



Ricerca di Sistema elettrico

Modelli per la simulazione e la progettazione di celle di elettrolisi a carbonati fusi operanti ad alta e media temperatura

M.A. Murmura, S. Cerbelli, S. Lo Conte, M.C. Annesini

MODELLI PER LA SIMULAZIONE E LA PROGETTAZIONE DI CELLE DI ELETTROLISI A CARBONATI FUSI OPERANTI AD ALTA E MEDIA TEMPERATURA

M.A. Murmura, S. Cerbelli, S. Lo Conte, M.C. Annesini
Università degli Studi di Roma "La Sapienza"

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 3 Power to Gas

Linea di attività: 3.49 Sviluppo di modelli per la simulazione di elettrolizzatori MCSE e supporto alla progettazione di un elettrolizzatore su scala di laboratorio

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone: ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti: ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Sviluppo di modelli per la simulazione di elettrolizzatori MCSE e supporto alla progettazione di un elettrolizzatore su scala di laboratorio*"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Luca Turchetti

Responsabile scientifico UNIROMA1: Prof.ssa Maria Cristina Annesini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CONSIDERAZIONI SU TERMODINAMICA E CINETICA NELLE CELLE ELETTROCHIMICHE.....	6
2.1 TERMODINAMICA DELLE CELLE ELETTROCHIMICHE.....	6
2.2 CONSIDERAZIONI SULL'EQUILIBRIO $\text{CO}_3^{2-}/\text{OH}^-$ NEI CARBONATI FUSI.....	8
2.3 CINETICA.....	9
2.3.1 <i>Equazione di Butler-Volmer</i>	9
3 STATO DELL'ARTE SULL'ELETTROLISI DEL VAPORE.....	12
4 STATO DELL'ARTE SULLA MODELLIZZAZIONE DI CELLE ELETTROLITICHE.....	13
4.1 MODELLI 0D.....	13
4.1.1 <i>Modelli 0D presenti in letteratura</i>	13
4.2 MODELLI 1D.....	16
4.2.1 <i>Modelli 1D presenti in letteratura</i>	16
4.3 MODELLI 2D.....	19
4.3.1 <i>Modelli 2D presenti in letteratura</i>	19
5 ATTIVITÀ DI MODELLIZZAZIONE.....	22
5.1 ELETTROLISI AD ALTA TEMPERATURA.....	22
5.1.1 <i>Modello 0D</i>	22
5.1.2 <i>Modello 1D</i>	25
5.2 ELETTROLISI A MEDIA TEMPERATURA.....	29
5.2.1 <i>Modello 0D</i>	30
5.2.2 <i>Modello 1D</i>	33
5.3 ANALISI DI SENSITIVITÀ PER L'ELETTROLISI A MEDIA TEMPERATURA.....	36
5.3.1 <i>Effetto della conducibilità dell'elettrolita</i>	36
5.3.2 <i>Effetto della geometria</i>	36
5.3.3 <i>Effetto della corrente di scambio anodica</i>	37
6 CONSIDERAZIONI SULLA GEOMETRIA DELLA CELLA PER LE PROVE A MEDIA TEMPERATURA.....	38
7 CONCLUSIONI.....	39
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	41
APPENDICE: CURRICULUM VITAE DEGLI AUTORI.....	44

Sommario

L'elettrolisi dell'acqua è un processo di conversione dell'energia elettrica in energia chimica. Il processo può quindi contribuire a svincolare temporalmente la fase di produzione di energia da fonti rinnovabili da quella di utilizzo, aumentando la flessibilità del sistema di approvvigionamento. Nella linea di ricerca a cui si riferisce questo rapporto è stata effettuata una ricerca bibliografica sui processi di elettrolisi del vapore e sulla modellizzazione delle celle elettrolitiche operanti ad alta temperatura.

