



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Risultati della campagna sperimentale
preliminare di elettrolisi del vapore
condotta in celle a carbonati fusi inverse.

Massimiliano Della Pietra

RISULTATI DELLA CAMPAGNA SPERIMENTALE PRELIMINARE DI ELETTROLISI DEL VAPORE CONDOTTA IN CELLE A CARBONATI FUSI INVERSE

Massimiliano Della Pietra (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: Power to gas

Linea di attività: Analisi preliminare del processo di produzione di idrogeno mediante elettrolisi del vapore in carbonati fusi

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 BANCHI PROVA	7
2.2 MATERIALE E ASSEMBLAGGIO	8
2.3 CAMPAGNA SPERIMENTALE	9
2.4 RISULTATI.....	10
2.4.1 Rapporto tra le portate dei flussi in ingresso agli elettrodi.....	10
2.4.2 composizione dei gas in ingresso al fuel electrode	11
2.4.3 composizione dei gas in ingresso al air electrode	14
2.4.4 Temperatura operativa	16
3 CONCLUSIONI.....	17
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	18
ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	19

Sommario

Le attività sperimentali portate avanti durante la prima annualità dell'accordo di programma hanno avuto come finalità quella di investigare la possibilità di utilizzare celle a combustibile a carbonati fusi in modalità reversibile, passando quindi da generatori di energia elettrica (modalità fuel cell, MCFC) a generatori di idrogeno (modalità elettrolisi, MCEC). Per poter valutare le performance di una MCFC operante in modalità elettrolitica, considerando anche la scarsa quantità di dati reperibili in letteratura sull'argomento, è stato necessario, come prima cosa, costruire un benchmark per poter avere un riferimento solido, che potesse fungere da metro di paragone per le campagne sperimentali successive. La campagna sperimentale è stata dunque improntata alla definizione di quali condizioni di riferimento vadano impostate per la cella in termini di composizione e portata di gas in ingresso agli elettrodi. Una volta stabilito il benchmark è stato possibile iniziare una campagna sperimentale che variasse uno alla volta i parametri operativi delle celle a carbonati fusi, andando ad investigarne gli effetti sulle performance al fine di ottenere maggiori conoscenze sulle condizioni che diminuiscano la potenza elettrica richiesta dall'elettrolizzatore e aumentino la produzione di idrogeno. I risultati ottenuti tramite le attività sperimentali sopra descritte sono stati di cruciale importanza nel mettere in evidenza quanto segue:

- Le celle a combustibile a carbonati fusi possono essere utilizzate come elettrolizzatori ad alta temperatura producendo syngas ad alto contenuto di idrogeno, partendo da vapore, anidride carbonica ed energia elettrica.
- Operare le celle in modalità reversibile, passando frequentemente da generatori di energia elettrica a generatori di idrogeno è possibile, anche se i cambi di modalità hanno determinato un degrado prematuro del sistema.

1 Introduzione

Nell'ambito della definizione del Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima (PNIEC) è stata colta l'opportunità di definire una strategia a lungo termine (almeno fino 2030) che indichi gli obiettivi, le priorità e la determinazione delle misure indispensabili per conseguire gli obiettivi individuati nel settore delle tecnologie energetiche. L'obiettivo è quello di creare le condizioni di sistema affinché la partecipazione dell'industria e dei centri di ricerca pubblici e privati italiani ai futuri programmi di ricerca previsti sia dal SET Plan / Horizon Europe che da Mission Innovation sia più ampia e meno frammentata, arrivi a proporsi efficacemente per un ruolo più incisivo e raccolga maggiori successi di quanto non sia avvenuto in passato. A questo scopo i principali obiettivi individuati dal PNIEC sono:

1. presidiare e sviluppare tecnologie di prodotto e di processo essenziali per la transizione energetica, tra cui lo sviluppo di sistemi di accumulo power-to-gas finalizzati in particolare allo storage dell'eccesso di produzione da rinnovabili non programmabili mediante stoccaggio sicuro e affidabile di idrogeno in vettori energetici liquidi e gassosi;

2. favorire l'introduzione di tecnologie, sistemi e modelli organizzativi e gestionali funzionali alla transizione energetica e alla sicurezza, incluso lo Sviluppo di modelli di architettura e di gestione del sistema e delle reti elettriche che favoriscano l'integrazione di generazione rinnovabile e non programmabile, autoproduzione, accumuli, comunità dell'energia e aggregatori, e che tengano conto della penetrazione elettrica.

Appare chiaro dunque che nel panorama energetico nazionale sia da ritenere di interesse stimolare la ricerca verso i potenziali benefici dell'integrazione dei sistemi elettrico e gas tramite power-to-gas, power-to-hydrogen e gas-to-power. Un'integrazione che vede la rete gas quale strumento utile allo sviluppo di una quantità sempre maggiore di rinnovabili intermittenti (figura 1), portatrice essa stessa di gas rinnovabili, e - attraverso conversioni del vettore elettrico in gas e viceversa - pilastro di un'infrastruttura energetica integrata, che permette di sfruttare il pieno potenziale delle fonti rinnovabili, garantendo anche lo stoccaggio dell'energia a medio-lungo termine.

L'evoluzione e lo sviluppo delle tecnologie precedentemente citate consentirebbero l'accumulo dell'eccesso di produzione di energia da FER (Fonti Energetiche Rinnovabili) non programmabili in vettori energetici rinnovabili (biometano, idrogeno, calore) aumentando l'efficienza complessiva del sistema energetico e iniziando un percorso sinergico tra i due sistemi verso una possibile fusione del settore gas ed elettrico in un unico settore energetico.

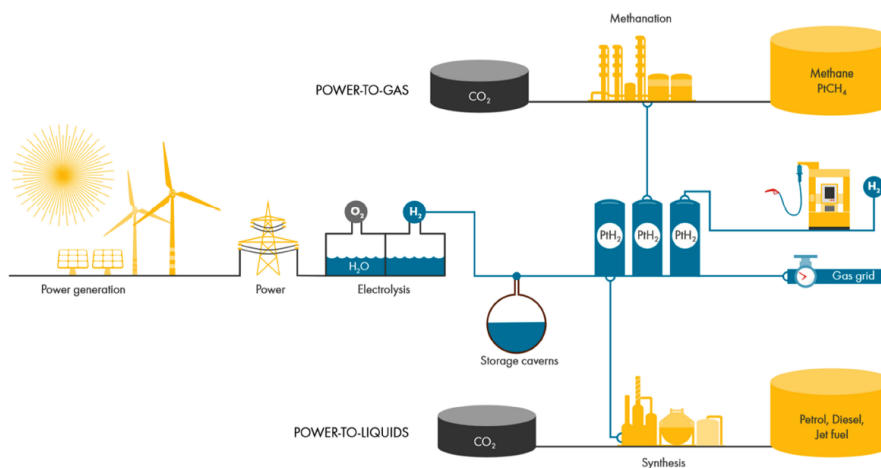


Figura 1: Integrazione del sistema elettrico e gas.[1]

