



RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Standardizzazione delle condizioni di prova per la qualifica in stack dei componenti ottenuti mediante formatura in plastico

Luca Ferraris



Report RdS/2010/181

STANDARDIZZAZIONE DELLE CONDIZIONI DI PROVA PER LA QUALIFICA IN STACK DEI COMPONENTI OTTENUTI MEDIANTE FORMATURA IN PLASTICO

Luca Ferraris, Politecnico Torino sede di Alessandria CESAL) Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA Area: Produzione e Fonti Energetiche Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

STON N	

1	Premesse generale	3
2	Descrizione dello stato attuale dell'impianto	5
	2.1 Sistema di controllo e di misura dello stack)
3	Modifiche e ottimizzazioni apportate al sistema di sperimentazione11	1
	3.1 Carico elettronico	2
	3.2 Regolatore e rilevatore della portata dell'idrogeno	5
	3.3 Miglioramenti nell'impianto elettrico	7
	3.4 Carico meccanico applicato e suo rilievo	3
	3.5 Provvedimenti effettuati per migliorare la performance dei componenti)
4	Passi effettuati verso la standardizzazione di un protocollo di prova	2
5	Risultati sperimentali e valutazioni dei test24	1
	5.1 Setup e valutazioni elettriche	4
	5.2 Valutazione dei risultati sulla base della considerazione dell'utilizzo dei gas di ingresso	1
	5.3 Valutazioni basate sull'esame delle parti dopo lo smontaggio	2
	5.4 Ulteriori osservazioni)
B	ibliografia41	1

Stow In
02850
1. N. Y.

1 Premesse generale

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, come ente operativo della Sede) 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).

Le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) possono ricoprire, in prospettiva, com'è noto un ruolo importante nella generazione/cogenerazione distribuita, per taglie comprese tra qualche centinaio di kW e alcuni MW, con gas naturale o gas da biomasse o rifiuti di varia origine come combustibili. I problemi principali ancora da risolvere riguardano essenzialmente la riduzione dei costi (obiettivo 1.000-2.000 €/kW, rispetto ai 5.000-8.000 attuali) e l'aumento dell'affidabilità e della durata (40.000 ore, dai valori attuali di 10.000-20.000).

La riduzione dei costi dei componenti della cella, ed in particolare degli elettrodi (anodo in Nichel-Cromo e catodo in ossido di Nichel) e della matrice in γ -LiAlO2 che contiene l'elettrolita, è l'obiettivo generale delle attività condotte da FN.

Ci posto il problema di sviluppare processi basati sulla tecnologia di formatura delle materie plastiche e alternativi a quelli per colatura su nastro, attualmente utilizzati e disponibili presso la stessa FN; tali processi dovrebbero consentire di ridurre sia il costo dei componenti che l'impatto ambientale connesso con la loro produzione (assenza dei solventi, presenti invece, nella colatura su nastro). Le attività si svilupperanno a partire dai risultati ottenuti durante il I anno di Accordo di Programma MSE-ENEA, che hanno consentito di mettere a punto il processo in materiale plastico per la produzione di matrici.

Nell'ambito di queste attività la Sede di Alessandria (nel seguito indicata come Polial) del Politecnico di Torino (tramite il CESAL), ha assunto l'incarico di svolgere attività di caratterizzazione funzionale dei componenti ottenuti.

Qui di seguito si elencano gli obiettivi previsti ed i relativi risultati attesi per le attività assegnate a Polial.



A. Ottimizzazione del dispositivo di prova per la caratterizzazione funzionale dei componenti innovativi

Sulla base delle attività sperimentali condotte nell'ambito del precedente Accordo di Collaborazione, relativo al I anno dell'Accordo di Programma MSE-ENEA e dei risultati ottenuti dall'analisi fluidodinamica dello stack, sono emerse ulteriori modifiche da apportare al dispositivo di prova presente presso FN. Tale dispositivo è costituito da uno stack di celle MCFC di piccola taglia a geometria cilindrica, da impiegare per la caratterizzazione funzionale dei componenti innovativi sviluppati. Si è cercato di dare continuità al lavoro svolto durante il primo anno, circa la progettazione e la realizzazione delle suddette modifiche e ottimizzazioni. In particolare, tali attività hanno riguardato l'avanzamento nell'implementazione del sistema di controllo e gestione dei flussi di gas (soprattutto H₂), l'implementazione del software Labview per la gestione delle prove, l'individuazione e le modalità di l'inserimento di un carico elettronico controllabile.

B. Standardizzazione di un protocollo di prova e relativi test

Le prove effettuate durante il I anno di attività hanno consentito di dimostrare la funzionalità delle matrici in plastico e, come già anticipato al paragrafo precedente, di individuare ulteriori modifiche per ottimizzare il dispositivo di prova. Allo stesso tempo sono state gettate le basi per la standardizzazione di un protocollo di prova.

Una volta definiti i parametri di standardizzazione Polial ha proceduto a fornire, in collaborazione con FN, un supporto di avanzamento circa le prove di caratterizzazione funzionale sui componenti ottenuti mediante formatura in plastico. La sperimentazione è stata condotta seguendo le linee guida della normativa EN 62282-3-2:2006 (Fuel Cell Technologies-Part 3-2. Stationary Fuel Cell Power Systems: Performance Test Methods").

Nel piano di collaborazione era previsto l'esame delle problematiche inerenti le misure delle grandezze di caratterizzazione, quali ad esempio: temperatura delle singole celle, tensione e corrente di stack, tensione di singola cella e composizione dei gas esausti mediante analisi microgas-cromatografica. Si sono ricavate curve di polarizzazione ottenute mediante incrementi di corrente ad intervalli di tempo prestabiliti. Si è proceduto al supporto riguardante la misura della potenza elettrica sviluppata e l'efficienza del sistema; inoltre, come suggerito dalla normativa già



citata, è stata effettuata un'analisi approssimativa della incertezza dei rilevi per validare il livello di affidabilità dei test eseguiti.

