno puro	Ossigeno/aria	Ossigeno/aria	Ossigeno/aria	Ossigeno/aria
Efficienza elettrica (%)	60	40 ÷ 60	40 ÷ 50	45 ÷ 55	45 ÷ 60
Densità di potenza (mW/cm²)	300 ÷ 500	300 ÷ 900	150 ÷ 300	150	150 ÷ 270
Stato tecnologia	Sistemi 5 ÷ 80 kW	Sistemi 5 ÷ 250 kW	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Stack 25 kW, Impianto 220 kW
Tempo avviamento	Minuti	Minuti	1 ÷ 4 h	5 ÷ 10 h	5 ÷ 10 h
Applicazioni	Applicazioni spaziali, generiche, portatili, trasporto	Piccoli generatori per cogenerazione e usi residenziali, trasporto	Cogenerazione, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Pochi problemi di materiali e corrosione, alta densità di potenza, resistenza a CO ₂ , bassi tempi di avviamento	Resistenza a CO ₂ , alta efficienza in applicazioni cogenerative	Disponibilità di calore ad alta T, rendimento elevato, possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta T, non sono necessari catalizzatori, rendimento elevato, possibilità di reforming interno
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO, scarsa a CO ₂ , richiede alimentazione con gas molto puri	Bassa resistenza a CO, problemi di gestione di H ₂ O	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali, ricircolo CO ₂ , alto tempo di avviamento	Sollecitazioni termiche elevate nei materiali, alto tempo di avviamento

Tabella 2 - Principali tipologie di celle a combustibile e relative caratteristiche tecniche/prestazionali allo stato dell'arte attuale.

§ 1.2 - Approfondimento sulla tecnologia MCFC

Come già accennato, rispetto ad altri tipi di celle a combustibile a elettrolita liquido, le MCFC sono le uniche a mantenere costante la composizione dell'elettrolita durante il funzionamento della cella, in quanto gli ioni trasportati dall'elettrolita stesso sono proprio quelli di CO_3^{2-} .

Le reazioni elettrochimiche che avvengono in una MCFC prevedono l'ossidazione di H_2 all'anodo e la riduzione di una miscela O_2/CO_2 al catodo, come visto nel § 1.1 - *Principi di base e stato dell'arte*.

L'elettrolita è mantenuto in una matrice porosa di γ -alluminato di litio (LiAlO_2) che determina le prestazioni della cella. La grandezza di tali pori influisce sulla conducibilità elettrica dei carbonati, sulla resistenza alle alte temperature e sulla corrosività della cella. L'obiettivo perseguito da matrici più sottili è quello di diminuire la resistenza elettrica equivalente (ottenibile anche aumentando la porosità) diminuendo però la resistenza meccanica e quella alla corrosione.

Operando ad alta temperatura le MCFC presentano diversi vantaggi:

- » cinetiche di reazioni più veloci;
- » non necessita l'adozione di metalli preziosi come catalizzatori;
- » una maggiore flessibilità nell'uso di combustibili, con possibilità di alimentare la cella direttamente con gas naturale tramite un reforming interno, senza avere bisogno di stadi di reforming esterno di combustibile;
- » possibilità (rispetto alle celle a bassa temperatura) di cogenerare, e produrre quindi calore, a temperature d'interesse industriale;
- » elevate efficienze elettriche (> 45%, con possibilità di arrivare al 60÷70% in cicli combinati con turbina), vedi Figura 5 .

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

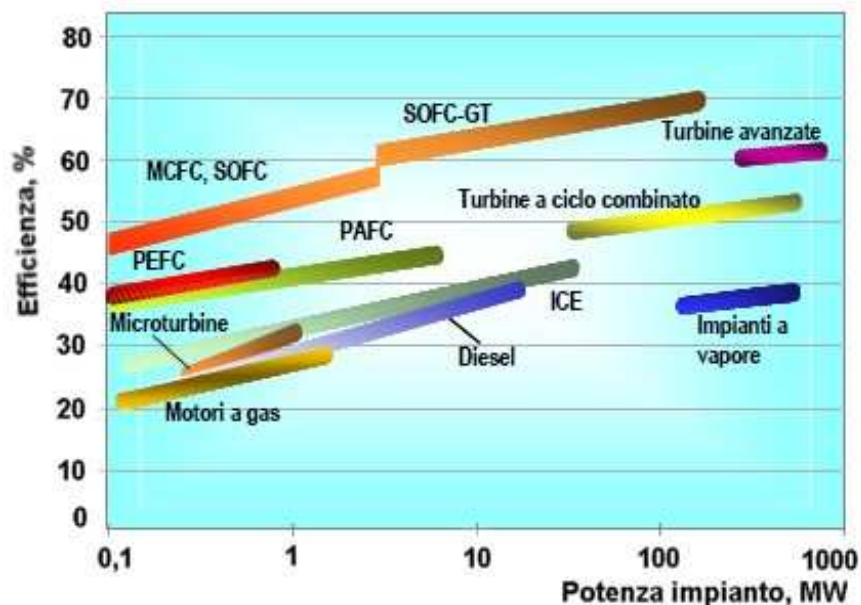


Figura 5 – Efficienza elettrica delle celle a combustibile a confronto con quella dei generatori convenzionali

I principali svantaggi di questa tecnologia di cella sono invece i seguenti:

- » l'elevata corrosività dell'elettrolita e l'alta temperatura di funzionamento, che pongono problemi di stabilità strutturale dei materiali dei componenti della cella;
- » la dissoluzione del catodo in ossido di nichel litiato;
- » la sinterizzazione e la deformazione meccanica dell'anodo di nichel;
- » la corrosione dei componenti metallici (ad es. i piatti bipolari);
- » l'alto tempo di avviamento (5÷10 h).

Nonostante i notevoli progressi compiuti negli ultimi anni, resta ancora molto da fare per raggiungere gli obiettivi di durata e di costi richiesti per il loro impiego commerciale (almeno 40'000 ore per lo stack, costi d'impianto inferiori a 1200 €/kW).

I segmenti di mercato più promettenti per i sistemi con celle a carbonati fusi sono, nel medio termine, la generazione di energia elettrica e la cogenerazione ad alta temperatura, per taglie comprese tra 250 kW e 30 MW. In questo campo di potenze si avrebbero significativi vantaggi energetici ed ambientali rispetto alle principali tecnologie concorrenti, quali turbine a gas e motori a combustione interna. Impianti di taglia superiore ai 30-50 MW sono prevedibili solo nel lungo termine, se le loro prestazioni saranno comparabili con quelle, sempre più interessanti, dei cicli combinati.

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

La qualità delle prestazioni di una MCFC dipende dall'ottimizzazione dei singoli componenti. In particolare il materiale catodico di una MCFC deve garantire:

- » l'attività catalitica;
- » la conduzione degli elettroni alle zone di reazione;
- » l'accesso dei gas alle medesime zone;
- » una via di conduzione degli ioni prodotti all'elettrolita.