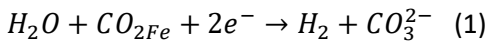
Processo chiave e imprescindibile della catena power to gas è l'elettrolisi, vale a dire la scissione della molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno usando energia elettrica. Ad oggi solamente il 4% dell'idrogeno viene prodotto tramite elettrolisi utilizzando elettrolizzatori alcalini e PEM ed il motivo è dovuto agli elevati costi di investimento e di esercizio (ci vogliono 5kWh per produrre 1 m³ di idrogeno a pressione ambiente) degli elettrolizzatori ad oggi in commercio. La tabella 1 mostra come il costo di produzione dell'idrogeno da elettrolisi rinnovabile sia mediamente 3 volte di più rispetto a quello prodotto da fonti fossili.

Tabella 1: Costi di produzione dell'idrogeno a seconda dei processi produttivi

Process	Feedstock	Hydrogen Cost (\$/kg)	Major advantages	Major disadvantages
SMR with CCS	Natural gas	2.27	Most developed technology, existing infrastructure	dependence on fossil fuels, Increase in capital costs, decrease of efficiency
SMR without CCS	Natural gas	2.08	Most developed technology, existing infrastructure	CO ₂ byproduct, dependence on fossil fuels
CG with CCS	Coal	1.63	Mature technology, abundant and cheap feedstock	dependence on fossil fuels, Increase in capital costs, decrease of efficiency
CG without CCS	Coal	1.34	Mature technology, abundant and cheap feedstock	dependence on fossil fuels, CO ₂ byproduct,
ATR with CCS	Natural gas	1.48	Proven technology, existing infrastructure	dependence on fossil fuels, CO ₂ byproduct,
Biomass Gasification	Woody Biomass	1.77-2.05	CO ₂ -neutral, abundant and cheap feedstock	Tar formation, varying H ₂ content due to seasonal availability and feedstock impurities
Solar PV Electrolysis	Water	5.78-23.27	No pollution, proven technology, existing infrastructure, abundant feedstock, contributes to RES integration as an electricity storage option.	Requires sunlight, low H ₂ rates and yields, low conversion efficiency,
Wind Electrolysis	Water	5.89-6.03	No pollution, proven technology, existing infrastructure, abundant feedstock, contribute to RES integration as electricity storage option.	Requires wind, low H ₂ rates and yields, low conversion efficiency,

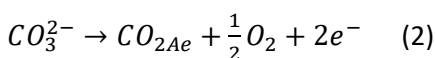
Per ovviare ai limiti tecnico-economici presenti nell'elettrolisi dell'acqua a temperatura ambiente, la ricerca si è spinta, specialmente nell'ultimo decennio, nell'investigare i fenomeni legati all'elettrolisi ad alta temperatura del vapore. Questo processo infatti permette di scindere la molecola d'acqua utilizzando un minore quantitativo di energia elettrica, che viene ad essere compensata con calore sviluppato durante il processo. La tecnologia attualmente più diffusa per la produzione di idrogeno ad alta temperatura sono gli elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEC) che sono intrinsecamente più efficienti dal punto di vista elettrico grazie al fatto che funzionano a temperature elevate (700-900 ° C). Utilizzando gli elettrolizzatori SOEC i costi energetici di conversione dell'elettricità si abbassano sensibilmente (3.5 kWh per produrre 1 m³ di idrogeno a pressione atmosferica). Fornendo inoltre calore dall'esterno (calore industriale di scarto o di origine rinnovabile) per produrre il vapore necessario agli elettrolizzatori è possibile diminuire ulteriormente i costi energetici per la produzione di idrogeno. Ci sono tuttavia delle sfide tecnologiche che gli elettrolizzatori SOEC devono ancora superare per poter ambire a diventare prodotti commerciali al pari degli elettrolizzatori a bassa temperatura. L'elettrolisi ad alta temperatura tuttavia non è ad esclusivo appannaggio degli elettrolizzatori ad ossidi solidi. Le MCFC, infatti, essendo celle a combustibile ad alta temperatura hanno la possibilità di operare in modalità reversibile, esattamente come le SOFC, parleremo in questo caso di MCEC.

Quando si utilizzano le celle a carbonati fusi in modalità elettrolitica, al catodo, dove avviene la produzione di idrogeno e che da ora in poi chiameremo dunque, fuel electrode, vengono mandati vapore e anidride carbonica. La reazione di elettrolisi dell'acqua è dunque la seguente:



Dalla reazione (1) si evince immediatamente come il ruolo dell'anidride carbonica è cruciale essendo a tutti gli effetti un reagente, che permette di produrre gli ioni di carbonato, rendendo quindi possibile l'elettrolisi del vapore.

Gli ioni carbonato vengono condotti attraverso l'elettrolita per ossidarsi sulla superficie anodica, producendo anidride carbonica e ossigeno (per questo motivo l'anodo verrà menzionato da ora in avanti come oxygen electrode) seguendo la reazione:



Nell' oxygen electrode non sarebbe strettamente necessario inviare un flusso di gas dall'esterno, in quanto l'unico reagente necessario alla reazione sono gli ioni carbonato. Tuttavia è raccomandabile usare un flusso d'aria per portare via i prodotti di reazione. La figura 2 mostra il meccanismo di funzionamento complessivo di una MCEC.

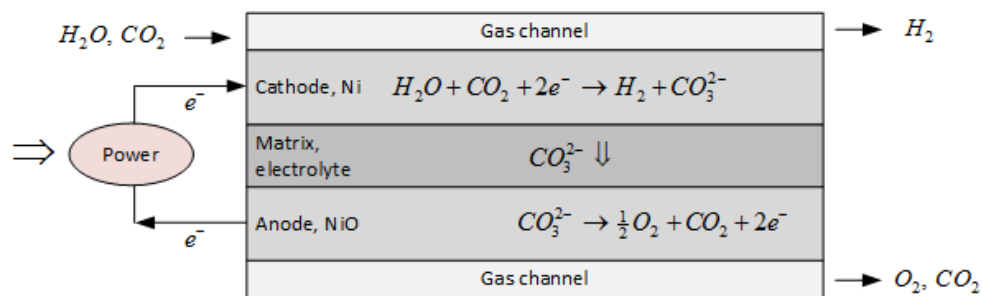


Figura 2: meccanismo di funzionamento di una MCEC

Più di recente, l'elettrolisi del vapore in carbonati fusi è stata proposta come sistema potenzialmente in grado di ottenere vantaggi analoghi alle SOEC, ma operando a temperature inferiori. In questa cornice si inserisce l'attività di ricerca portata avanti durante questo primo anno dell'accordo di programma.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Banchi prova

Le attività sperimentali previste per la prima annualità sono state svolte utilizzando una cella singola (81 cm² di superficie attiva) testata utilizzando il banco prova mostrato nella Figura 3.