Dalla ricerca è emerso che sono state studiate in maniera piuttosto esauriente celle di elettrolisi, del vapore o della CO_2 , e celle a combustibile che fanno uso di elettroliti a base di ossidi solidi. Al contrario, sono scarsi gli studi sul funzionamento di celle basate sull'utilizzo di elettroliti liquidi, come i carbonati fusi, particolarmente quelle operanti in modalità di elettrolisi. Inoltre, i modelli utilizzati per descrivere le celle di elettrolisi sono nella maggior parte dei casi quelli cosiddetti OD, ovvero impiegati per descrivere la relazione tra la tensione applicata e la densità di corrente nel circuito che collega i due elettrodi. Tali modelli non permettono però di avere informazioni sulla distribuzione delle principali grandezze all'interno della cella. In particolare, l'impossibilità di avere informazioni sulla differenza tra la composizione del gas in ingresso e in uscita dalla cella, limita la capacità di interpretare i risultati osservati e di estendere la validità dei modelli a condizioni diverse rispetto a quelle per le quali sono stati sviluppati in prima istanza. Qualche modello 1D e 2D per celle a combustibile è presente in letteratura, anche se, come illustrato nel corso di questo rapporto, i modelli 2D sono pochi e spesso imprecisi. Modelli 2D per l'elettrolisi in carbonati fusi sembrano essere attualmente completamente assenti.

In questa sede sono stati sviluppati modelli OD e 1D per descrivere l'elettrolisi del vapore in celle a carbonati fusi ad alta e media temperatura. I primi sono stati utilizzati per individuare le resistenze più significative nelle condizioni operative analizzate, al fine di avere delle linee guida per il successivo sviluppo dei modelli 1D. Nel caso dell'elettrolisi ad alta temperatura, il modello 1D sviluppato è stato utilizzato per analizzare curve tensione-corrente sperimentali e per ottenere dalla correlazione dei dati sperimentali l'andamento delle correnti di scambio. Per quanto riguarda l'elettrolisi a media temperatura, invece, il modello 1D è stato utilizzato per prevedere l'andamento delle curve tensione-corrente che si otterrebbero lavorando con una cella avente la stessa geometria di quella utilizzata per le prove ad alta temperatura. È inoltre stata effettuata un'analisi del comportamento della cella al variare dello spessore dello strato di elettrolita e della sua conducibilità ionica, nonché dell'effetto della corrente di scambio all'anodo.

1 Introduzione

Attualmente, uno dei principali problemi nell'utilizzo di fonti di energia rinnovabili risiede nella intrinseca intermittenza, sia su base giornaliera sia su base stagionale, della loro disponibilità. In questo contesto diventano importanti i processi di trasformazione di energia elettrica in energia chimica, generalmente indicati come Power-to-Gas (PtG) o Power-to-Liquids (PtL), che permettono di utilizzare l'energia elettrica in eccesso per produrre vettori di energia in forma gassosa o liquida, rispettivamente. Tra i processi PtG, rientra l'elettrolisi dell'acqua o del vapore, tramite il quale si utilizza energia elettrica per produrre idrogeno. La reazione globale è



ed è il risultato di una semi-reazione di riduzione dell'acqua, seguita da una semi-reazione di ossidazione.

Le celle di elettrolisi consistono principalmente di due elettrodi e di un elettrolita. L'elettrolita permette il trasporto degli ioni prodotti a un elettrodo verso il secondo elettrodo, dove vengono consumati. Per evitare corto circuiti all'interno della cella è necessario che l'elettrolita isoli dal passaggio di elettroni. I processi di elettrolisi possono essere suddivisi in base al tipo di elettrolita che utilizzano o alla temperatura operativa. Tra i processi a bassa temperatura rientrano

1. elettrolisi alcalina (AEC, dall'inglese "alkaline electrolysis cell")
2. elettrolisi a membrana a scambio protonico (PEMEC, "proton exchange membrane electrolysis cell")

I principali processi di elettrolisi ad alta temperatura sono invece

1. elettrolisi a ossidi solidi (SOEC, "solid oxide electrolysis cell")
2. elettrolisi a carbonati fusi (MCEC, "molten carbonate electrolysis cell")

In Tabella 1 sono riportati le principali condizioni operative di ciascun tipo di tecnologia.