Vi è da notare che molti elementi, che non sono commentati nella presente relazione, sono stati raccolti per successive valutazioni, commenti e proposte. La dedizione a tale fase non è stata possibile per la limitatezza economica dell'accordo ed i costi da sostenere per un accurato esame degli elementi citati ed eventuali approfondimenti.



2 Descrizione dello stato attuale dell'impianto

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 1 e Figura 3).



Figura 1 - Sistema MCFC di FN durante la fase finale dell'assemblaggio.

Il tipo di prototipo sotto l'esame è costituito da uno stack di 10 celle (con la possibilità di estenderlo al massimo a 15 celle). La geometria con cui sono realizzate le celle è di tipo circolare (Figura 3), con diametro esterno di 17 *cm*, diametro interno di 9,5 *cm* e quindi un'area attiva di 70,88 *cm*², per un'area attiva complessiva dello stack di 708,8 *cm*² nel caso dell'impianto da 10 celle. Ogni cella è costituita da due elettrodi (anodo e catodo) di spessore di 0,5 *mm* sperati da una matrice ceramica che ha un'altezza complessiva di 0,75 *mm* per cella, generalmente composta da tre strati da 0,25 *mm* predisposti in tale modo da evitare *crossover* (cioè combustione spontanea tra l'idrogeno e l'ossigeno). Ogni elettrodo prevede da ogni lato (lato anodico e lato catodico) un

	POLITECNICO DI TORINO	Collaborazione per Attività di RICERCA		
0	SEDE DI ALESSANDRIA	POLITO_ENEA	PAG. 7/41	

insieme formato da cinque piatti stratificati, ognuno dello spessore di circa 1 *mm*, che svolgono quattro la funziona di regolare il percorso dei flussi di gas (Figura 2) ed uno ha funzione di separatore. Bisogna notare che tra i piatti citati in precedenza sono poste delle reti determinanti nell'attuare il percorso dei gas nella singola cella. Inoltre il presente stack lavora a pressione atmosferica senza ricircolo dei gas e viene compresso meccanicamente da un sistema di tiranti e molle, regolati una volta terminato l'assemblaggio.



Figura 2 – Sezione della struttura di una singola cella



Collaborazione per Attività di RICERCA

SEDE DI ALESSANDRIA

POLITO_ENEA

PAG. 8/41

Standardizzazione delle condizioni di prova per la qualifica in stack dei componenti ottenuti mediante formatura in plastico



Figura 3 - Dettaglio stack MCFC di FN.



2.1 Sistema di controllo e di misura dello stack

Il sistema di controllo precedentemente realizzati per la gestisce dello impianto, che svolge i compiti di acquisizione e elaborazione dei dati, era composto dai seguenti elementi:

- » 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 ed elaborazione dei dati in arrivo dalle sonde e dai sensori;
- » sonde di tensione;
- » termocoppie;
- » sonde di corrente LEM;
- » sensori di portata dei gas;
- » carico elettrico costituito da 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;
- » MicroGasCromatografo per l'analisi dei gas svolti.
- Il sistema LabView tratta molteplici funzioni; acquisisce i valori di tensione provenienti dalle singole celle e quella dell'intero stack, rilevazione e registrazione delle temperature delle celle e delle portate dei gas, tranne quella relativa allo idrogeno che è letta sul flussimetro ad ago posto all'esterno del locale di misure. I dati rilevati dalle sonde LEM vengono elaborati mediante un apposito algoritmo matematico, in ambiente LabView, ricavando i valori delle correnti e successivamente calcolando la potenza prodotta dalla cella. Le sonde di corrente LEM a effetto Hall utilizzate sono due con diverse portate: una da 2A e l'altra da 8A; quindi anche i valori delle potenze sono ricavati per due vie, riferite rispettivamente alle sonde dalle quali sono state ottenute tramite diversi passi di elaborazione. L'utilizzo di due diverse sonde è giustificato dall'esigenza di avere una maggiore precisione nei differenti intervalli (*range*) di misura della potenza.



Per poter impiegare tutte queste funzioni LabView usufruisce del software OPC Server, che traduce e codifica i dati forniti dal PLC e che gestisce la comunicazione tra differenti soggetti formanti il sistema di misura.

Il PLC è invece programmato e controllato con il software TwinCat.

Un'osservazione importane:

è stato rilevato che la ventola di aspirazione presente nel locale (vedi Figura 4) 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 anche sull'*offset* delle sonde di corrente, anche se è poi possibile eliminare tale *offset* in fase di post-processing dei dati.



Figura 4 – Locale dove è sistemata la cella MCFC



3 Modifiche e ottimizzazioni apportate al sistema di sperimentazione

All'impianto e al sistema di misura descritto nel precedente capitolo sono state apportate ulteriori modifiche basate sull'esame condotto circa le prove eseguita dal novembre 2008 al febbraio del 2009. Circa la sperimentazione effettuata in quel periodo erano stati rilevati diversi punti critici e la opportunità di ulteriori modifiche da apportare all'attuale sistema dello stack MCFC nella presente fase di lavoro; si riassume nella sottostante Tabella 1 quanto a suo tempo identificato come punti da implementare e affrontati e descritti nella presente relazione.