Figura 3: banco prova per celle singole

Il banco è attrezzato con flussimetri Bronkhorst® che regolano le portate in ingresso alla cella per tutti i gas, l'acqua viene invece alimentata alla cella utilizzando un sistema di evaporazione e miscelazione controllata (CEM). Cinque termocoppie K. vengono utilizzati per monitorare la temperatura del sistema, due termocoppie sono posizionate nelle linee che alimentano i gas ai due elettrodi, un'altra all'uscita del fuel electrode. Lo scopo di è quello di monitorare la temperatura dei gas in ingresso e in uscita al sistema per essere sicuri che l'acqua presente nelle linee rimanga allo stato gassoso evitando i punti di ristagno, che potrebbero portare a misurazioni errate. Le ultime due termocoppie sono alloggiare nel forno e direttamente sulla cella in modo da verificare eventuali differenze di temperatura tra interno ed esterno della cella. Una pressione di 2.1 bar comprime assialmente la cella, per garantire un buon contatto tra i componenti della cella stessa e garantire la tenuta dei gas alimentati ai compartimenti anodico e catodico. Tutti questi componenti e parametri sono controllati e monitorati da un software personalizzato LabView.

Per il monitoraggio delle performance elettrochimiche della cella invece sono stati utilizzati rispettivamente:

- Un carico elettronico Agilent® N3300A in grado di imporre una corrente continua variabile per monitorare la risposta in voltaggio della cella ed ottenere curve di polarizzazione.
- Un frequenzimetro Solartron SI-1287 in grado di imporre al sistema cella un segnale sinusoidale di tensione con ampiezza 10mV e frequenza variabile nel range dai 100kHz ai 10MHz per ottenere spettri di impedenza elettrochimica (EIS) della cella.

2.2 Materiale e assemblaggio

L'elettrolita della cella è costituito da una miscela eutettica di sali alcalini carbonati di litio 62% LiCO_3 , e 38% potassio KCO_3 che a temperatura ambiente si presentano allo stadio solido ma quando diventano liquidi, alle alte temperature operative di 600-680°C, sono caratterizzati da un'elevata conducibilità ionica (CO_3^{2-}). I carbonati sono contenuti da una matrice costituita da litio alluminato in fase gamma che è estremamente porosa e permette l'impregnazione da parte dell'elettrolita una volta diventato liquido. La matrice porosa è un elemento fondamentale della cella ed è anche uno dei più critici poiché deve mantenere le sue

caratteristiche di porosità ad alte temperature e garantire la resistenza meccanica per mantenere separati i due elettrodi. Gli elettrodi sono costituiti al fuel electrode da una lega di Ni con un 5% di Al necessario a dare stabilità meccanica all'elettrodo; mentre al air electrode da una lega di NiO con il 2% di litio. Gli elettrodi sono separati dalla matrice porosa che contiene l'elettrolita. Quest'ultimo permette di condurre gli ioni dal catodo all'anodo e di isolare elettricamente i due comparti elettrodici mantenendone la continuità chimica, evitando il contatto tra combustibile ed agenti ossidanti.

Completano la cella singola, i collettori di corrente corrugati. Essi devono essere corrugati perché oltre a fungere da raccoglitori di corrente hanno anche lo scopo di fare da distributori di flusso sulla superficie degli elettrodi. La figura 4 mostra come siano disposti i vari componenti dopo l'assemblaggio.

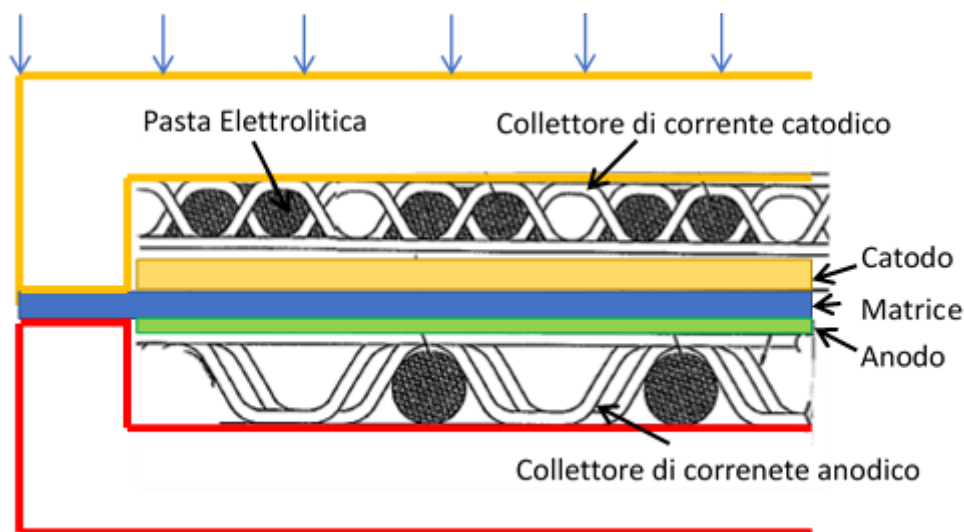


Figura 4: schema di tutti i componenti assemblati in una cella singola

2.3 Campagna sperimentale

Come precedentemente accennato, Le MCEC, a differenza delle SOEC, sono state poco studiate e questi studi sono limitati solo ad esperimenti eseguiti su button cells (3 cm² di area attiva) [3-8]. la campagna sperimentale ideata e successivamente realizzata per questo lavoro, è stata dunque costruita senza il conforto di dati di letteratura che potessero indirizzarne le scelte per quanto riguardasse esperienze di laboratorio su celle di taglia rappresentativa (e.g. 81 cm²). Per questo motivo si è deciso di procedere analizzando uno per uno quelli che sono i parametri che più influenzano le MCFC quando esse vengono operate in modalità MCEC. Una volta stabilita la composizione dei gas in ingresso agli elettrodi prendendo spunto dai lavori di Lan Hu [3-8] si è partiti con le variazioni dei parametri di funzionamento più rilevanti nelle MCFC con il seguente ordine:

- Il rapporto tra le portate dei flussi ai due elettrodi (EFR: electrode flow ratio)
- La composizione dei gas in ingresso al fuel electrode
- La composizione dei gas in ingresso al air eletrode
- le temperature operative

La portata in ingresso alla cella lato fuel electrode è stata scelta pari a 330 Scm prendendo spunto da dati di letteratura consolidati sulle MCFC [4]. le variazioni fatte nella campagna sperimentale sono schematicamente riportate in tabella 2.