Tabella 1. Principali condizioni operative delle celle di elettrolisi

Tipo di cella	T [°C]	P [bar]	E _{app} [V]
AEC	60-90	2-10	1.8-2.4
PEMEC	50-90	15-30	1.8-2.2
SOEC	500-1000	<30	0.7-1.5
MCEC	500-700	<5	1.2-1.4

Come verrà discusso in maggior dettaglio nella Sezione 2, all'aumentare della temperatura operativa si ha una progressiva riduzione del potenziale da applicare, quindi dell'energia elettrica richiesta. D'altra parte, temperature operative elevate possono creare problemi dal punto di vista della resistenza dei materiali costruttivi. In quest'ottica sono interessanti i processi basati sui carbonati fusi, che possono operare a temperature moderate. Un altro vantaggio dei livelli di temperatura ai quali operano le MCEC è che il calore può essere fornito accoppiando l'elettrolisi a sistemi a concentrazione solare. Nelle MCEC, le semi-reazioni catodica e anodica sono, rispettivamente



Gli elettrolizzatori più comunemente utilizzati e commercialmente disponibili sono gli elettrolizzatori alcalini. Per quanto riguarda l'elettrolisi ad alta temperatura, il funzionamento di celle a ossidi solidi è stato dimostrato sin dagli anni '80 [1], mentre l'uso di celle a carbonati fusi è stato proposto concretamente solo negli ultimi anni [2].

2 Considerazioni su termodinamica e cinetica nelle celle elettrochimiche

2.1 Termodinamica delle celle elettrochimiche

In condizioni di pressione costante, la quantità di energia richiesta per far avvenire la reazione di elettrolisi è data dalla variazione di entalpia associata alla reazione stessa, ΔH , la quale può essere fornita come energia termica (Q) e come energia elettrica (ΔG)

$$\Delta H = \Delta G + Q = \Delta G + T\Delta S \quad (4)$$

La richiesta di energia elettrica può essere associata al potenziale elettrico della cella come segue. In condizioni di temperatura e pressioni costanti, la variazione di energia libera di Gibbs è legata al grado di avanzamento della reazione dalla

$$dG = \sum_{i=1}^{n_c} \mu_i dN_i = \sum_{i=1}^{n_c} \nu_i \mu_i d\xi = \Delta G_r d\xi \quad (5)$$

dove μ_i , ν_i e N_i indicano rispettivamente il potenziale chimico, il coefficiente stechiometrico e il numero di moli dell' i -esimo componente e ξ indica il grado di avanzamento della reazione. Il lavoro elettrico da compiere per ottenere un grado di avanzamento infinitesimo, $d\xi$, è quindi dato da

$$dw_e = -\Delta G_r d\xi \quad (6)$$

e sarà accompagnato da un passaggio di $nd\xi$ elettroni dal catodo all'anodo e quindi di una carica pari a $-Fnd\xi$, dove n indica il numero di elettroni che partecipa alla reazione elettrochimica considerata e F è la costante di Faraday, vale a dire la carica di una mole di elettroni. D'altra parte, il lavoro elettrico associato al passaggio di una carica tra due elettrodi a diverso potenziale è

$$dw_e = nFE d\xi \quad (7)$$

Pertanto il potenziale di cella in condizioni di equilibrio, detto anche forza elettromotrice (f.e.m.), è legato alla variazione dell'energia libera di Gibbs associata alla reazione elettrochimica dalla relazione

$$-nFE = \Delta G_r \quad (8)$$

E' da notare che, a differenza di quanto avviene nelle celle a combustibile, l'elettrolisi è un processo caratterizzato da un ΔG_r di reazione positivo, quindi di una f.e.m. negativa. Nella maggior parte dei casi si fa quindi riferimento alla f.e.m. presa in valore assoluto.