CRITICITÀ RISCONTRATE	EVENTUALI SOLUZIONI / PROPOSTE
carico elettrico attualmente funzionante solo in modalità R=cost	sarebbe opportuno acquistare ed utilizzare un carico elettronico che permetta di operare in diverse modalità (I=cost, V=cost, R=cost, P=cost) in modo da avere un più appropriato passo di scansione all'interno della caratteristica volt-amperometrica e per poter effettuare diversi tipi di prove
mancata acquisizione automatica dati e grande incertezza sulla misura di portata dell'idrogeno	si rende necessaria l'implementazione di un sensore di portata per l'idrogeno che permetta l'acquisizione mediante LabView del valore di portata, come avviene già per tutti gli altri gas di alimentazione della cella
la sicurezza elettrica non è a norma	si devono attuare provvedimenti adeguati per la messa in sicurezza dell'impianto elettrico (ad es. interruttori, sezionatori, trasformatori di isolamento, ecc)
durata di vita della cella ridotta	analizzare le possibili soluzioni dal punto di vista componentistico (analisi elettriche e chimico/fisiche) e riesame del progetto
impossibilità di valutare il rendimento della cella	il μ -GC non permette di quantificare la quantità di H2 non utilizzata, e di conseguenza il rendimento energetico
standardizzazione prove di carico e di test sperimentali sulla cella	sarebbe opportuno effettuare i test sperimentali sulla cella MCFC attenendosi alle linee guida espresse nella norma CEI EN 62282-3-2

Tabella 1 – Modifiche necessarie per migliorare e adeguare sistema stack di MCFC

Nella fase precedente alle prove sperimentali del dispositivo sono stati attuati provvedimenti coerenti con quanto indicato nella Tabella 1; essi sono descritti in dettaglio nel seguito.



3.1 Carico elettronico

Il carico elettrico era costituito da quattro reostati in parallelo, parti in sostituzione di carichi fortemente variabili spontaneamente durante la prova, che ci permettano di ricavare la caratteristica volt-amperometrica dello stack variando il valore della resistenza, e quindi applicando un funzionamento nella modalità di resistenza costante. Questo modo di operare non ci consentiva però di avere una perfetta ripetibilità tra i diversi test sperimentali della caratteristica dello stack ed inoltre l'intervallo tra i vari punti di misura non è proporzionato durante l'esperimento. Tutte queste proprietà di misura sono assicurate con il carico elettronico controllabile, utilizzando la modalità a corrente costante.

Bisogna notare anche che la prova di durata (rilevamento della tensione in funzione di tempo) necessita insieme al funzionamento in corrente costante anche del funzionamento a potenza costante, quindi è opportuno che la miglioria da adottare per ciò che concerne il carico elettrico presuma diversi modi di funzionamento.

Tenendo in considerazione tutto ciò e sapendo che le normative [5] richiedono svolgimento delle prove citate in tali modalità risulta necessario utilizzare un carico elettronico che rendesse possibile tutte le funzione richieste.

Sul mercato sono presenti diversi prodotti con potenze di carico che vanno da qualche centinaio di watt fino decine di kilowatt con differenti tipi di funzionamento. Per fare la scelta più idonea era opportuno che il carico elettronico avesse la disponibilità d'interfacciamento con il sistema di acquisizione dei dati e di potere eseguire delle regolazioni in remoto, Inoltre è conveniente che il carico presenti una flessibilità per quanto riguardo un eventuale ampliamento dello stack.



Dopo aver esaminato differenti offerte, tendo conto del rapporto performance-prezzo, si è proceduto ad individuare il carico elettronico EL 3160-60A della Elektro-Automatik (Figura 5) con la capacità di lavorare rendendo costane, in alternativa, la corrente (CC), la tensione (CV), la potenza (CP) e la resistenza (CR). Tale apparato, inoltre ha la possibilità di interfacciamento con un PC tramite una scheda RS232.

Ulteriori specifiche tecniche e le funzionali sono indicate nella Tabella 2. Dopo le modifiche apportate per il sistema in prova è stata effettuata una verifica del corretto funzionamento del tutto, simulando la cella combustibile con un alimentatore stabilizzato in corrente continua.



Figura 5 – Carico elettronico



POLITO_ENEA

PAG. 14/41

Standardizzazione delle condizioni di prova per la qualifica in stack dei componenti ottenuti mediante formatura in plastico

MODELLO EL3160-60A		
Tensione nominale (Unom)	160 V	
Corrente nominale (Inom)	60 A	
Potenza nominale (Pnom)	400 W	

	Tangiana aastanta	Range	0-160 V		
	rensione costante	Risoluzione	100 mV		
	(\mathbf{CV})	Accuratezza	<0,1% di Unom		
		Range	0-60 A		
	Corrente costante	Risoluzione	10 mA		
	(CC)	Accuratezza	<0,2% di Inom		
		Minima tensione operativa	1,35 V		
Modalità di	Potenza costante (CP)	Range	0-400 W		
funzionamento		Risoluzione	0,1 W		
		Accuratezza	<2% di Pnom		
	Degistanza aggianta	Range	<0,1% di Unom $0-60$ A 10 mA $<0,2%$ di Inom $1,35$ V $0-400$ W $0,1$ W $<2%$ di Pnom $0-10$ Ω 10 mΩ $<2%$ di range $0-400$ Ω 100 mΩ $<2%$ di range $<2%$ di range		
	(CD) 1	Risoluzione	0-100 V 100 mV <0,1% di Unom		
	$(\mathbf{C}\mathbf{K})\mathbf{I}$	Accuratezze	<2% di range		
	Desistanza agetanta	Range	0-400 Ω		
	(CR) 2	Risoluzione	100 mΩ		
		Accuratezza	<2% di range		

Alimentariana	Tensione	230 V
Alimentazione	Frequenza	50 HZ
Temperatura ambiente		0-70°C
Peso		6 kg
Scheda di interfacciamento		RS232
	Si	

Tabella 2 – Dati specifici del carico elettronico



3.2 Regolatore e rilevatore della portata dell'idrogeno

La misura e la regolazione dell'idrogeno nell'impianto veniva fatta tramite il flussometro ad ago posto all'esterno del locale dove è collocato lo stack. La scelta di tale posizione era dovuta a motivi di sicurezza, essendo una zona con poche sorgenti di emissione di calore, scarsa presenza di contatti elettrici e limitati raccordi dei condotti. Bisogna notare che la misura era effettuata sul posto senza possibilità di poter acquisire il dato o interfacciare lo strumento con un sistema di elaborazione dei dati. La precisione della misura è molto scarsa, il che comporta notevoli errori durante la lettura della portata dell'idrogeno.