La struttura catodica ottimale è caratterizzata da una distribuzione bimodale dei pori. I pori più piccoli sono "allagati" di elettrolita e assicurano, oltre alla necessaria conducibilità ionica, una superficie di reazione sufficientemente estesa. I pori più grandi rimangono invece aperti per il passaggio dei gas.

I primi ricercatori a proporre l'uso di catodi di ossido di nichel litiato [NiO(1 ±2% Li)] furono Gorin e Recht [5]. I catodi di NiO(Li) soddisfacevano tutti i requisiti richiesti e risultavano chimicamente stabili nelle condizioni operative della cella, e dunque lo sviluppo della tecnologia MCFC è stato basato sui catodi di ossido di nichel litiato. La scoperta dell'insufficiente stabilità dei catodi NiO(Li) risale agli anni ottanta; definiti allora gli obiettivi industriali e commerciali dello sviluppo della tecnologia MCFC (40000 ore di vita operativa, pressione di esercizio > 1 atm, pressione parziale CO₂ > 0.1 atm), risultarono evidenti gli aspetti concernenti la stabilità chimica richiesta. La corrosione dei catodi NiO(Li) è dovuta ad una combinazione di cause chimiche ed elettrochimiche. Infatti, nonostante l'ossido di nichel litiato sia piuttosto stabile nelle condizioni operative della cella, all'equilibrio è presente nella fase liquida una piccola concentrazione di ioni nichel, che hanno luogo dalla seguente reazione:



Gli ioni nichel diffondono, per effetto di un gradiente di concentrazione, dal catodo verso l'anodo e vengono ridotti lungo il percorso a nichel metallico. La solubilità del nichel al catodo e quindi il trasporto dello stesso all'anodo cresce con P_{CO_2} e risulta troppo elevata per celle destinate ad operare con $P_{CO_2} > 0.1 \text{ atm}$. È opinione diffusa che la corrosione dei catodi NiO(Li) costituisca il più importante fattore limitante della vita operativa della cella. Tuttavia, considerata la difficoltà di trovare composti alternativi dotati di proprietà globalmente superiori a quelle dei catodi NiO(Li), la ricerca su questi ultimi non è stata abbandonata, ma indirizzata verso un approfondimento degli aspetti chimici ed elettrochimici che potessero consentire di migliorarne le prestazioni. La ricerca di composti catodici alternativi ha avuto inizio negli anni ottanta ed è tuttora in corso. Tra i criteri che devono essere soddisfatti da un materiale catodico alternativo, i più severi riguardano la

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

conducibilità elettrica e la stabilità chimica. La struttura catodica porosa deve avere una conducibilità elettrica compresa tra 0.1 e 1 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ alla temperatura operativa della cella. Inoltre il catodo, preferibilmente costituito da composti che non possano essere facilmente ridotti all'anodo, deve essere chimicamente, meccanicamente e elettricamente stabile nell'ambiente della cella. Dopo un imponente lavoro di *screening*, composti catodici alternativi promettenti sono stati individuati in LiCoO_2 e LiFeO_2 . I catodi di LiCoO_2 sono stati probabilmente oggetto degli studi più numerosi. Le principali attrattive dei catodi di LiCoO_2 sono rappresentate da una bassa resistività e da una buona stabilità. La loro solubilità in carbonati fusi è minore di quella di $\text{NiO}(\text{Li})$. Tuttavia, il processo di dissoluzione comporta la formazione di ioni Co^{2+} che, come gli ioni Ni^{2+} , vengono trasportati verso la regione anodica e ridotti allo stato metallico. Ciò comporta che i problemi cui possono dar luogo i catodi di LiCoO_2 siano, pur se meno gravi, della stessa natura di quelli presentati dai catodi $\text{NiO}(\text{Li})$ (basse prestazioni e corto circuito della cella). Inoltre, i composti di cobalto sono costosi, e ciò non favorisce il loro uso su scala commerciale. L'aspetto più interessante di LiFeO_2 è invece la stabilità. La solubilità dei catodi di LiFeO_2 in carbonati fusi è davvero molto bassa ed il trasporto di ioni ferro verso la regione anodica è virtualmente nullo (inoltre gli ioni Fe^{2+} non si riducono a ferro metallico nelle condizioni anodiche). Purtroppo il catodo LiFeO_2 ha resistività troppo elevata e non può essere usato come diretto sostituto dei catodi $\text{NiO}(\text{Li})$. Buoni risultati sono stati ottenuti interponendo tra il catodo $\text{NiO}(\text{Li})$ e l'elettrolita uno strato di LiFeO_2 o aggiungendo LiFeO_2 all'elettrolita. È probabile che risultati ancora migliori potrebbero essere ottenuti utilizzando LiFeO_2 come costituente base di un catodo dotato di conducibilità elettrica adeguata. L'idea che soluzioni solide di LiFeO_2 , LiCoO_2 , NiO possano assommare le proprietà positive dei tre composti è stata proposta da Bloom et al. [6]. Elevate concentrazioni di LiFeO_2 dovrebbero rendere assai bassa la solubilità del materiale ternario, mentre la presenza di NiO e/o LiCoO_2 dovrebbe abbassare la resistività fino a livelli accettabili per catodi MCFC. Lo studio preliminare eseguito da questi autori sulle relazioni di fase nel sistema ternario $\text{LiFeO}_2/\text{LiCoO}_2/\text{NiO}$ ha consentito di individuare l'esistenza di ampi intervalli di omogeneità e di ottenere soluzioni solide ternarie promettenti per stabilità e conducibilità.

Gli scienziati coreani [7] perseguono con successo lo stesso obiettivo usando l'aggiunta di metallo alcalino ossido MgO al catodo NiO per rallentare dissoluzione del nichel in condizioni acide. L'MTU [Motoren und Turbinen Union, (GER)] sta sperimentando un catodo con doppio strato: un primo strato di NiO trattato con litio e un secondo strato di cobaltite con cerio-litio attivato. Gli obiettivi sono la riduzione della resistenza e l'aumento della durata della vita del componente. I

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

risultati sono ancora in fase di valutazione. Da quanto detto sopra si può comprendere che il catodo è l'elettrodo con struttura più critica.

L'anodo, che comunemente è fatto di nickel con il 10% di cromo, subisce gli effetti di deformazione meccanica e di sinterizzazione in esercizio sotto carico di compressione. Inoltre il cromo presente è litiato dall'elettrolita e perciò consuma carbonato. Le ipotesi che sono al momento al vaglio consistono nel diminuire la percentuale del cromo all'8%, ma così facendo si ottiene un peggioramento per quanto riguarda la deformazione meccanica, oppure si pensa di provare a sostituire il cromo con l'alluminio. Si analizza anche la possibilità di sostituire il nickel col rame, per produrre anodi a costo più basso.

I piatti bipolari sono prodotti con fogli sottili (circa 0,4 mm) di leghe di acciai inox AISI 310S o 316L ricoperti con il nichel dalla parte esposta ai gas, mentre il collettore di corrente è fatto in acciaio inox 316 al cromo. Si stanno investigando però diversi materiali, in quanto il cromo subisce corrosione nell'ambiente creato dai sali fusi e da gas combustibile e gas ossidante.