Come noto, a pressione fissata, il valore del ΔG_r dipende dalla variazione di energia libera di Gibbs della reazione in condizioni standard, dalla temperatura e dalla concentrazione dei componenti che partecipano alla reazione. La dipendenza dalla concentrazione è data da

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \sum_{i=1}^{n_c} \nu_i \ln a_i = \Delta G_r^0 + RT \ln \Pi \quad (9)$$

dove T è la temperatura standard, a_i è l'attività dell' i -esimo componente e Π è il quoziente di reazione

$$\Pi = \prod_{i=1}^{n_c} a_i^{\nu_i} \quad (10)$$

dividendo entrambe i membri dell'Eq.(9) per $(-nF)$ si ottiene

$$|E_{Nernst}| = \left| E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \Pi \right| \quad (11)$$

dove E_{Nernst} è il potenziale di Nernst, ovvero il potenziale a circuito aperto in condizioni in cui l'attività dei componenti è diversa dall'unità.

E' evidente che all'aumentare della temperatura diminuisce la quantità di energia da fornire sotto forma di energia elettrica, mentre aumenta la quota di energia termica. Questo risultato è chiaramente visibile dalla Figura 1, dalla quale si nota che la quantità totale di energia necessario per far avvenire la reazione di elettrolisi è sostanzialmente indipendente dalla temperatura. Nella figura, la curva tratteggiata blu indica la quantità totale di energia richiesta dal processo, comprensiva del contributo necessario per la vaporizzazione dell'acqua.

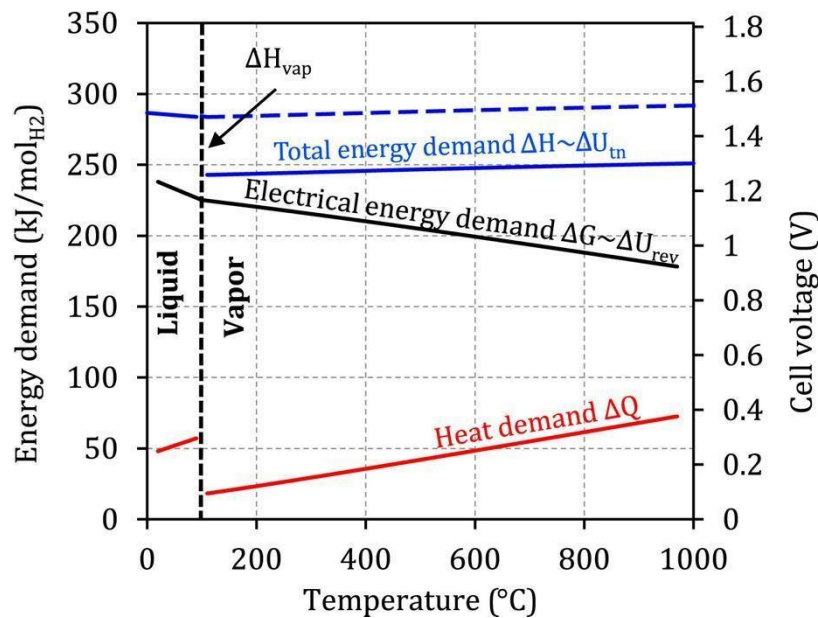


Figura 1. Andamento delle richieste di energia totale (ΔH), termica (Q) ed elettrica (ΔG) al variare della temperatura per un processo di elettrolisi in assenza di irreversibilità. Riprodotta da [3].

Si definisce potenziale termoneutro, il potenziale da applicare per far funzionare un elettrolizzatore senza la necessità di fornire calore dall'esterno

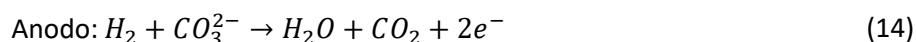
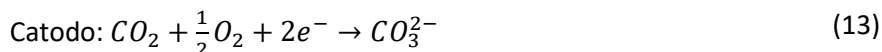
$$|E_{termoneutro}| = \frac{\Delta H_r}{nF} \quad (12)$$

dove ΔH_r è il calore di reazione alla temperatura alla quale si intende far lavorare la cella.