Tabella 2: Variazioni dei parametri operativi testati durante la campagna sperimentale.

	Test	Composition, %		EFR	T, °C
		Fuel electrode	Air electrode		
		CO ₂ /H ₂ O/H ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂ /N ₂		
EFR	1	25/25/25/25	25/25/50	1	650
	2	25/25/25/25	25/25/50	2	650
	3	25/25/25/25	25/25/50	3	650
	4	25/25/25/25	25/25/50	4	650
Composizione nel fuel electrode	5	30/25/25/20	25/25/50	3	650
	6	40/25/25/10	25/25/50	3	650
	7	50/25/25/0	25/25/50	3	650
	8	25/30/25/20	25/25/50	3	650
	9	25/40/25/20	25/25/50	3	650
	10	25/50/25/0	25/25/50	3	650
	11	25/15/25/35	25/25/50	3	650
	12	25/5/25/45	25/25/50	3	650
Composizione nel air electrode	13	25/25/25/25	20/25/55	3	650
	14	25/25/25/25	15/25/60	3	650
	15	25/25/25/25	10/25/65	3	650
	16	25/25/25/25	5/25/70	3	650
	17	25/25/25/25	25/20/55	3	650
	18	25/25/25/25	25/15/60	3	650
	19	25/25/25/25	25/10/65	3	650
	20	25/25/25/25	25/5/70	3	650
Temperature	21	25/25/25/25	25/25/50	3	630
	22	25/25/25/25	25/25/50	3	610
	23	25/25/25/25	25/25/50	3	590
	24	25/25/25/25	25/25/50	3	570

Occorre puntualizzare che la presenza dell'azoto nel flusso in ingresso ai due elettrodi non sarebbe necessario considerando la natura inerte del gas in questione. Si è deciso di introdurne comunque una certa quantità per poter mantenere le portate costanti quando venivano cambiate le percentuali degli altri gas reagenti presenti nella miscela.

La procedura sperimentale seguita è stata la seguente:

- Per ognuno dei 24 test elencati nella tabella 2 sono state effettuate curve di polarizzazione sia in modalità fuel cell che elettrolitica, al fine di identificare i parametri che più influenzano una modalità piuttosto che l'altra.
- Per ogni condizione sperimentale è stata fatto uno spettro di impedenza a circuito aperto (OCV) che potesse fornire informazioni su quali processi chimico fisici stessero avvenendo nella cella.

2.4 Risultati

Di seguito verranno presentati i risultati ottenuti nella campagna sperimentale.

2.4.1 Rapporto tra le portate dei flussi in ingresso agli elettrodi

La Fig. 5 mostra l'andamento della tensione in funzione della corrente della cella operante in modalità reversibile MCFC/MCEC, quando sono stati variati i rapporti tra le portate in ingresso ai due elettrodi (EFR) con una composizione di combustibile e ossidante del 25/25/25/25%, CO₂ / H₂O / H₂ / N₂ e 25/25/50 %, CO₂ / O₂ / N₂, rispettivamente test da 1 a 4 nella tabella 2

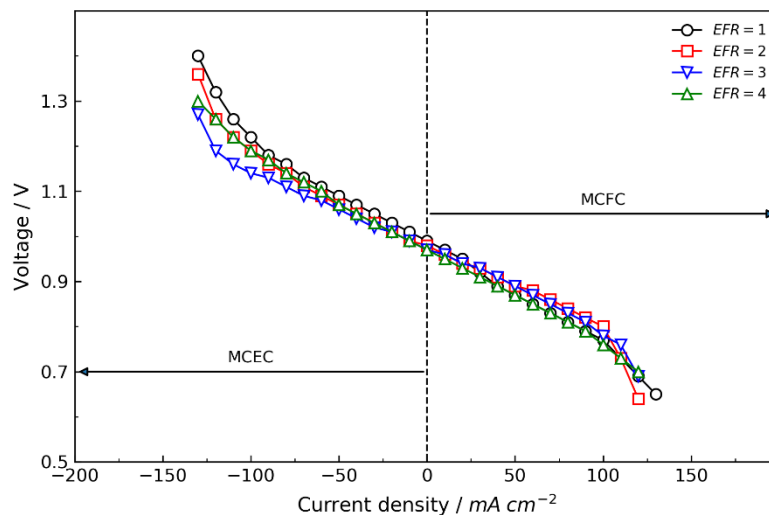


Figura 5: Curve di polarizzazione ottenute con a EFR crescenti da 1 a 4

Nelle curve di polarizzazione presentate in Fig. 5 si può osservare un effetto simmetrico di limitazione della densità di corrente. Entrambe le modalità di funzionamento mostrano il punto di limitazione della densità di corrente quasi nello stesso punto, circa 130 mA / cm^2 e -130 mA / cm^2 , rispettivamente per MCFC e MCEC. I risultati mostrano come l'effetto della differenza di portata agli elettrodi sia più evidente nel funzionamento da MCEC piuttosto che da MCFC, determinando perdite di concentrazione minori all'aumentare del EFR, raggiungendo un ottimo per EFR uguale a 3. Questi risultati sono confermati dagli spettri di impedenza riportati in figura 6, mettendo in evidenza che rapporti di portata in ingresso EFR pari a 4 aumentano le perdite di polarizzazione confermando che l'ottimo è rappresentato dal un EFR pari a 3. Per questo motivo per i test successivi è stato scelto un rapporto delle portate in ingresso agli elettrodi pari a 3.