Le prestazioni della cella sono generalmente molto complesse, ed è influenzata da vari parametri, il cui effetto è riportato qui di seguito [4]:

1. Effetto della pressione: comporta la variazione del potenziale, per due valori diversi di pressione dei gas in ingresso. Il risultato è espresso tramite l'equazione di Nernst alla temperatura di 650°C:

$$(23) \quad \Delta V [mV] = 46 \log \frac{P_2}{P_1}$$

2. Effetto della temperatura:

$$(24) \quad \Delta V [mV] = 2,16 \cdot (T_2 - T_1) \quad [per 575^\circ C \leq T \leq 600^\circ C]$$

$$(25) \quad \Delta V [mV] = 1,40 \cdot (T_2 - T_1) \quad [per 600^\circ C \leq T \leq 650^\circ C]$$

$$(26) \quad \Delta V [mV] = 0,25 \cdot (T_2 - T_1) \quad [per 650^\circ C \leq T \leq 700^\circ C]$$

3. Effetto della composizione dei gas reagenti e del loro coefficiente di utilizzo, che nel caso di ossidante, dove il rapporto $[CO_2]/[O_2]$ influenza le prestazioni del catodo, e provoca le perdite di tensione:

$$(27) \quad \Delta V [mV] = 250 \log \left[\frac{(\bar{p}_{CO_2} \cdot \bar{p}_{O_2}^{1/2})_2}{(\bar{p}_{CO_2} \cdot \bar{p}_{O_2}^{1/2})_1} \right] \quad [per 0,04 \leq (\bar{p}_{CO_2} \cdot \bar{p}_{O_2}^{1/2}) \leq 0,11]$$

$$(28) \quad \Delta V [mV] = 99 \log \left[\frac{(\bar{p}_{CO_2} \cdot \bar{p}_{O_2}^{1/2})_2}{(\bar{p}_{CO_2} \cdot \bar{p}_{O_2}^{1/2})_1} \right] \quad [per 0,11 \leq (\bar{p}_{CO_2} \cdot \bar{p}_{O_2}^{1/2}) \leq 0,38]$$

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

dove le pressioni parziali dei gas sono intese come pressioni medie.

Per l'anodo vale invece la seguente espressione:

$$(29) \quad \Delta V [mV] = 173 \log \left[\frac{(\overline{p}_{H_2} / \overline{p}_{CO_2} \cdot \overline{p}_{H_2O})_2}{(\overline{p}_{H_2} / \overline{p}_{CO_2} \cdot \overline{p}_{H_2O})_1} \right]$$

CAPITOLO 2 - IMPIANTO PROTOTIPALE MCFC DI FN

§ 2.1 - Descrizione dell'impianto e delle attività relative al nuovo apparato sperimentale

Il progetto MCFC consta nella sperimentazione, analisi e caratterizzazione di un impianto prototipale realizzato nella sede di Bosco Marengo dell'azienda FN S.p.A. (Figura 6).



Figura 6 - Sistema MCFC di FN durante la fase finale dell'assemblaggio.

Tale impianto è stato progettato per uno stack di 15 celle a piatti con geometria circolare, con diametro esterno di 170 mm, diametro interno di 95 mm e quindi un'area attiva di 70,88 cm², per un'area attiva complessiva dello stack di 1063,23 cm². All'interno dello stack ogni matrice ceramica ha un'altezza complessiva di 0,75 mm per cella, essendo composta da tre strati da 250 μm, e ogni elettrodo è costituito da cinque piatti stratificati, ognuno dello spessore di circa 1 mm, che assolvono le diverse funzioni ad essi assegnate per costituire un percorso per i flussi di gas.

Tale stack lavora a pressione atmosferica e viene compresso meccanicamente da un sistema di tiranti e molle, regolati al termine dell'assemblaggio.

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

La cella a combustibile è stata realizzata interamente da FN ed è già stata avviata in diverse occasioni per effettuare sperimentazioni, volte a verificare il funzionamento generale della cella a combustibile a carbonati fusi, e soprattutto per testare e caratterizzare le matrici ceramiche sviluppate e prodotte presso i laboratori interni di FN.

§ 2.1.1 – Nota sulla situazione circuitale sperimentale esistente all’inizio della attività di collaborazione

All’inizio della fase di collaborazione, le misure delle grandezze di interesse fisico venivano effettuate tramite un sistema di acquisizione di dati composto da:

- » PLC della Beckhoff (che presenta diversi moduli con le specifiche operazioni di misura e comando);
- » software LabView utilizzato per comandare gli interruttori del carico e le elettrovalvole del sistema di alimentazione dei gas e per l’acquisizione dei dati in arrivo dalle sonde e dai sensori poste nella cella;
- » sonde di tensione;
- » termocoppie;
- » sensori di portata dei gas;
- » carico elettrico costituito da lampadine da 12 V, di diversa taglia di potenza (5 W, 10W e 20W).
- » MicroGasCromatografo per l’analisi dei gas svolti.

Per mezzo di LabView vengono registrati i valori di tensione provenienti dalle singole celle e quella dell’intero stack, e vengono inoltre registrate le temperature rilevate.

§ 2.1.2 – Provvedimenti assunti e problemi che permangono

Le modifiche apportate rispetto alle prove precedenti svolte da FN consistono nei seguenti interventi:

- LabView era inizialmente programmato per funzionare con uno stack costituito da 15 celle; diminuendo il numero di celle si è reso necessario apportare piccole modifiche al programma, mentre con un numero maggiore di celle si renderebbe necessario un intervento di modifica

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

adeguato a tutto sistema di acquisizione, che interessa principalmente il PLC e non solo il programma in LabView.

- Il programma LabView riesce adesso a rilevare ed acquisire i valori di corrente prodotti dalla cella a combustibile, e calcola la potenza ($P [W] = V \cdot i$), inviando i dati in *output* al file di testo. La misura della corrente viene effettuata mediante sonde di corrente LEM a effetto Hall che mandano un segnale in tensione ai corrispondenti moduli del PLC, ed effettuano la misura di tale grandezza fisica. Successivamente in ambiente LabView il segnale viene convertito nel valore di corrente corrispondente tramite un apposito algoritmo matematico, ricavato a partire dai dati di taratura delle sonde LEM, da noi preventivamente effettuata. Bisogna prendere atto che sono presenti due sonde LEM con diverse portate, una da 2 A e l'altra da 8 A.
- È stato notato che l'*offset* relativo alle sonde di corrente LEM cambia al variare delle condizioni ambientali in cui esse operano. La ventola di aspirazione presente nel *container* ove la cella MCFC è ubicata, che agisce come sistema di sicurezza per la presenza di gas in atmosfere pericolose nonché per il raffreddamento della cella a combustibile, influisce molto anche sulla temperatura ambiente, e in ultima analisi anche sull'*offset* delle sonde di corrente, anche se è poi possibile eliminare tale *offset* con un semplice trattamento dei dati.
- LabView è stato modificato ed è adesso in grado di salvare i dati delle portate di tutti i gas forniti all'anodo e al catodo della cella, escluso quella dell'idrogeno, che va letta manualmente su un flussimetro ad ago.
- È stato progettato e realizzato un nuovo circuito di carico elettrico, rimpiazzando il vecchio carico costituito da lampadine, utilizzando quattro reostati a cursore da $0 \div 120 \Omega$ con valore limite di corrente di 2 A ciascuno in funzionamento continuo. Essi sono stati posti in parallelo tra di loro e collegati tramite interruttori *on/off* per poter indagare un intervallo di corrente con valori selezionabili da circa 0,05 A fino a 8 A. Il sistema di carico che si è riusciti a realizzare è rappresentato schematicamente in Figura .