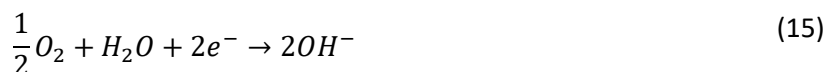
Operare con un potenziale di cella inferiore rispetto al potenziale termoneutro vuol dire che la quantità di energia elettrica fornita al sistema non è sufficiente a far procedere la reazione di elettrolisi, ed è quindi necessario un apporto di calore dall'esterno. Viceversa, operando con un potenziale maggiore rispetto a quello termoneutro, l'energia elettrica fornita è in eccesso rispetto a quella necessaria a far procedere la reazione e il passaggio di corrente provoca una generazione di calore per effetto Joule.

2.2 Considerazioni sull'equilibrio CO_3^{2-}/OH^- nei carbonati fusi

La discussione fatta sinora riguarda la termodinamica del processo globale di elettrolisi. Tuttavia, un'accurata descrizione del sistema richiede una conoscenza delle semi-reazioni catodica e anodica. Nelle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), le semi-reazioni sono:



Tuttavia, recenti campagne sperimentali hanno evidenziato che operando a elevate densità di corrente e in presenza di vapor d'acqua nel gas catodico è possibile osservare un consumo di acqua al catodo, dovuto a un meccanismo parallelo di riduzione dell'ossigeno [4-5]:

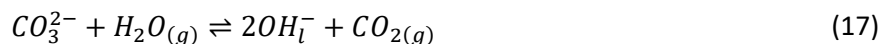


E' stato quindi proposto il funzionamento delle MCFC sulla base di due meccanismi anionici paralleli [6]: il primo è quello riportato nelle Eq.(13) e (14), il secondo prevede invece che la reazione al catodo sia la (15) mentre all'anodo si ha



La differenza globalmente osservabile del meccanismo basato sullo ione ossidrile rispetto allo ione carbonato risiede nel trasporto dell'acqua piuttosto che della CO_2 dal catodo all'anodo.

Una successiva indagine sperimentale, basata sulla spettroscopia Raman della miscela di carbonati fusi ha confermato la presenza di ioni OH^- e la transizione dal meccanismo CO_3^{2-} a quello OH^- a seguito della riduzione della concentrazione di CO_2 nel gas catodico [7], come prevedibile dalla relazione di equilibrio



Risultati analoghi sono stati ottenuti attraverso simulazioni di dinamica molecolare effettuati per diverse miscele di carbonati fusi [8].

E' da notare che il rapporto tra carbonato e idrossido nell'elettrolita può avere un effetto sulle perdite ohmiche al suo interno, visto che la conducibilità è funzione della composizione anionica.

2.3 Cinetica

Le considerazioni di natura termodinamica permettono di determinare la fattibilità del processo elettrochimico, ma non danno alcuna informazione sulla velocità con cui il processo avviene, ovvero sull'intensità di corrente scambiata tra gli elettrodi. I principali meccanismi di trasporto di carica attraverso una cella elettrochimica sono:

1. flusso di elettroni negli elettrodi;
2. flusso di ioni nell'elettrolita;
3. reazioni di trasferimento di carica all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita.

In stato stazionario, la condizione di elettroneutralità impone che la portata della carica attraverso qualsiasi sezione della cella sia lo stesso e in particolare il passaggio di elettroni (corrente) nel circuito esterno che collega gli elettrodi deve essere uguale alla velocità di trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Questa condizione è alla base di tutte le successive considerazioni sulla cinetica dell'elettrolisi.

In linea generale, il potenziale a circuito chiuso di una cella di elettrolisi è dato da

$$E = E_{Nernst} + \eta_c + \eta_a + iR \quad (18)$$

dove il termine iR rappresenta le perdite Ohmiche mentre i termini η_c e η_a rappresentano le sovratensioni al catodo e all'anodo, rispettivamente, e sono legate alla velocità con la quale avviene il trasferimento della carica tra elettrodo ed elettrolita. Le sovratensioni anodiche e catodiche vengono generalmente messe in relazione alla densità di corrente attraverso l'equazione di Butler-Volmer. Questa espressione è di natura sostanzialmente empirica, ma può essere derivata da considerazioni teoriche nel caso di processi redox caratterizzati da un unico step elementare che coinvolge il trasferimento di un singolo elettrone. Tuttavia, il suo utilizzo viene spesso esteso a processi multi-step. Una trattazione completa dell'equazione di Butler-Volmer è riportata in [9]. Di seguito vengono riportate alcune considerazioni sulla sua derivazione e applicazione.