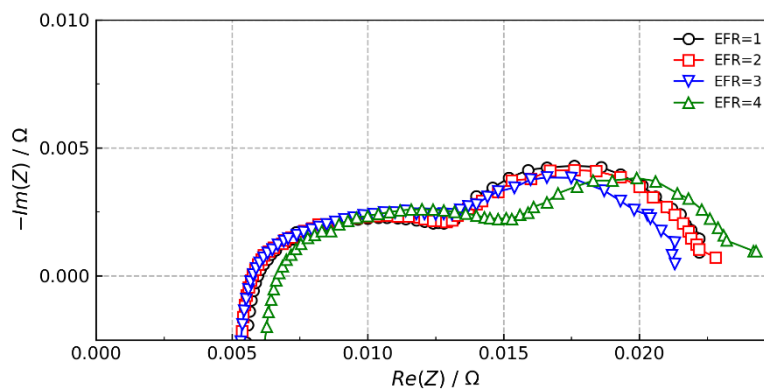


Figura 6: Spettri di impedenza ottenuti variando gli EFR da 1 a 4

2.4.2 composizione dei gas in ingresso al fuel electrode

L'effetto delle variazioni di composizione nel flusso fornito al fuel electrode effettuate nei test da 5 a 12 della tabella 2, ottenute cambiando il tenore di anidride carbonica e acqua e idrogeno, sono mostrati nelle figure 7 e 8 per quanto riguarda l'anidride carbonica, nelle figure 9 e 10 per quanto riguarda l'acqua 11 e 12 per l'idrogeno. Nella figura 7 sono riportate le curve di polarizzazione ottenute variando la CO_2 .

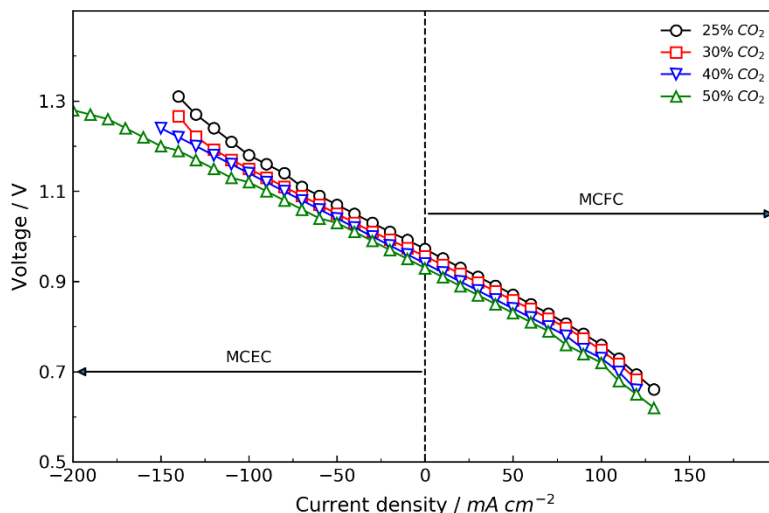
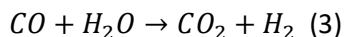


Figura 7 Curve di polarizzazione ottenute con tenori di CO₂ dal 25% al 50%

I risultati mostrano che una maggiore concentrazione di CO₂ nel fuel electrode funzionante in modalità elettrolisi migliora le prestazioni. Tuttavia Secondo l'Eq. (1) l'anidride carbonica e l'acqua reagiscono nello stesso rapporto molare 1:1 e quando si raggiungono densità di corrente molto elevate come nel caso del test 8 corrispondente ad una concentrazione di CO₂ pari al 50%, l'acqua in ingresso dovrebbe essere consumata per intero rendendo impossibile la reazione all'elettrodo. Questa anomalia si spiega con un fenomeno noto come reverse water gas shift (eq. 3), per il quale l'alta concentrazione di idrogeno prodotto unita all'elevata concentrazione di CO₂ in ingresso all'elettrodo determinano un cambio nel senso della reazione di water gas shift determinando una ulteriore produzione di acqua e di conseguenza un maggior potenziale.



Gli spettri di impedenza, mostrati in figura 8, confermano solo parzialmente i risultati ottenuti dalle curve di polarizzazione, rendendo visibile una diminuzione delle perdite di concentrazione all'aumentare della concentrazione di CO₂, la quale tuttavia è poco evidente a causa della convoluzione degli effetti delle diverse reazioni in gioco.

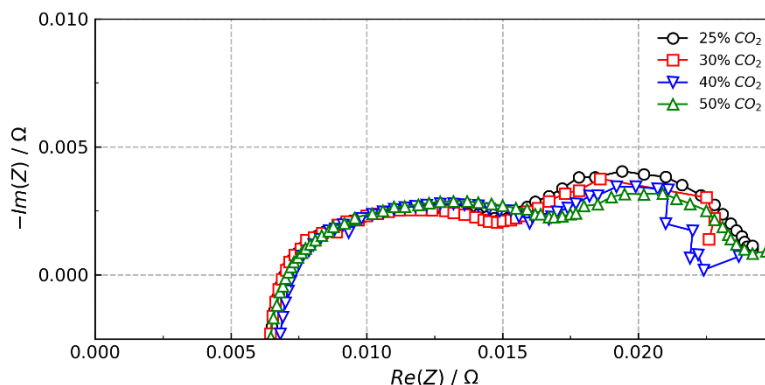


Figura 8: Spettri di impedenza ottenute con tenori di CO₂ dal 25% al 50%

Per quanto riguarda i test ottenuti variando la concentrazione di acqua nel fuel electrode, le curve di polarizzazione mostrate in Figura 9 mostrano un effetto minimo sulla tensione della cella al crescere del contenuto di acqua quando si lavora in modalità elettrolisi. La concentrazione di idrogeno e anidride

carbonica nel fuel electrode infatti è stata mantenuta costante, quindi, secondo la reazione di riduzione di acqua e anidride carbonica (Eq.2) la reazione è limitata dalla quantità minima tra questi composti.

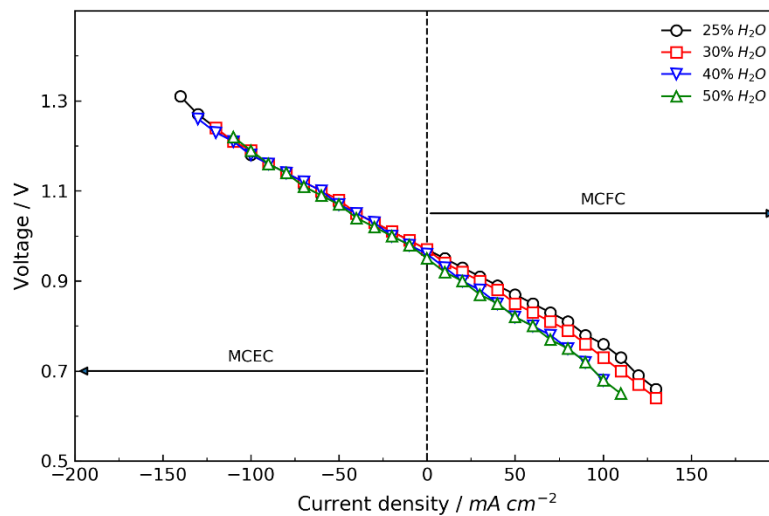


Figura 9: Curve di polarizzazione ottenute con tenori di H₂O dal 25% al 50%

Gli spettri di impedenza raccolti durante la sperimentazione confermano quanto evidenziato dalle curve di polarizzazione mostrando di base un incremento della resistenza interna e di polarizzazione dovuto ad una presenza eccessiva dell'acqua nel fuel electrode.