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

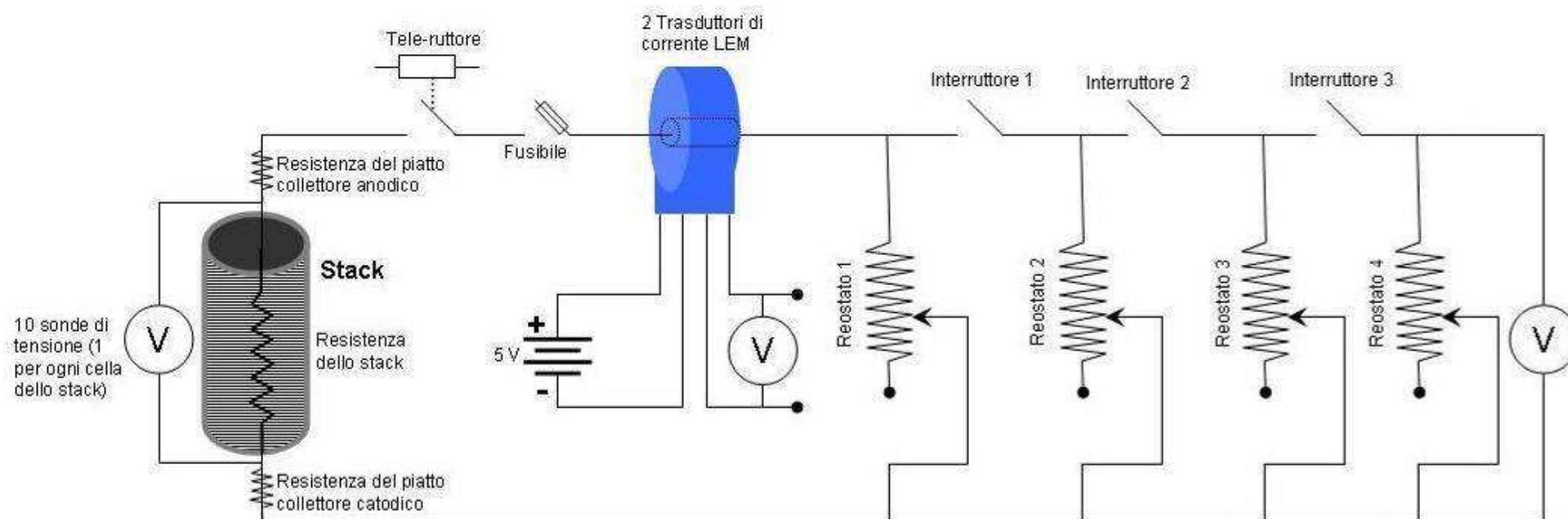


Figura 7 - Schema del circuito di carico elettrico.

§ 2.2 - Risultati sperimentali e valutazioni

Recentemente FN ha messo a punto un nuovo tipo di matrice ceramica, realizzata per estrusione di un *compound* plasto-ceramico, e lavorata in seguito per stampaggio ad iniezione con presse per materie plastiche tradizionali. Tali presse permetterebbero usualmente di lavorare polimeri caricati fino ad un massimo di circa il 30%, almeno negli usi convenzionali dell'ambito delle materie plastiche. Lo specifico componente che FN è in grado di realizzare ha invece un contenuto di carica (materiale ceramico, nello specifico γ -LiAlO₂) del 50-70%, e permette rispetto alla tradizionale tecnica di produzione delle matrici (per colatura su nastro) di evitare l'impiego di solventi e di essere molto più economica.

FN ha già sperimentato nel settembre 2007 un *set* di matrici plasto-ceramiche nel suddetto *stack* di 15 celle, che ha dato esito negativo in quanto il materiale polimerico nella fase preliminare di condizionamento della cella ha dato luogo ad una fuoriuscita di materiale dallo *stack* ed è inoltre andato ad otturare i canali di alimentazione dei gas della cella.

In seguito è stata condotta una sperimentazione a partire da marzo 2008 utilizzando matrici realizzate per colatura su nastro.

Per tale prova effettuata con uno *stack* di 15 celle, FN ha stimato la potenza erogata dalla cella partendo dalla considerazione che le migliori celle MCFC di cui in letteratura [8] presentano una densità di potenza di 150 mW/cm², e dal valore dell'area attiva totale dello *stack*, che è dato dall'area di ogni singola cella (70,88 cm²) moltiplicato per il numero di celle, si ricava il valore di potenza nominale, che risulta essere di circa 160 W.

Ipotizzando che una singola cella abbia una tensione che può variare da 0,7 V a 0,95 V, nel caso di 15 celle la tensione stimata cadrebbe all'incirca nell'intervallo 11 V ÷ 15 V.

Pertanto, i valori massimi di corrente stimati da FN a partire dalle suddette considerazioni risultano dell'ordine di 10 ÷ 15 A, tramite i quali si può stimare la portata di idrogeno necessaria per alimentare la cella, a partire dal fattore di conversione che quantifica la portata di idrogeno necessaria per ottenere un kA di corrente, che è pari a 0,037605 kg_{H2}/(h·kA) [4], e ponendo il valore del coefficiente di utilizzazione di idrogeno al 10% (quantificato mediante le analisi gascromatografiche), si ottiene una portata nominale di idrogeno di circa 60 l/h necessaria per produrre la potenza nominale. Nella prova sperimentale per 15 celle la portata di idrogeno impostata è stata di 150 l/h, considerando una efficienza di *stack* del 40% [8].

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

§ 2.2.1 – Considerazioni circa i risultati della sperimentazione antecedente l'inizio della collaborazione

Nella prova sperimentale effettuata da FN prima della fase di collaborazione, nei mesi di marzo ed aprile del 2008, la massima potenza ottenuta è risultata di 44 W, con una corrente prodotta sul carico di 3,6 A e 12,2 V di tensione.

In Figura è rappresentato il grafico della caratteristica volt-amperometrica ricavata dalle prove effettuate con 15 celle.