Tutte queste considerazioni fatte sul presente sistema di misura dell'idrogeno e sapendo anche l'importanza che questo gas ha nel funzionamento delle celle combustibili portano alla necessità di un miglioramento adeguato e prioritario per rientrare nello standard richiesto per questi tipi d'impianti.

Si è quindi proceduto ad individuare un regolatore e rilevatore della portata dell'idrogeno della Bronkhorst HIGH TECH (vedi Figura 6), con un intervallo di regolazione che va da 0 a 8 l/min con una valvola normalmente chiusa; l'apparecchio rispetta inoltre le norme ATEX ed è certificato ATEX II 3G EExn. Ciò ha permesso di mantenere i vantaggi della localizzazione all'esterno del locale della cella, ma aggiungendo la possibilità di avere controllo e tale misura.



Figura 6 – Regolatore e rilevatore della portata dell'idrogeno



E' stato necessario apportare delle modifiche e implementazioni ad sistema ed al programma LabView; nel caso specifico realizzando il controllo che regola la portata dell'idrogeno a distanza (Figura 7). Inoltre i dati misurati della relativa portata vengono salvati con i stessi tempi e le cadenze di altri gas già registrati in prove precedenti. Il flussimetro ad ago, che si nota nella Figura 6 a monte del nuovo misuratore, è ancora presente e funzionante nel relativo impianto dello stack MCFC; ma svolgendo unicamente la funzione della valvola di manovra (on-off); anche esso è stato usato per testare e verificare il nuovo sistema di misura dell'idrogeno.



Figura 7: - Schermata LabView relativa al controllo delle portate dei gas



3.3 Miglioramenti nell'impianto elettrico

Circa i problemi di sicurezza legati ai circuiti elettrici si può dire quanto segue:

il carico elettrico era collegato allo stack tramite un relè comandato a distanza utilizzando il pannello di controllo realizzato nell'ambiente LabView, ma alimentato a 220 Volt. L'impianto MCFC produce una tensione in continua di circa 10V quindi senza problema di sicurezza per l'operatore, essendo il carico alimentato in bassa tensione continua; tuttavia il relè nella situazione sperimentale era, come già detto, controllo è comandato in corrente alternata a 220V, con la possibilità di introdurre tale tensione nel circuito elettrico, in caso di un guasto normale di isolamento; con la possibilità recare gravi danni al dispositivo in prova e mettendo anche in pericolo le persone in contatto con il circuito in continua.

Per evitare che ciò accada è stato installato un nuovo relè controllato in tensione continua a 24V, che è in grado di interrompere e condurre al massimo 16A (due canali da 8A), sufficiente per gli scopi.



3.4 Carico meccanico applicato e suo rilievo

L'impostazione e la regolazione del carico meccanico, applicato per la chiusura dello stack, sono fattori estremamente importanti; sarebbe anche opportuno che possano essere monitorati. Il carico meccanico contribuisce al buon funzionamento del dispositivo in prova e può fornire informazioni indicative per certe fasi del processo. Un valore troppo basso del carico può comportare una diminuzione della corrente prodotta a causa di un non ottimale contatto tra le parti attive, e conseguente diminuzione dell'efficienza elettrica. Valori troppo bassi del suddetto carico possono anche comportare delle perdite di gas. Al contrario, un valore troppo elevato può portare alla rottura dei componenti come matrici e elettrodi, specialmente nel caso dell'anodo.

Nella fase cui questa relazione si riferisce si è proceduto a porre attenzione al problema, che però richiede ulteriore dedizione e valutazione.



3.5 Provvedimenti effettuati per migliorare la performance dei componenti

Accanto alle modifiche descritte ai paragrafi precedenti, in FN, si è ritenuto opportuno apportare variazioni anche riguardo alle caratteristiche dei componenti attivi di cella ed alla configurazione delle reti di distribuzione gas (in particolare questo punto è stato curato dal Dip. DENER del Politecnico di Torino). Sono, quindi, state effettuate le seguenti modifiche:

- diminuzione della porosità degli elettrodi, mantenendo comunque lo stesso rapporto tra le porosità dell'anodo e del catodo. Questo provvedimento è stato identificato per diminuire la fragilità di tali componenti;
- variazione della conformazione delle reti di distribuzione dei gas (Figura 8), per sfruttare al meglio l'area attiva della cella e diminuire le zone non pienamente utilizzate esistenti, come riscontato nelle prove precedenti;



(a)

(b)

- Figura 8 Variazioni effettuate sulle reti di distribuzione dei gas: (a) configurazione precedente, (b) configurazione attuale con lunghi fori radiali)
- le matrici sono realizzate con lo stesso processo innovativo, basato sulla estrusione di un *compund* plastico-ceramico, di quelle della prova effettuata dal novembre 2008 al febbraio del 2009, adottando solo alcune modifiche orientate a migliorare ulteriormente la durezza di tali componenti. Inoltre per migliorare l'efficienza elettrica si è previsto l'uso di matrici mono-strato e bi-strato, che permettono una riduzione della resistenza ohmica dello stack. La distribuzione delle matrici per cella sono indicate nella Tabella 3.