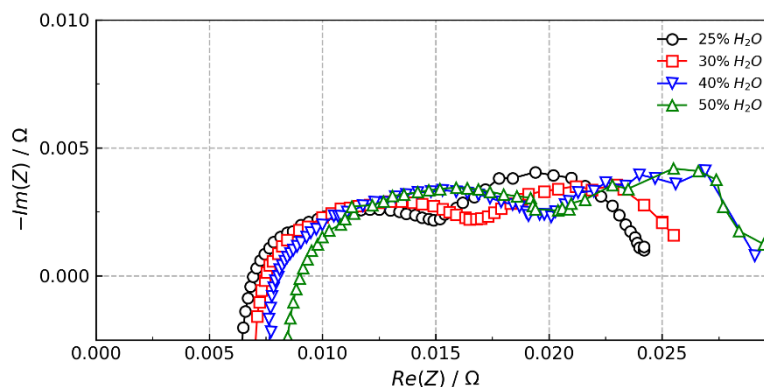


Figura 10: Spettri di impedenza ottenute con tenori di H₂O dal 25% al 50%

L'ultimo parametro operativo variato nel fuel electrode è stata la quantità di idrogeno mandata alla cella. Per verificare gli effetti sul funzionamento del sistema, la frazione molare di idrogeno è stata diminuita dal 25% al 15% ed infine al 5% (Tabella 2). Questa diminuzione ha determinato un sensibile peggioramento delle prestazioni della cella in modalità cella a combustibile (vedi figura 11), essendo l'H₂ il reagente indispensabile per la reazione di ossidazione al fuel electrode. In modalità elettrolisi invece, l'H₂ è un prodotto di reazione e quindi una sua diminuzione nel flusso in ingresso non ha determinato effetto significativi nelle curve di polarizzazione (figura 11).

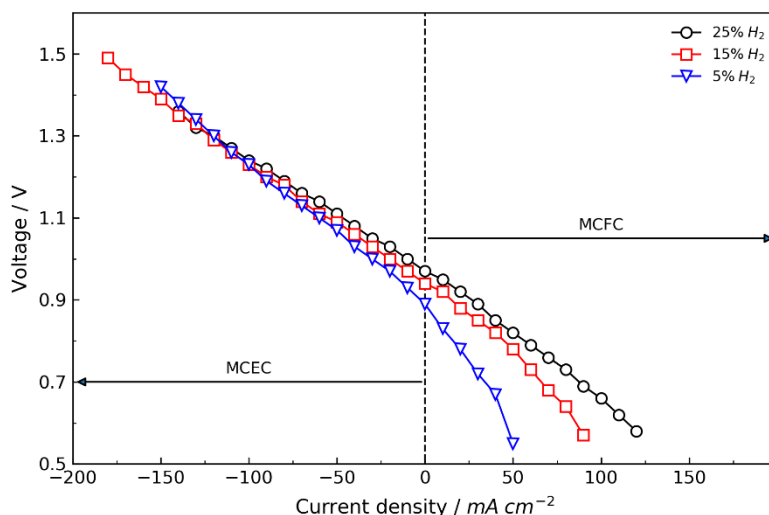


Figura 11: curve di polarizzazione ottenute variando il contenuto di H₂ dal 25% al 5%

L'effetto della diminuzione di frazione molare dell'idrogeno è ancora più evidente guardando gli spettri di impedenza in figura 12. Si nota infatti un marcato aumento della resistenza di polarizzazione al diminuire della quantità di idrogeno.

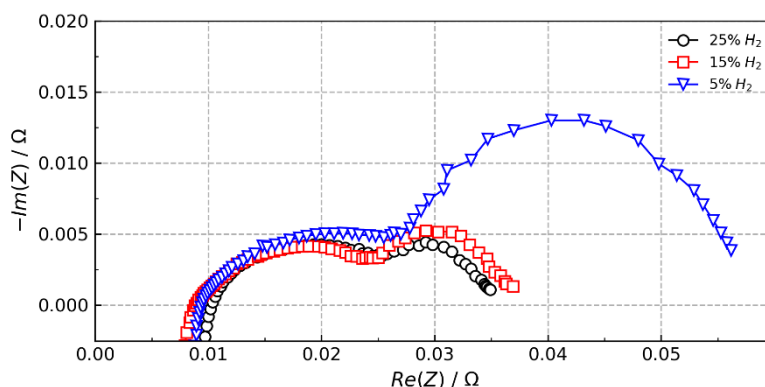


Figura 12: Spettri di impedenza ottenuti variando il contenuto di H₂ dal 25% al 5%

2.4.3 composizione dei gas in ingresso al air electrode

Gli effetti della composizione del gas in ingresso all'air electrode sono stati investigati nei test dal 13 al 20 della tabella 2 variando le concentrazioni di anidride carbonica prima e ossigeno poi. Occorre precisare che in modalità elettrolisi la cella non avrebbe bisogno di nessun gas in ingresso al compartimento dell'air electrode, come suggerito dalla reazione 2 mostrata in precedenza. È stato tuttavia opportuno indagare gli effetti di una variazione di composizione in questo elettrodo per avere un quadro completo delle performance elettrochimiche della cella, immaginando che in un'applicazione reale sarà comunque necessario flussare gas per rimuovere i prodotti della reazione 2 dalla superficie dell'elettrodo. Come prima cosa, dunque, sono state variate le concentrazioni della CO₂ in ingresso all'air electrode. I risultati mostrano come in modalità cella a combustibile la concentrazione di anidride carbonica sia un fattore limitante (figura 13), determinando una corrente limite estraibile dalla cella via via decrescente al diminuire della quantità di CO₂ presente nella miscela di gas. Al contrario, come accennato precedentemente, non ci sono effetti evidenti nel comportamento della cella in modalità elettrolisi.