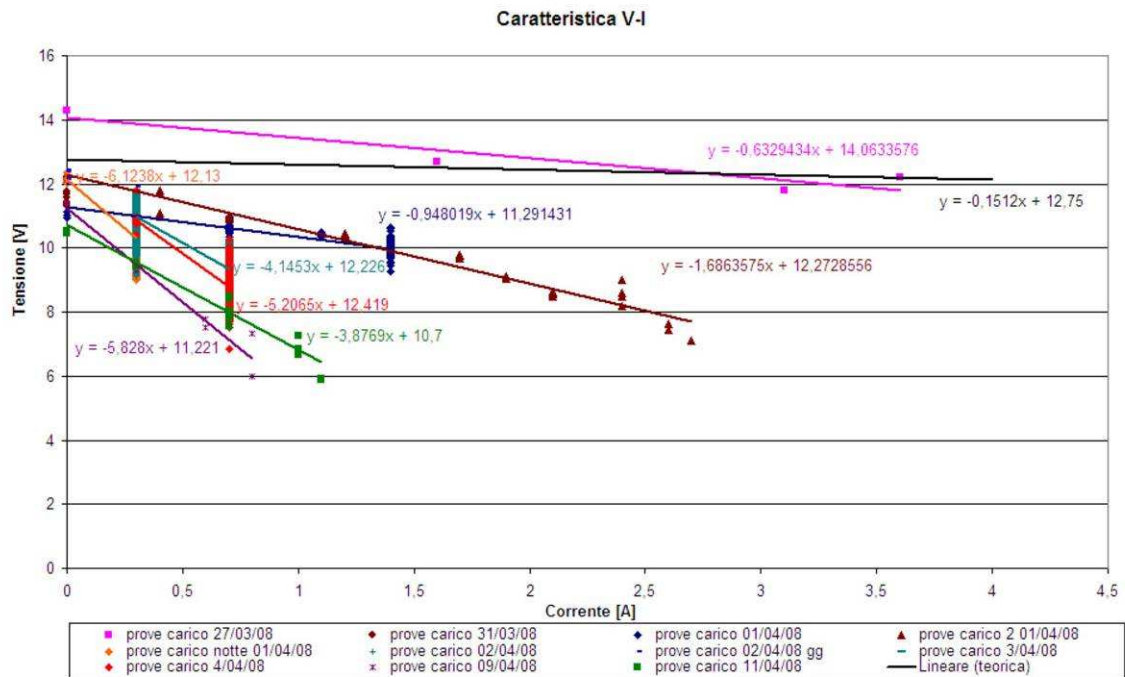


Figura 8 - Caratteristiche volt-amperometriche ricavate dalle prove di carico effettuate nelle date indicate.

Dal grafico di Figura si può notare che la dispersione dei dati sperimentali rispetto ai relativi *fit* lineari è molto grande, problema che è probabilmente attribuibile al tipo di carico elettrico utilizzato; essendo esso costituito da lampade con resistenza fortemente influenzata dalla temperatura e variabile con la corrente, il carico di potenza ottenuto costituiva certamente un elemento poco stabile al variare delle condizioni di funzionamento.

Inoltre c'è da notare che i valori di resistenza interna del generatore ottenuti sperimentalmente (valore assoluto dei coefficienti angolari delle curve di interpolazione) siano maggiori rispetto al valore teorico del sistema matrice + elettrolita, calcolabile con la formula:

$$(30) \quad R_M = \varepsilon \rho \frac{l}{S}$$

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

dove ρ è la resistività della matrice alla temperatura di 650°C, ovvero l'inverso del valore di conducibilità, che è di $\sim 0,3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [8], l è lo spessore totale delle matrici, che nel caso di 15 celle risulta $0,025 \cdot 3 \text{ strati} \cdot 15 \text{ celle} = 1,125 \text{ cm}$, S è la superficie della matrice, che nel presente caso corrisponde ad un'area di $70,88 \text{ cm}^2$, ed ε è una funzione della porosità della matrice, che nel presente caso risulta essere $por = 50\%$ (wt), ed è tale per cui la resistenza del sistema matrice + elettrolita assume un valore tendente a quello dell'elettrolita puro per un valore di porosità tendente al 100%, ed un valore di resistenza tendente ad infinito (caso della matrice pura, con approssimazione ad un dielettrico perfetto) per il limite di porosità dello 0% [9], ovvero

$$(31) \quad \varepsilon(por) = \begin{cases} 1 & , \quad \text{se } por \rightarrow 1 \\ \infty & , \quad \text{se } por \rightarrow 0 \end{cases}$$

Una funzione che assume tali valori può essere espressa in prima approssimazione nella forma

$$(32) \quad \varepsilon(por) = f(por) \frac{1}{por}$$

dove $f(por)$ è una funzione della porosità (o nel caso più semplice una costante numerica) il cui andamento (valore) potrebbe essere determinato sperimentalmente. Allo scopo di ottenere un ordine di grandezza per la resistenza è possibile porre nel caso attuale $f(por) = costante = 1$.

L'FCE (Fuel Cell Europe - European association of Fuel Cell manufacturers) ha stabilito [10] che il sistema matrice+elettrolita comprende circa il 70% delle cadute ohmiche dello *stack*.

Il valore di resistenza interna teorica complessiva della cella è pertanto dato da

$$(33) \quad R_{Stack} = \frac{R_M}{0,7} = 0,1512 \Omega$$

valore col quale è stata tracciata la caratteristica teorica di Figura . In ogni caso la resistenza sperimentale della prova del 27/03/2008 risulta più di 4 volte superiore rispetto al valore teorico ed aumenta progressivamente con l'utilizzo della cella.

Il funzionamento effettivo della cella in tale sperimentazione è stato di 672 ore (= 28 giorni).

FN ha recentemente messo a punto un set di matrici plasto-ceramiche, sviluppate per evitare il problema riscontrato in precedenza. In Figura è possibile vedere i componenti di base delle celle, rispettivamente l'elettrodo catodico, l'elettrodo anodico, e la matrice plasto-ceramica, ed in Tabella 3 sono state riassunte le relative caratteristiche tecniche dei componenti di ogni singola cella dello *stack*.

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

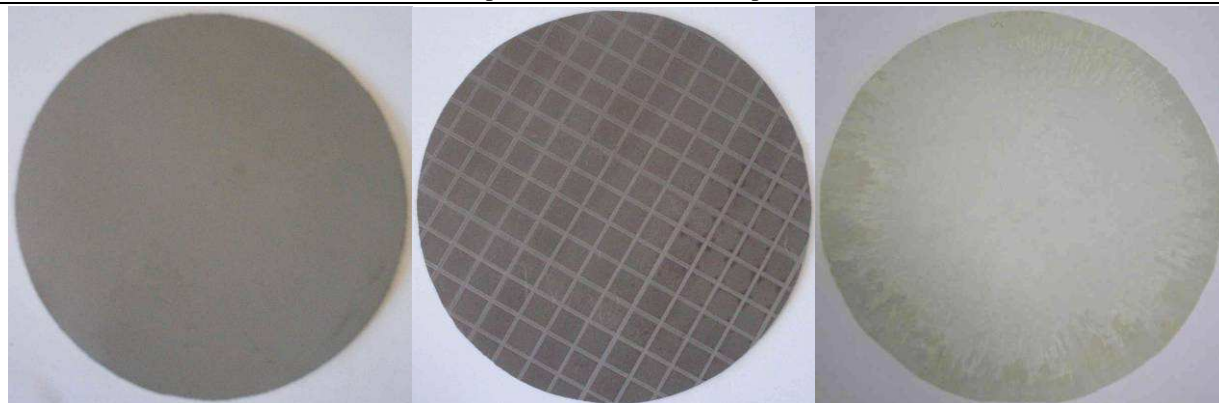


Figura 9 - a) Catodo; b) Anodo; c) Matrice.