2.3.1 Equazione di Butler-Volmer

In condizioni di equilibrio, la velocità della reazione di riduzione (catodica) deve essere uguale alla velocità di ossidazione (anodica), quindi

$$k_c c_0^{Ox} = k_a c_0^{Red} \quad (19)$$

dove k_c e k_a sono le costanti cinetiche delle reazioni catodica e anodica, rispettivamente, e c_0^{Ox} e c_0^{Red} sono le concentrazioni delle specie ossidata e ridotta sulla superficie dell'elettrodo. Le due velocità di reazione possono essere espresse in termini di densità di corrente come

$$i_c = -nFk_c c_0^{Ox} \quad (20)$$

$$i_a = -nFk_a c_0^{Red} \quad (21)$$

dove i_c e i_a sono le densità di corrente dei processi catodico e anodico sui rispettivi elettrodi.

Si ipotizza ora che le densità di corrente, anodica e catodica, dipendano dal potenziale secondo l'equazione di Tafel e quindi

$$E_{Nernst} - E^0 = A_a \log_{10} \left(\frac{i_a}{i_a^*} \right) \quad (22)$$

$$E_{Nernst} - E^0 = -A_c \log_{10} \left(-\frac{i_c}{i_c^*} \right) \quad (23)$$

dove E_0 rappresenta il potenziale in condizioni di riferimento, i_a^* e i_c^* sono le correnti dei processi anodico e catodico quando le concentrazioni delle specie che partecipano alla reazione elettrochimica sono quelle di riferimento e A_a e A_c sono dei coefficienti che prendono il nome di pendenza di Tafel. Questi ultimi parametri sono empirici e assumono sempre valori positivi. Le pendenze di Tafel possono essere messe in relazione ai coefficienti di trasferimento

$$\alpha_m = \frac{1}{nF} \frac{\partial \ln i_m}{\partial E} = \frac{\ln 10}{A_m nF} \quad (24)$$

dove il pedice m indica genericamente il processo anodico o catodico. I coefficienti di trasferimento sono considerati costanti e, nel caso di processi che coinvolgono un solo elettrone devono rispettare la condizione che

$$\alpha_c + \alpha_a = 1 \quad (25)$$

In condizioni di equilibrio si ha quindi

$$i_a^* \exp(\alpha_a nF(E_{Nernst} - E^0)) = -i_c^* \exp(-\alpha_c nF(E_{Nernst} - E^0)) = i_{0,ref} \quad (26)$$

dove $i_{0,ref}$ è la densità di corrente di scambio in condizioni di riferimento.

In condizioni diverse da quelle di equilibrio, la densità di corrente è pari alla somma delle densità di corrente legati ai processi anodico e catodico

$$i = i_a + i_c \quad (27)$$

e il potenziale sarà un generico potenziale E , diverso da quello di equilibrio, E_{eq} . Pertanto si ha

$$i = i_{0,ref} (\exp(\alpha_a nF(E - E^0)) g_a - \exp(-\alpha_c nF(E - E^0)) g_c) \quad (28)$$

dove g_a e g_c sono due funzioni che tengono conto di deviazioni della composizione da quella di riferimento. Nei lavori di Bernardi e Verbugge [10-11] è stato proposto l'uso di una relazione modificata, in base alla quale la dipendenza dalla concentrazione è la stessa per la reazione diretta e indiretta. Tuttavia questa semplificazione è stata criticata in quanto non termodinamicamente consistente quando $i_{0,ref} \rightarrow \infty$, perché non restituisce il legame tra potenziale all'equilibrio e composizione dato dall'equazione di Nernst [12-13]. Di fatto, l'espressione proposta da Bernardi e Verbugge è valida solo quando la reazione è sostanzialmente irreversibile, quindi il contributo relativo alla velocità di reazione indiretta ha un valore tendente a zero e una sua valutazione imprecisa non influisce significativamente sull'andamento tensione-corrente previsto.