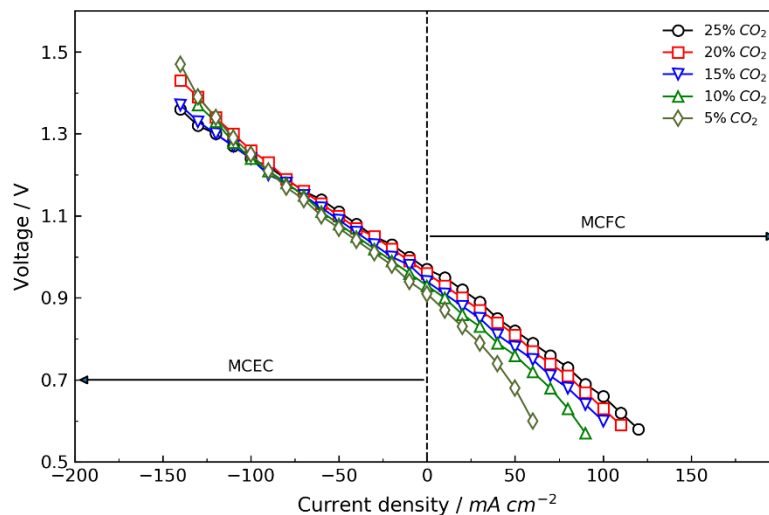


Figura 13: Curve di polarizzazione ottenute con tenori di CO₂ dal 25% al 5%

L'effetto della diminuzione di anidride carbonica è evidente anche guardando gli spettri di impedenza dove si evince un aumento della resistenza di polarizzazione dovuta ad un maggior contributo della resistenza diffusiva dato dall'ingrandimento del secondo semicerchio dello spettro.

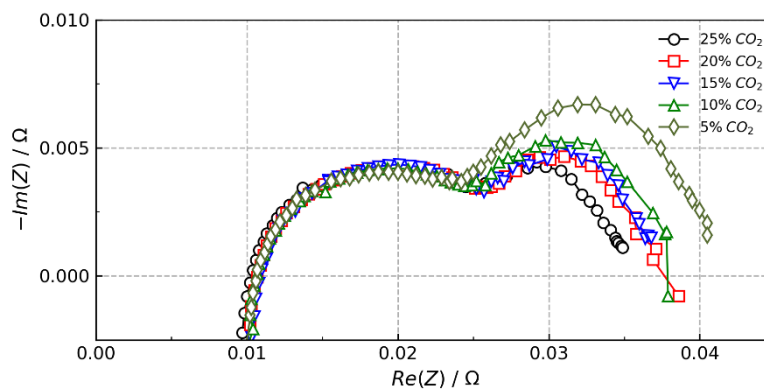


Figura 14: spettri di impedenza ottenuti con tenori di CO₂ dal 25% al 5%

I risultati ottenuti variando le concentrazioni di ossigeno all'air electrode ricalcano quelli trovati al variare dell'anidride carbonica. Le performance in modalità cella a combustibile risultano infatti, molto più influenzate rispetto a quelle in modalità elettrolisi avvalorando quanto già precedentemente detto per le variazioni di CO₂. Le figure 15 e 16 mostrano rispettivamente le curve di polarizzazione e gli spettri di impedenza relativi alle variazioni di O₂.

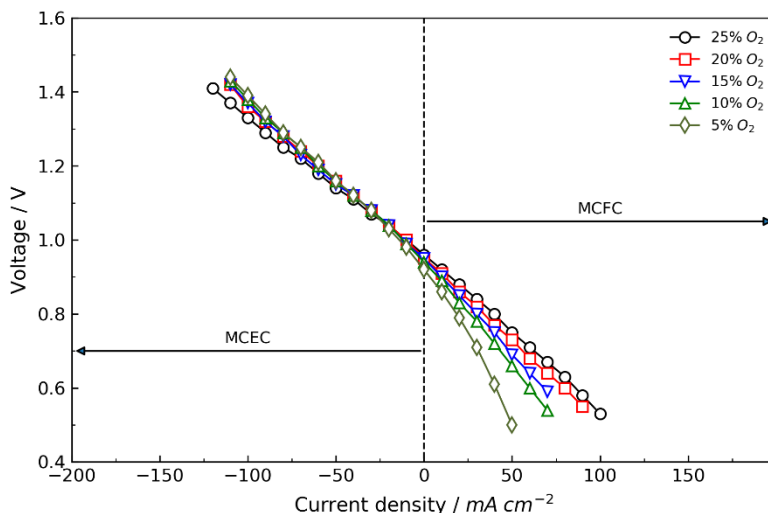


Figura 15: Curve di polarizzazione ottenute con tenori di O₂ dal 25% al 5%

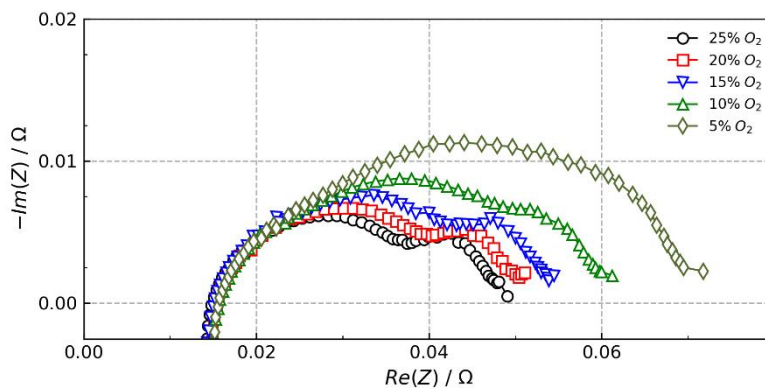


Figura 16: spettri di impedenza ottenuti con tenori di O₂ dal 25% al 5%

2.4.4 Temperatura operativa

La temperatura operativa ottimale di una cella a combustibile a carbonati fusi è di 650 °C, ed è noto che la diminuzione di questa temperatura operativa influisca in maniera negativa sulle performance delle MCFC. Lo scopo dei test da 21 a 24 della tabella 2 è stato quello di investigare gli effetti di una diminuzione progressiva di temperatura, da 650 °C a 570°C, sulle performance della cella in modalità elettrolisi. Le curve di polarizzazione mostrate in figura 17 mostrano come effettivamente le performance peggiorino al diminuire della temperatura in entrambe le modalità e questo è dovuto ad una diminuzione della conduttività dell'elettrolita dettata dalle temperature operative decrescenti. Il dato interessante è dato dal diverso comportamento tra modalità cella a combustibile e quella elettrolitica, si nota infatti guardando la figura 17 che al diminuire della temperatura la corrente limite viene raggiunta più velocemente in MCFC piuttosto che in MCEC. Questo comportamento è dovuto al fatto che lavorando in elettrolisi nel fuel electrode viene prodotto idrogeno invece di essere consumato determinando un miglioramento nelle perdite diffusive all'interno dei pori dell'elettrodo.