Componente	Materiale	Area (cm ²)	Spessore (mm)	Porosità (%)	Diametro medio dei pori (μm)
Catodo	NiO	70.88	0,48 ÷ 0,52	70 ÷ 75	~ 10
Anodo	Ni - Cr 5%	70.88	0,48 ÷ 0,52	45 ÷ 55	~ 4
Matrice	γ - LiAlO ₂	70.88	0,25 x 3	~ 50	≤ 0,5
Separatore	AISI 304	(Interna) 70.88	0,75 / 1,00	-	-

Tabella 3 - Caratteristiche tecniche dei componenti di cella dello *stack* MCFC di FN.

Inoltre c'è da considerare che il rilevatore di portata dell'idrogeno presenta una bassa sensibilità, e al di sotto del valore di 100 l/h non è in grado di rilevare la grandezza misurata con accuratezza sufficiente ($\pm 15 \div 25\%$). Questo dato vincola il numero di celle minimo da poter utilizzare nella prova, che pertanto è stato valutato in 10 celle.

Dal valore di portata dell'H₂, e dalla conoscenza delle reazioni di base (1) ÷ (4) che avvengono nella cella, è possibile calcolare la portata nominale di tutti i gas di cella.

Il sistema, nelle precedenti sperimentazioni, ha visto l'esecuzione di due tipologie di prove:

- » la caratteristica tensione-corrente della cella a combustibile;
- » la prova della durata.

Prima di potere effettuare le suddette prove bisogna superare la fase di condizionamento, che dura circa una settimana, e che consiste nel portare il sistema alla temperatura di lavoro ottimale di ~650°C mediante delle appropriate rampe di temperatura.

§ 2.2.2 – Osservazioni circa le condizioni di sperimentazione realizzate durante la fase di collaborazione

A partire da ottobre 2008 è stato operativamente pianificato il riavvio di una nuova prova sperimentale della cella MCFC di FN, utilizzando l'apparato sperimentale già descritto ed implementando il sistema di carico di Figura .

Per tale prova si è ridotto lo *stack* portandolo a 10 celle, quindi la potenza stimata della cella risulta di 106 W, considerando che le migliori celle MCFC [11] presentano una densità di potenza di 150 mW/cm², e che il valore dell'area attiva dello *stack* nel caso particolare è dato dall'area attiva di ogni singola cella, ovvero 70,88 cm².

Sempre dai dati di letteratura [11], risulta che una singola cella MCFC ha una tensione a vuoto compresa nell'intervallo da 0,7 V a 0,95 V. Nel presente caso, con uno *stack* di 10 celle, la tensione a vuoto stimata cade all'incirca nell'intervallo 7 V ÷ 9,5 V.

Il valore di resistenza interna dello *stack* può essere calcolato a partire dai dati di letteratura [11], e, come spiegato in precedenza, il sistema matrice+elettrolita comprende circa il 70% delle cadute ohmiche dello *stack* [10].

La resistenza teorica delle matrici presenti nello *stack* è data da

$$(34) \quad R_M = \frac{1}{por} \rho \frac{l}{S}$$

dove per ρ valgono le stesse considerazioni dell'equazione (30) [11], ovvero vale $\sim 3,3 \Omega \cdot \text{cm}$, l è lo spessore totale delle matrici, che nel caso di 10 celle risulta essere di $0,025 \cdot 3 \text{ strati} \cdot 10 \text{ celle} = 0,75 \text{ cm}$, S è la superficie attiva della matrice, che corrisponde ad un'area di 70,88 cm², e por è la porosità della matrice, che nel presente caso risulta essere del 50% in volume.

Il valore di resistenza interna teorica complessiva della cella è pertanto dato da

$$(35) \quad R_{Stack} = \frac{R_M}{0,7} = 0,1007 \Omega$$

Di conseguenza la caratteristica teorica del generatore può essere tracciata secondo la relazione

$$(36) \quad V = V_0 - R_{Stack} \cdot i$$

dove $R_{Stack} = 0,1007 \Omega$ ed è opportuno inserire il valore $V_0 = 8,5 \text{ V}$, stimando il valore di tensione a vuoto medio di ogni singola cella in 0,85 V.

Dalla relazione (36) si ricava anche il valore massimo di corrente stimato, che è di 15,21 A alla tensione di 6,97 V, in modo da dare luogo alla potenza nominale di 106 W.

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

La sperimentazione ha avuto inizio il 17/11/2008 con la fase di condizionamento rappresentata da vari passaggi di stasi e rampe di temperatura, fino al 27/11/2008, giorno in cui si è pervenuti ai valori ottimali di temperatura e la cella è stata alimentata con l'idrogeno, il che ha prodotto un rapido aumento di tensione fino al valore massimo di circa 8,5 V. La fase di avviamento è durata circa 6 ore, dopo di che nei giorni seguenti sono state effettuate le prove di caratteristica tensione-corrente del generatore cella.

Il 19/12/2008 la cella è stata spenta, garantendole una discesa graduale in temperatura.

In data 31/01/2009 la cella è stata riavviata e riportata in temperatura, e sono state effettuate delle ulteriori prove di carico nei giorni seguenti, fino allo spegnimento definitivo, avvenuto in data 05/02/2009. Complessivamente lo *stack* è rimasto operativo per un periodo di circa 560 ore.

Durante le prove è stata prodotta una corrente massima di 3,84 A, con corrispondente tensione sperimentale di 5,38 V, da cui si deduce una potenza erogata dalla cella pari a 20,7 W, che corrisponde ad una densità di potenza di 29,2 mW/cm². A tale valore di corrente, dalla curva teorica di caratteristica volt-amperometrica si ricava un valore di tensione di 7,82 V, che implicherebbe una potenza teorica di 30,0 W. In Figura 7 è possibile osservare la differenza tra la caratteristica volt-amperometrica sperimentale e quella teorica; in Figura 8 è possibile confrontare la potenza teorica con quella sperimentale, da cui si evince che il valore di potenza ricavato sperimentalmente è circa il 69% di quello teorico. Inoltre il valore di resistenza sperimentale che si deduce dalla retta di interpolazione dei dati nella caratteristica del generatore è di 0,719 Ω, valore circa 7 volte maggiore di quello teorico.