POLITECNICO DI TORINO	Collaborazione per Attività di RICERCA		
 SEDE DI ALESSANDRIA	POLITO_ENEA	PAG. 20/41	

Cella 1	3 matrici da 0.25 mm
Cella 2	1 matrice da 0.75 mm
Cella 3	2 matrici da 0.38 mm
Cella 4	3 matrici da 0.25 mm
Cella 5	1 matrice da 0.75 mm
Cella 6	2 matrici da 0.38 mm
Cella 7	3 matrici da 0.25 mm
Cella 8	1 matrice da 0.75 mm
Cella 9	2 matrici da 0.38 mm
Cella 10	3 matrici da 0.25 mm

Tabella 3 – Divisione delle matrici per le celle dello stack

E' riportato di seguito (vedi Figura 9) uno schema rappresentativo dell'impianto MCFC con le modifiche eseguite.





Figura 9 – Schema dell'impianto MCFC



4 Passi effettuati verso la standardizzazione di un protocollo di prova

Le celle MCFC sono in una fase dimostrativa e pre-commerciale, ma con l'avvicinarsi al raggiungimento degli obiettivi tecnologici prefissati e con l'ingresso nel mercato energetico, richiedono sempre di più una regolazione normativa e la standardizzazione dei test, usando criteri omogenei. A tal scopo anche le prove sul dispositivo MCFC installato al FN necessitano di seguire un standard relativo ai test condotti durante gli esperimenti.

In un primo approccio si è fatto riferimento alla norma CEI EN 62282-3-2 (IEC 62282 3-2, classificazione 105-5) [4]:

"Tecnologie delle celle a combustibile Parte3-2: Impianti di potenza a celle combustibili stazionari – Metodi di prova di prestazione". Il documento presente ci fornisce un metodo di prova e strumentazione richiesta per la misura delle grandezze elencate nella norma, essenziali per completo l'esito del test. Prevede anche le massime variazioni ammissibili delle grandezze in questione con relativa analisi dell'incertezza. Inoltre indica le modalità di calcolare specifici parametri come l'efficienza elettrica e quella del ricupero termico (se applicabile).

Tale normativa vale come criterio generale applicabile a diversi tipi di celle combustibile, se riferite ad un sistema di potenza di tipo stazionario. Non ci sono distinzioni riguardante la scala dell'impianto in esame (singola cella o intero stack) com'è poco chiara la modalità di esecuzione per le diverse prove nelle differenti condizioni di funzionamento (regime costante per diversi tipi di carico, transitorio ecc). Inoltre i tempi e le frequenze di lettura non sono ben specificate. Per tale ragione è preso in considerazione anche il lavoro svolto dalla Commissione Europea sul progetto FCTESTNET (Fuel Cell TEsting and STandardisation NETwork); in particolare si sono indentificati alcuni punti del documento relativo alle prove da effettuare con le celle MCFC; ad esempio:

"MCFC Test procedures version 1.1". [5] In tale documento sono ben specificate le modalità di svolgimento delle diverse tipi di prove per le dimensioni dell'impianto che vanno da una singola cella, ad un sub stack, per finire ad uno stack completo. Per ogni tipo di test sono indicati gli strumenti da utilizzare e la relativa precisione richiesta; inoltre sono stabilite le variabili ed i parametri di ingresso del sistema; così come i dati da rilevare. I tempi di acquisizione dei dati e le



durate delle prove sono raccomandati in intervalli ben definiti e vincolati. Comunque questo documento non è da considerare a tutti gli effetti un manuale, ma, comunque, solo come una indicazione per il successivo sviluppo normativo a livello internazionale e nazionale; e come tale da non ignorare.

L''impianto sotto esame è da considerare, in tale ottica, un sub stack, adatto a simulare un dispositivo reale nelle applicazioni stazionarie. Le due procedure descritte dalla "MCFC Test procedures version 1.1" la TM MCFC 4 e la TM MCFC 6 sono state adottate per la sperimentazione oggetto del presente lavoro.

La procedura TM MCFC 4 ("Testing the MCFC sub scale stack Voltage as a function of the Current Density at constant gas flow rates for stationary application") [5]:

Essa riguarda i test condotti per ricavare la curva di polarizzazione dello stack. Sono innanzitutto definite le condizioni di equilibrio termico (descritte nella norma IEC 62282-2 Ed 1:" Fuel cell technologies – Part 2: Fuel cell modules" recepita dal CEI come EN 62282-2: "Tecnologie delle celle a combustibile Parte 2: Moduli di celle a combustibile", classificazione 105-1 [6]) e quelle relative al funzionamento stazionario. Si impostano gli input statici e variabili e si eseguono i passi elencati in procedura per ricavare i dati richiesti con le frequenze di lettura scelte sulla base da vincoli indicati nel documento.

La procedura TM MCFC 6: ("Testing the MCFC sub scale stack Voltage as a function of Time (long term testing) for stationary application") [5]:

Essa riguarda la prova di durata, ciò l'evoluzione della tensione in funzione del tempo, impostando un carico costante e fissando le portate dei combustibili. Anche in questo caso sono definite le condizioni del funzionamento stazionario e quelle del test di lungo termine. Questo tipo di test non deve subire delle variazioni e delle perturbazioni durante lo svolgimento della prova; solo un limitato numero di cambiamenti è permesso, come nel caso del rilievo della caratteristica voltaperometrica dello stack.

Entrambe le procedure descritte riguardano prove eseguite alla pressione atmosferica.

Seguendo le indicazioni desunte da quanto sopra riportato, si sono ricavati i dati necessari per valutare la perfomance e la durabilità del sistema MCFC.

E' possibile eseguire ulteriori prove per definire gli aspetti specifici del funzionamento delle dispositivo in esame, che però non sono stati esaminati nel lavoro in oggetto.