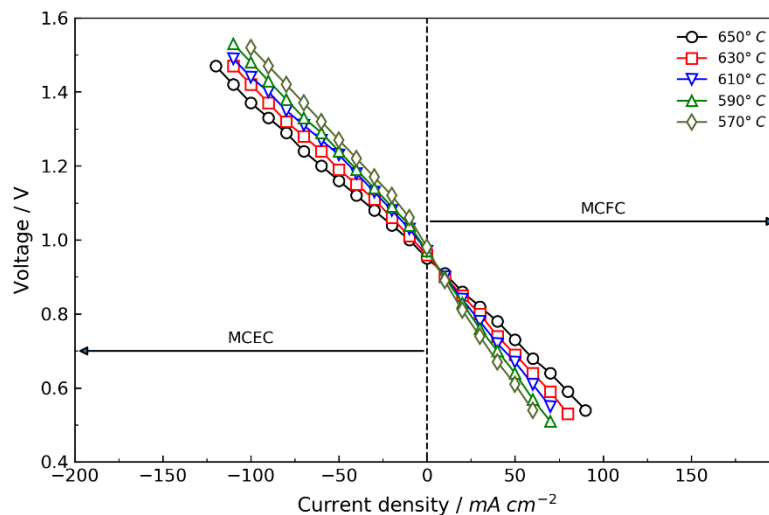


Figure 17: Curve di polarizzazione ottenute al diminuire della temperatura operativa

Gli spettri EIS di figura 18 confermano quanto precedentemente detto mostrando come oltre ad un aumento di resistenza interna dovuto alla diminuita conduttività dell'elettrolita sia visibile anche un aumento della resistenza diffusiva negli elettrodi.

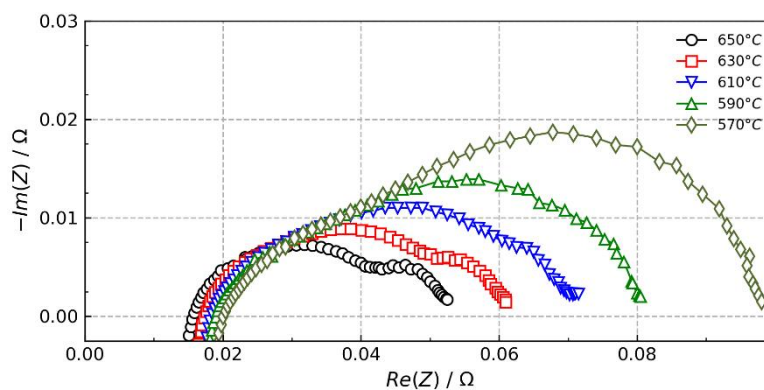


Figure 18: Spettri di impedenza ottenuti al diminuire della temperatura operativa

3 Conclusioni

In questo lavoro è stata presentata una campagna sperimentale, che ha avuto lo scopo di investigare i principi di funzionamento di una cella a carbonati fusi operante in modalità reversibile. Per raggiungere questo scopo i parametri operativi della cella sono stati variati uno alla volta e le performance sono state investigate utilizzando curve di polarizzazione e spettri di impedenza come strumenti diagnostici in operando.

Gli unici studi condotti su elettrolisi a carbonati fusi effettuati fino ad ora sono stati fatti utilizzando celle a bottone di 3 cm^2 di area attiva, che seppur molto utili per studiare il funzionamento ideale di tali dispositivi si discostano molto da un'applicazione reale. Per questo motivo si è deciso di utilizzare per questa sperimentazione una cella con superficie attiva significativa (81 cm^2) che potesse dare dei risultati più vicini possibile a quelli aspettati da un sistema reale.

Nel particolare i risultati più rilevanti ottenuti dalla campagna sperimentale sono stati:

- Composizione al fuel electrode: è stato dimostrato che l'anidride carbonica migliora sensibilmente le performance elettrochimiche della cella. L'aumento di CO₂ inoltre favorisce la creazione di molecole d'acqua per via della reazione di reverse water gas shift, e questo comporta un ulteriore apporto di reagenti alla reazione del fuel electrode. L'aumento di quantità d'acqua in ingresso alla cella invece non determina significativi miglioramenti nelle performance elettrochimiche.
- Composizione al air electrode: variando le frazioni molari di anidride carbonica e ossigeno in ingresso all'elettrodo, essi non influiscono in maniera sostanziale sulle performance della cella quando essa è in modalità elettrolitica. Bisogna comunque tenere presente che in un sistema reale un flusso anche minimo sarà necessario per favorire il ricambio di gas all'uscite dell'elettrodo.
- Temperatura: La diminuzione della temperatura operativa ha messo in luce un diverso comportamento tra MCFC e MCEC. In particolare le MCEC risentono in maniera minore sulle performance elettrochimiche di una diminuzione delle temperature. Questo è dovuto al funzionamento intrinseco delle MCEC, che producendo idrogeno nel compartimento dell'air electrode invece di consumarlo riducono le perdite diffusive all'interno dell'elettrodo.

Questi risultati seppur preliminari sono di grande importanza per stabilire un riferimento della tecnologia su scala significativa. Utilizzando i dati ricavati da questa campagna sperimentale sarà possibile concepire un test di lunga durata che possa dare informazioni sulla durabilità di dispositivi di questo genere.

Riferimenti bibliografici

1. M. Della Pietra, S.J. McPhail "Hydrogen Production and Logistics", report SIMTE (Sistema Informativo e di Monitoraggio delle Tecnologie Energetiche).
2. Pavlos Nikolaidis, Andreas Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes" Renewable and Sustainable Energy Reviews 67 (2017)
3. Hu L. Molten Carbonate Fuel Cells for Electrolysis. KTH Royal Institute of Technology, 2016.
4. Hu L, Rexed I, Lindbergh G, Lagergren C. Electrochemical performance of Reversible Molten Carbonate Fuel Cells. Int J Hydrogen Energy 2014;39:12323–9. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.144>.
5. Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Electrode kinetics of the NiO porous electrode for oxygen production in the Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC). Faraday Discuss 2015;182:493–509. doi:<https://doi.org/10.1039/C5FD00011D>.
6. Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Electrode kinetics of the Ni porous electrode for hydrogen production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC). J Electrochem Soc 2015;162:F1020–F1028. doi:<https://doi.org/10.1149/2.0491509jes>.
7. Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Operating the nickel electrode with hydrogen-lean gases in the Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC). Int J Hydrogen Energy 2016;41:18692–8. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.037>.
8. Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Performance and Durability of the Molten Carbonate Electrolysis Cell and the Reversible Molten Carbonate Fuel Cell. J Phys Chem C 2016;120:13427–33. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04417>.

Abbreviazioni ed acronimi

T	Temperatura , K
U	Fattore di utilizzo
V	Tensione, V
y	Frazione molare