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

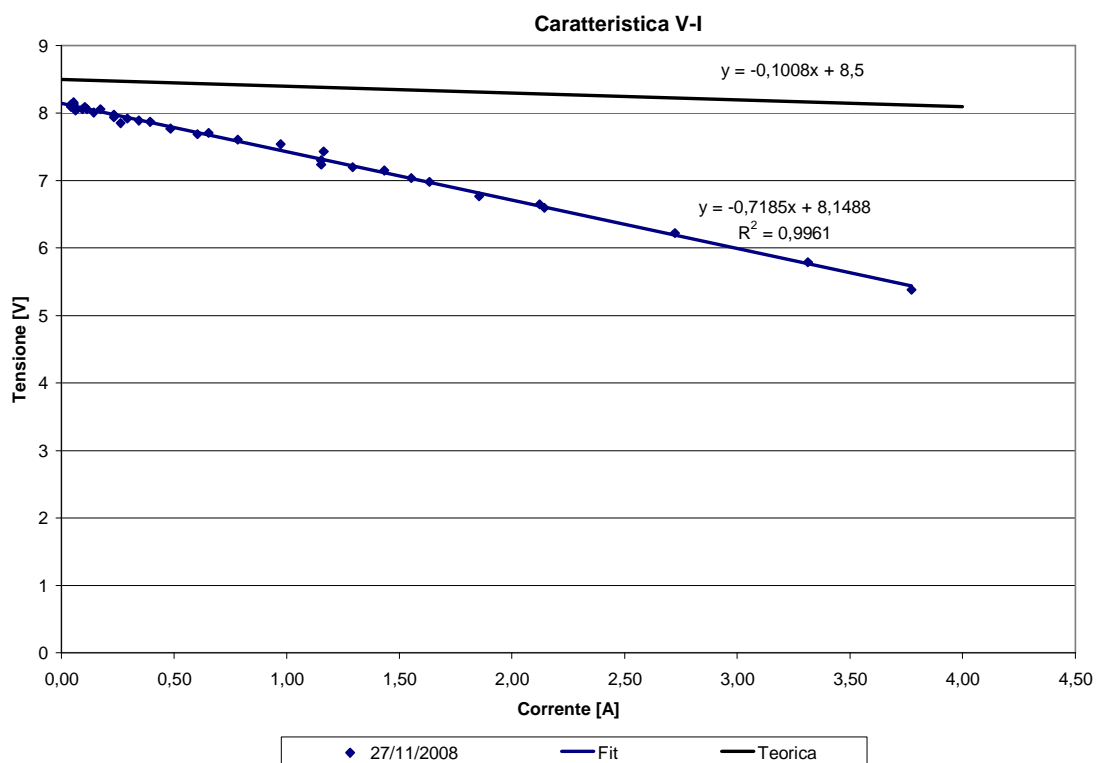


Figura 7 - Confronto tra caratteristica volt-amperometrica teorica e sperimentale

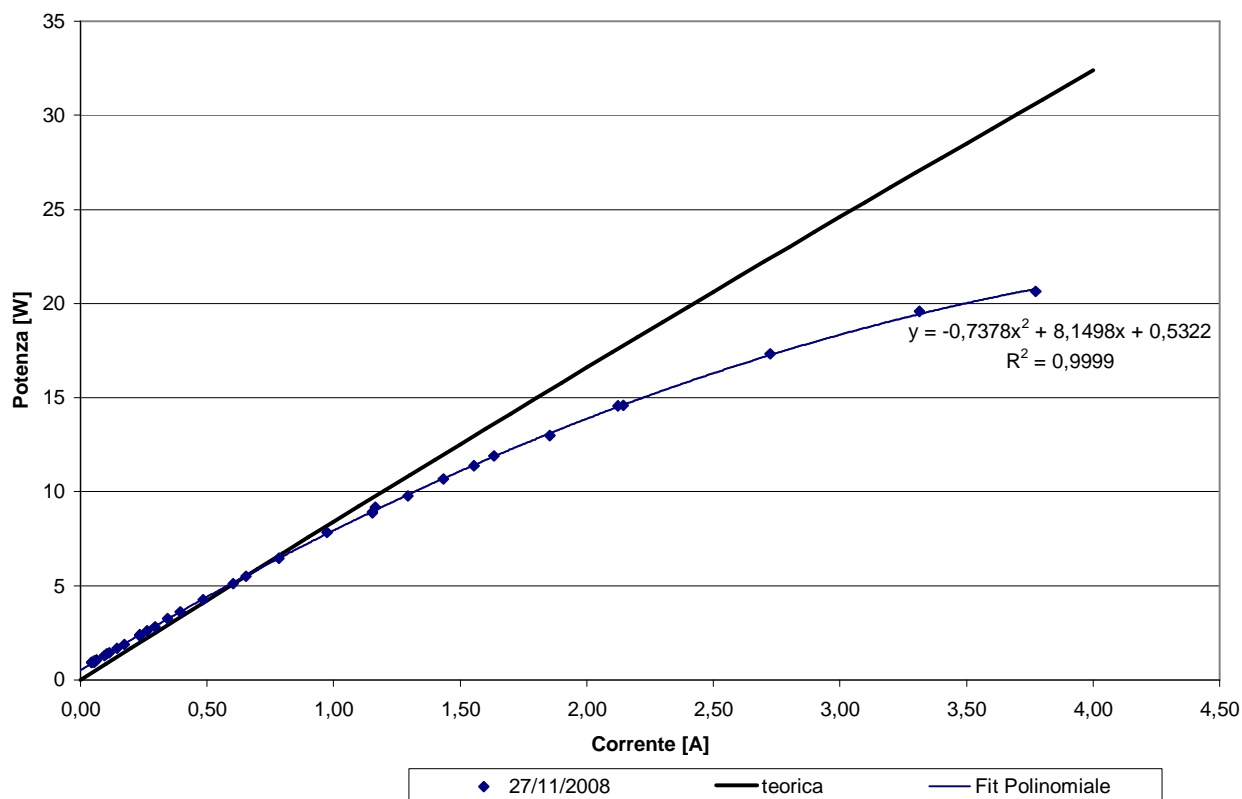


Figura 8 - Confronto tra potenza teorica e sperimentale

In data 18 febbraio 2009 sono stati scelti i campioni (anodi, catodi e matrici delle celle 2-6-10) su cui effettuare le analisi chimico-fisiche di caratterizzazione strutturale (immagini SEM+sonda EDS, porosimetria, densimetria, spessimetria) e sono stati inviati ai laboratori interni di FN.

Un fenomeno da notare è l'abbassamento di tensione che si verifica in alcune celle quando sottoposte ad un carico progressivamente crescente, fino ad arrivare ad una vera e propria inversione di polarità, come è possibile osservare nel pannello frontale del programma in LabView mostrato in Figura 9, nel quale le celle 4 - 6 - 8 - 9 danno un contributo negativo alla tensione totale prodotta dalla cella.