POLITO_ENEA

Standardizzazione delle condizioni di prova per la qualifica in stack dei componenti ottenuti mediante formatura in plastico

5 Risultati sperimentali e valutazioni dei test

5.1 Setup e valutazioni elettriche

Riferendosi al sistema descritto in Figura 9 e programmando la prova seguendo le indicazioni delle norme precedentemente elencate si è passati alla fase di allestimento del sistema MCFC e dell'assemblaggio dello stack per il ciclo di prove pianificato. Sono stati realizzati e classificati tutti componenti previsti per la prova (Tabella 4), come, cosi ad esempio, i nuovi elementi in acciaio, terminali dello stack che fungono da collegamento al carico elettrico. Di tali elementi è stata misurata la resistenza elettrica nei laboratori di Polial adottando due sistemi di misura: lo strumento "Full-test" già usato nelle prove precedenti ed un multimetro Fluke 8845A, più preciso e semplice da utilizzare(Tabella 5). Si può notare che le misure ottenute sono praticamente identiche a quelle rilevate nelle fasi di sperimentazione passata.

Componente	Materiale	Area (cm ²)	Spessore (mm)	Porosità (%)	Diametro medio dei pori (µm)
Catodo	Ni	70,88	0,50	70	~ 9,0
Anodo	Ni - Cr 5%	70,88	0,50	50	~ 4,5
Matrice	γ - LiAlO ₂	70,88	0,25; 0,38; 0,75	~ 50	$\leq 0,5$
Separatore	AISI 304	(Interna) 70,88	0,75 / 1,00	-	-

Resistenza con Full-test 25A 12V [Ω]			
Data	piatto catodico	piatto anodico	
03/02/2009	0,008	0,015	
Data	Piatto A	Piatto B	
30/09/2009	0,009	0,008	

Multimetro Fluke 8845A		
Data	Piatto A	Piatto B
30/09/2009	0,0085	0,0077

Tabella 5 – Valori ottenuti per la resistenze elettriche dei terminali dello stack



Il 3/11/2009 è iniziato l'allestimento del dispositivo in prova. Il dispositivo è risultato composto da 10 celle, per una potenza teorica erogabile di 106 W; tale valore è stato ricavato dalle considerazioni, riportate in letteratura [3], che le migliori celle MCFC presentano una densità di potenza di circa 150 mW per ogni cm² di sezione attiva che nel presente caso è di circa 708,8 cm². Sempre dai dati di letteratura [3], risulta che una singola cella MCFC dovrebbe presentare una tensione a vuoto compresa nell'intervallo tra 0,7 V e 0,95 V. Nel presente caso, con uno stack di 10 celle, la tensione a vuoto stimata dovrebbe essere compresa nell'intervallo 7 V \div 9,5 V

Il 23/11/2009 viene conclusa la fase di condizionamento che coincide con il raggiungimento della temperatura di 650°C dello stack e la cella viene alimentata con i gas combustibili. Il 25/11/2009 è stato eseguito il test per ricavare la caratteristica volt-amperometrica dello stack alla temperatura di 660 °C (Figura 10); la procedura è stata quella indicata in precedenza (TM MCFC 4). Per poter avere elementi di valutazione dei dati rilevati durante la prova, sono stati calcolati i parametri necessari per ottenere l'andamento teorico della curva di polarizzazione dello stack.

Il valore atteso presumibile della resistenza interna dello stack può essere calcolato a partire dai dati di letteratura [3], considerando la matrice e l'elettrolita compreso in essa. La resistenza teorica delle matrici presenti nello stack è data da:

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

dove:

- ρ vale ~ 3,3 Ω cm
- \$\ell\$ è lo spessore totale delle matrici, che nel caso di 10 celle risulta essere di 0,025 × 3 strati
 \$\times\$ 10 celle = 0,75 cm,
- S è la superficie attiva della matrice, che corrisponde ad un'area di 70,88 cm²,

• *por* è la porosità della matrice, che nel presente caso risulta essere del 50% in volume. Sapendo che L'FCE (Fuel Cell Europe - European association of Fuel Cell manufacturers) ha stabilito [2] che il sistema matrice + elettrolita è causa di circa il 70% delle cadute ohmiche dello stack, il valore di resistenza interna teorica complessiva dello stack è pertanto dato da:



(2)
$$R_{stack} = \frac{R_M}{0.7} = 0.1008\Omega$$

Bisogna notare che in questo calcolo non sono state considerate le resistenze di contatto tra i vari strati di matrice, molto difficili da quantificare; quindi il valore di resistenza indicato è da pensare come la pura somma delle resistenze di 10 celle realizzate con un mono-strato di matrice (0,75 mm). La resistenza valutata dovrebbe essere dunque alquanto minore di quella reale.

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

$$(3) \qquad V = V_0 - R_{Stack} \cdot i$$

dove $R_{stack} = 0,1008\Omega$, la tensione a vuoto teorica dovrebbe risultare circa pari a $V_0 = 8,5V$ (stimando il valore di tensione a vuoto medio di ogni singola cella in 0,85 V). La caratteristica teorica ipotizzata è riportata in Figura 10.

Durante questa prova sperimentale la massima corrente erogata è stata di 1,91 A, con corrispondente tensione minima sperimentale di 4,52 V; la corrispondente potenza prodotta risulta pari a 8,6 W, che corrisponde ad una densità di potenza di 12 mW/cm². Al valore di corrente indicato la caratteristica volt-amperometrica teorica, prevede un valore di tensione di 8,31 V, con una previsione di potenza di 15,9 W. Si nota quindi che il valore sperimentale è il 54% di quello teorico della potenza elettrica rappresentato in Figura 11. Inoltre il valore di resistenza sperimentale che si deduce dalla retta d'interpolazione dei dati nella caratteristica del generatore è di 1,309 Ω , ovvero il 13 volte in più di quello teorico.