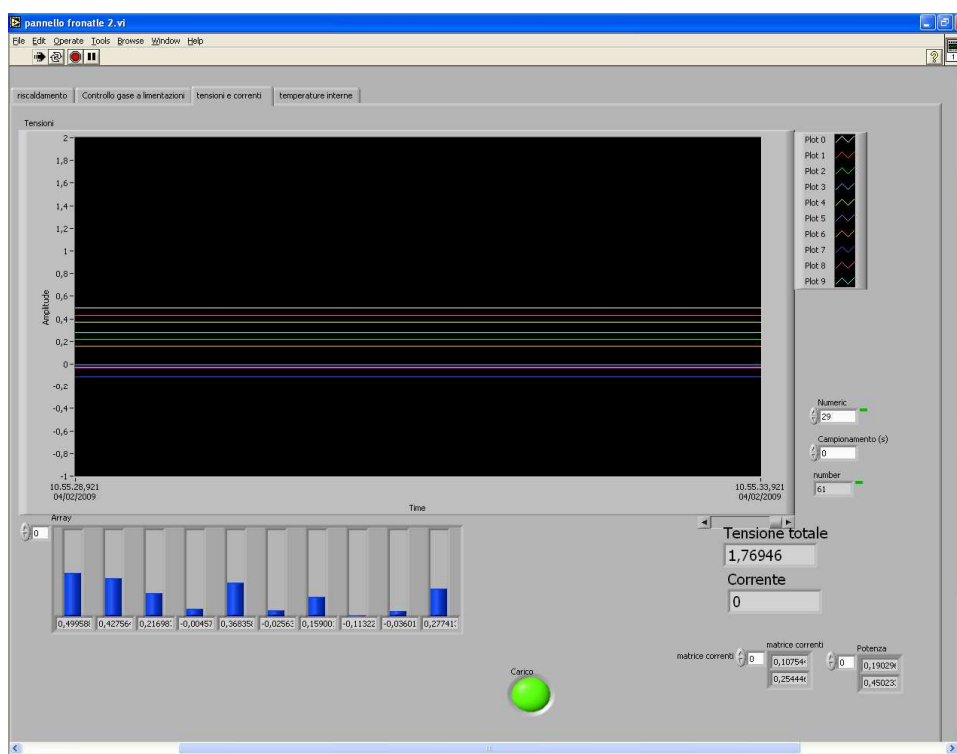


Figura 9 - Andamento delle tensioni cella per cella dal pannello frontale di LabView.

Durante il corso della presente sperimentazione sono stati ottenuti risultati che permettono di fare considerazioni sulle nuove matrici impiegate. È infatti possibile comparare i valori di resistenza interna dello *stack* qui ottenuti con quelli di prove precedenti con le matrici convenzionali, anche se il sistema di sperimentazione realizzato in questa fase di lavoro consente misure più affidabili e ripetibili. È comunque possibile affermare che la resistenza interna delle matrici prodotte per colatura su nastro e la resistenza delle matrici prodotte attraverso la formatura in plastico sono dello stesso ordine di grandezza, il che costituisce un risultato di riferimento molto interessante. Inoltre si può osservare che il sistema ha all'incirca un analogo grado di degradazione, presentando un aumento della resistenza in funzione del tempo di utilizzo piuttosto simile.

Caratterizzazione chimico-fisica di compound plasto-ceramici per la produzione di matrici per celle a combustibile a carbonati fusi e prove funzionali sui componenti ottenuti

Nella Tabella 4 sono riportati i valori medi di tensione a vuoto, i valori medi di tensione sotto carico ($i=0,5$ A), e le temperature di lavoro medie, cella per cella. Inoltre sono state annotate delle considerazioni visive effettuate sui vari componenti di cella dopo il disassemblaggio dello stack, avvenuto nel periodo compreso tra il 12 ed il 16 febbraio 2009.

	cella 1	cella 2	cella 3	cella 4	cella 5	cella 6	cella 7	cella 8	cella 9	cella 10
tensione media a vuoto	0,78	0,68	0,63	0,67	0,59	0,56	0,60	0,54	0,60	0,62
tensione media sotto carico (valori @ $i=0,5$ A)	0,68	0,64	0,56	0,57	0,58	0,43	0,62	0,47	0,44	0,27
<T _{max} >	620	650		690	710	720	715		695	665
<T _{med} >	580	620		655	670	675	675		665	640
<T _{min} >	540	570		610	620	625	625		615	600

Tabella 4 - Andamento delle tensioni e temperature cella per cella.

Dalle valutazioni visive a seguito della fase di disassemblaggio dello *stack*, i catodi risultano con qualche crepa nella zona centrale e periferica. Gli anodi hanno un discreto aspetto nella zona centrale, in cui risultano più compatti, mentre presentano qualche crepa nella zona periferica. Le matrici risultano intatte ed è possibile notare la struttura a tre lamine; inoltre, tutte presentano una colorazione verde-grigiasta sulla faccia della prima lamina a contatto con l'anodo, appena giallastra sulla stessa faccia della seconda lamina e bianca sulla lamina a contatto col catodo.

Durante le varie fasi della sperimentazione sono state riscontrate e memorizzate osservazioni utili ad eventuali sviluppi futuri del sistema.

Bibliografia

- [1] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", 2nd Ed., Wiley & Sons (2003).
- [2] "Celle a combustibile (FC - Fuel Cells)", paper from <http://www.ipassnet.it/>, Ingegneria per l'ambiente e lo sviluppo sostenibile.
- [3] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications", 2nd Ed., Wiley & Sons (2001).
- [4] M. Noro, "Celle a combustibile - Tecnologie e possibilità applicative", Flaccovio Editore (2003).
- [5] E. Gorin, H. L. Recht, "Fuel Cells", Chem. Eng. Prog., **55** 8, pp. 51-58 (1959).
- [6] I. Bloom, M. T. Lanagan, M. Krumpelt, J. L. Smith, "The Development of LiFeO₂/LiCoO₂/NiO Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells", J. Electrochem. Soc. **146** 9, pp. 1336-1340 (1999).
- [7] Barclay, Frederick, "Fuel Cells, Engines and Hydrogen - An Exergy Approach", Wiley & Sons (2006).
- [8] "Fuel Cell Handbook", 7th Ed., U.S. Dept. of Energy - Office of Fossil Energy - National Energy Technology Laboratory (2004).
- [9] M. Mizuhata, A. B. Béléké, H. Watanabe, Y. Harada, S. Deki, "Effect of γ -LiAlO₂ powder on ionic conductivity of coexisting single alkali carbonates", Electrochimica Acta **53**, pp. 71-78 (2007).
- [10] C. Yuh, M. Farooque, R. Johnsen, ERC, "Understanding of Carbonate Fuel Cell Resistances in MCFCs" in Proceedings of the Fourth Annual Fuel Cells Contractors Review Meeting, U.S. DOE/METC, pp. 53-57, 1992 and FCE correspondence, (2002).
- [11] "Fuel Cell Handbook (7th Edition)", EG&G Technical Services, Inc., (2004).
- [12] Norma Italiana CEI EN 62282-3-2, "Tecnologie delle celle a combustibile - Impianti di potenza a celle a combustibile stazionari - Metodi di prova di prestazione", Comitato Elettrotecnico Italiano (2007).