1 Ser	POLITECNICO DI TORINO	Collaborazione per Attività di RICERCA	
0	SEDE DI ALESSANDRIA	POLITO_ENEA	PAG. 27 / 41



Caratteristica V-I





Caratteristica P-I

Figura 11 – Confronto fra la potenza teorica e quella sperimentale ottenuta nel novembre 2009

100	POLITECNICO DI TORINO	Collaborazione per Attività di RICERCA	
Ö	SEDE DI ALESSANDRIA	POLITO_ENEA	PAG. 28/41

È stata anche eseguita la prova di durata programmata (pari a 20 gironi) secondo la apposita procedura citata in precedenza (TM MCFC 6); ma le performance sono state sotto le aspettative del progetto. Dopo diversi tentativi di assestamento del sistema con risultati insoddisfacenti si è scelto di interrompere tale fase di sperimentazione. Il test di durabilità non è stato dunque eseguito secondo le prescrizioni normative.

Il funzionamento effettivo della cella durante la sperimentazione è stato in effetti di circa 280 ore.

In diverse fasi sono state ottenute le caratteristiche esterne elettriche (caratteristiche voltamperometriche), i cui dati sperimentali sono riportati in Figura 12.



Caratteristica V-I

Figura 12 - Caratteristiche volt-amperometriche ricavate dalle prove sperimentali effettuate nelle date indicate.

Com'è possibile osservare, la cella ha subìto una degradazione progressiva, che si rivela dall'incremento nel tempo della resistenza interna, che è passata dal valore iniziale di circa 1,3 Ω al valore di circa 9,4 Ω , ovvero con un incremento di oltre 7 volte. È inoltre importante notare come lo stack non abbia mai raggiunto i livelli di tensione attesi, anche nel caso di massima somministrazione dell'idrogeno (Figura 13).





Figura 13 - Tensione dello stack al confronto con il rifornimento dei gas combustibili

La stessa tendenza è confermata dalla Figura 14, in cui è rappresentato l'andamento della potenza in funzione della corrente, ricavato dalle varie prove effettuate nei giorni indicati in legenda.





Caratteristica P-I

Figura 14 - Andamento della potenza in funzione della corrente ricavata dalle prove effettuate nelle date indicate.

POLITECNICO DI TORINO	Collaborazione per Attività di RICERCA	
 SEDE DI ALESSANDRIA	POLITO_ENEA	PAG. 31/41

5.2 Valutazione dei risultati sulla base della considerazione dell'utilizzo dei gas di ingresso

Tramite la gascromatografia vengono rilevati i gas di scarico; in Tabella 6 sono riportate le misure riguardanti i gas di scarico relativamente alla prova del 25 novembre 2009.

Gas di scarico	Portata massica (kg/s)
CO_2	$5,40 \times 10^{-6}$
C_2H_6	$4,87 \times 10^{-6}$
i-CH ₄ H ₁₀	$3,88 \times 10^{-8}$
H ₂	$4,87 \times 10^{-7}$
O ₂	$1,27 \times 10^{-5}$
N ₂	$3,81 \times 10^{-4}$

Tabella 6 – Le portate di gas di scarico

Avendo a disposizione i consumi dei gas è possibile ricavare l'efficienza elettrica dello stack seguendo le indicazioni della normativa CEI 62282-3-2 [4]; tale efficienza viene valutata applicando la seguente formula:

$$\eta_e = \frac{P_e}{(qvf \times Ef + qva \times Ea)}$$

dove:

- P_e è la potenza elettrica rilevata;
- *qvf* è la portata volumetrica del combustibile consumato;
- *qva* è la portata volumetrica dell'aria/ossidante consumato;
- *Ef* è l'energia del combustibile;
- *Ea* è l'energia dell'aria/ossidante.

E.	POLITECNICO DI TORINO	Collaborazione per Attività di RICERCA	
	SEDE DI ALESSANDRIA	POLITO_ENEA	PAG. 32/41

I dati utilizzabili sono riportati nella Tabella 7 relativi alla prova del 25 novembre 2009.

Dati	Valore nominale risultato
Consumo di combustibile (m ³ /s)	$1,63 \times 10^{-5}$
Consumo dell'ossidante (m ³ /s)	$1,78 \times 10^{-5}$
Energia del combustibile (kJ/mol)	242,97
Energia dell'ossidante (kJ/mol)	17,99
Efficienza elettrica (%)	8,81

Tabella 7 – Consumi dei gas ai fini del calcolo della efficienza elettrica

L'efficienza elettrica calcolata risulta essere 9% che conferma e spiega le pessime prestazioni ottenute dal sistema MCFC in esame; non è neppure il caso di soffermarsi sui problemi di incertezza di calcolo.

5.3 Valutazioni basate sull'esame delle parti dopo lo smontaggio

Durante lo smontaggio dello stack sono state fatte ispezioni visive dettagliate con molta attenzione ai particolari che sono stati rilevati e registrati.

Dopo la fase di smontaggio della cella sono state effettuate ulteriori valutazioni, con ricorso anche ad analisi SEM ed alla gascromatografia, per avere un quadro generale più completo.

A valle di tutto ciò è possibile affermare che i motivi del mancato raggiungimento di risultati soddisfacenti sono da imputare a molteplici probabili cause.

a) Le analisi al SEM, eseguite presso FN riscontrano presenza di ossigeno nel lato anodico, il che comporta fenomeni di ossidazione dell'anodo; ciò è evidenziato dalla colorazione grigia scura dell'elettrodo messa in evidenza in Figura 15; ciò comporta una mancata polarizzazione degli elettrodi con conseguenza dell'ottenimento di valori non adeguati di tensione (vedi Figura 12). Gli anodi allo smontaggio si presentavano in condizioni buone (migliori delle precedenti prove) con un giudizio d'idoneità meccanica molto positiva.





Figura 15 – Alcuni anodi dopo il smontaggio dello stack

- b) Per quanto riguarda invece le matrici, esse sono infatti risultate attaccate agli elettrodi (Figura 16). Il lato vicino al catodo presenta una colorazione bianca e struttura normale, mentre il lato in contatto con l'anodo presenta una colorazione nero-grigia con evidenza di presenza di nichel come stano di indicare fenomeni di tale tipo.
- Tutto ciò influisce sulla resistenza interna dello stack spiegando il valore molto maggiore rispetto a quello teorico.



SEDE DI ALESSANDRIA

POLITO_ENEA

PAG. 34 / 41

Standardizzazione delle condizioni di prova per la qualifica in stack dei componenti ottenuti mediante formatura in plastico



Figura 16 – Particolari riscontrate sulle matrici dopo lo smontaggio



La presenza di nichel sul lato anodico delle matrici è tipica del fenomeno di dissoluzione del catodo [1], problematica ben nota nelle celle MCFC (Figura 17).



Figura 17 – Alcuni catodi dopo il smontaggio dello stack



PAG. 36/41

Standardizzazione delle condizioni di prova per la qualifica in stack dei componenti ottenuti mediante formatura in plastico

e) Per quanto riguarda l'adozione di diversi strati di matrice per ogni cella adottato nel sistema in esame, i risultati evidenziati portano alla difficoltà di chiarimento circa quale configurazione sia da considerarsi migliore, tra quella mono-strato (1 x 0,75 mm), bi-strato (2 x 0,38 mm) e tri-strato (3 x 0,25 mm). Il parametro analizzato a tale fine è stato il valore della tensione ottenuto su ogni singola cella; a causa di scarsa continuità e uniformità nel tempo dell'andamento delle relative tensioni, la sperimentazione risulta poco utile per valutazioni circa la eventuale soluzione migliore. Ciò è probabilmente dovuto a molteplici probabili cause quali, ad esempio la non soddisfacente distribuzione dei gas, delle temperature, i valore di pressione ecc) non direttamente associabili agli strati di matrice.

Per meglio chiarire quanto sopra indicati sono rappresentati nelle Figura 18 Figura 19 Figura 20 gli andamenti delle tensioni per ogni cella in funzione del tempo; essi sono raggruppati in base al numero di strati. Ad ogni numero di strati è associato un colore: rosso per tri-strato; blu per bi-strato e giallo per mono-strato. In linea teoria gli andamenti gialli (celle mono-strato) avrebbero dovuto presentare i risultati migliori; però nell'attuale situazione di sperimentazioni il funzionamento di celle dipendono da troppi e molteplici fattori, che si traducono nella situazione rappresentata nei grafici riportati per diverse fasi di sperimentazioni e diverse durate di test.



Figura 18 – Evoluzione, su 48 ore, delle tensioni relative a singole celle riportate per le diverse strutture adottate: (0-48h): rosso → tri-strato, blu → bistrato e giallo → mono-strato

24.00.00

Tempo [h]

28.48.00

AND LAYN DOLL

ALL NY

19.12.00

14.24.00

0,1

0

4.48.00

9.36.00

N. N. WALKS

NAR ANA A.A.

48.00.00

~N

38.24.00

33.36.00

V NVV VAAA TEAA AA A

43.12.00





Confronto tra le celle con divesri strati di matrice

Collaborazione per Attività di RICERCA

PAG. 38/41

POLITO_ENEA

Figura 19 - Evoluzione, per il periodo da 48 ore fino alle 96 ore, delle tensioni relative a singole celle riportate per le diverse strutture adottate: (48-96h): rosso \rightarrow tri-strato, blu \rightarrow bi-strato e giallo \rightarrow mono-strato



POLITO_ENEA

PAG. 39/41

Standardizzazione delle condizioni di prova per la qualifica in stack dei componenti ottenuti mediante formatura in plastico



Figura 20 - Evoluzione, per il periodo da 96 ore fino alle 144 ore, delle tensioni relative a singole celle riportate per le diverse strutture adottate: (96-144h): rosso → tri-strato, blu → bi-strato e giallo → mono-strato



Sicuramente è da esaminare se l'utilizzazione contemporanea di diverse configurazioni fisiche nello stesso sistema, con attuale struttura e limitazioni di monitoraggio, può essere considerata accettabile.

5.4 Ulteriori osservazioni

Per quanto riguarda la sperimentazione in oggetto sono stati ottenuti molti risultati che non permettono di ottenere chiarezza circa il comportamento delle nuove matrici impiegate. Inoltre il sistema ha presentato un degrado rapido, con evidente e grave l'aumento della resistenza in funzione del tempo; ma esso non può essere direttamente associabile alle nuove matrici. I valori e l'evoluzione della resistenza interna dello stack sono paragonabili con quelli di prove in fasi antecedenti, pur con il vantaggio di misure più ripetibili. Oltre agli approfondimenti circa elementi già raccolti, come accennato in premessa, sarebbe opportuno procedere con prove utilizzanti lo stesso tipo di matrici, in un contesto sperimentale a questo punto dell'attività meglio programmabile; ad esempio è opportuno rivedere il comportamento di tutti i componenti parziali in condizioni di normale funzionamento, ristudiando una serie di sistemi più idonei, seguendo il concetto di introdurre meno variabili innovative tra una realizzazione e la successiva. Se tali suggerimenti sono scaturiti dalla importante attività svolta, è opinione del gruppo di lavoro del Politecnico che tale attività risulterebbe da potenziare nel quadro generale attuale degli sviluppi di sistemi energetici innovativi.



Bibliografia

- [1] M. Noro, "Celle a combustibile Tecnologie e possibilità applicative", Flaccovio Editore (2003).
- [2] 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).
- [3] "Fuel Cell Handbook (7th Edition)", EG&G Technical Services, Inc., (2004).
- [4] 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).
- [5] "MCFC test procedures (version 1.1)", The Fuel Cell TEsting and STandardisation NETwork (FCTESTNET), European Commission, (2006).
- [6] Norma Italiana CEI EN 62282-2, "Tecnologie delle celle a combustibile Parte 2: Moduli di celle a combustibile", Comitato Elettrotecnico Italiano (2006).