Definendo ora una sovratensione rispetto alle condizioni di riferimento

$$\eta_{ref} = E - E^0 \quad (29)$$

l'Eq.(28) può essere riscritta come

$$i = i_{0,ref} (\exp(\alpha_a nF\eta_{ref}) g_a - \exp(-\alpha_c nF\eta_{ref}) g_c) \quad (30)$$

dove tutti i coefficienti sono di tipo empirico. L'Eq.(30) viene spesso indicata come l'equazione di Butler-Volmer "applicativa". Ovviamente, quando $i = 0$, l'equazione deve restituire l'equazione di Nernst, quindi:

$$i_{0,ref} \exp(\alpha_a nF\eta_{eq,ref}) g_a = i_{0,ref} \exp(-\alpha_c nF\eta_{eq,ref}) g_c = i_0 \quad (31)$$

dove i_0 è la densità di corrente di scambio nelle condizioni di composizione effettive e

$$\eta_{eq,ref} = E_{Nernst} - E^0 \quad (32)$$

Pertanto, l'equazione di Butler-Volmer può essere riscritta anche come:

$$i = i_0 \left(\exp(\alpha_a n F (\eta_{ref} - \eta_{eq,ref})) - \exp(-\alpha_c n F (\eta_{ref} - \eta_{eq,ref})) \right) \quad (33)$$

ovvero, tenendo conto che:

$$\eta_{ref} - \eta_{eq,ref} = E - E_{Nernst} = \eta \quad (34)$$

$$i = i_0 \left(\exp(\alpha_a n F \eta) - \exp(-\alpha_c n F \eta) \right) \quad (35)$$

Nel limite per alte sovratensioni, la velocità della reazione indiretta è trascurabile e la sovratensione dipende linearmente dal logaritmo delle densità di corrente, ottenendo la relazione di Tafel

$$\eta = \pm A_m \log_{10} \left(\pm \frac{i_m}{i_0} \right) \quad (36)$$

dove il segno positivo si applica per la corrente anodica e il segno negativo per la corrente catodica.

Nella discussione fatta finora, sono stati considerati separatamente gli effetti di sovratensione e di concentrazione, sia per il processo anodico che per il processo catodico. Questo approccio è senz'altro valido per processi redox elementari; viceversa, nel caso di processi multi-step tali ipotesi sono meno accettabili. Considerando un processo redox costituito da una serie di reazioni di trasferimento di elettroni e successiva reazione chimica, variazioni di potenziale o di composizione possono portare a un cambiamento dello step controllante durante il processo globalmente osservato di ossido-riduzione. In questo caso si avrebbe una discontinuità nel valore osservato della pendenza di Tafel. Di fatto, diversi lavori utilizzano l'equazione di Butler-Volmer o sue forme semplificate per descrivere la velocità della reazione elettrochimica in celle a combustibile ed elettrolizzatori a carbonati fusi o ossidi solidi [14-17].

3 Stato dell'arte sull'elettrolisi del vapore

Le celle a combustibile a ossidi solidi sono state testate per il funzionamento a polarità invertita per l'elettrolisi del vapore, della CO₂ e la co-elettrolisi di H₂O e CO₂ e la produzione di syngas a partire dagli anni '80, anche se si osserva una riduzione nell'efficienza quando la cella viene operata in modalità di elettrolisi rispetto alla modalità FC. Tale riduzione è stata attribuita a una minore diffusività dell'H₂O rispetto all'H₂ [18], ad abbassamenti localizzati della temperatura [19] e a maggiori resistenze di polarizzazione [20-21]. Fino alla fine degli anni '80, i risultati sul comportamento delle SOEC erano ottenuti con celle a geometria tubolare; successivamente, si è passati all'utilizzo di celle a geometria planare. Un confronto tra le due configurazioni ha evidenziato che le celle planari hanno migliori rendimenti grazie a una distribuzione più uniforme del gas, oltre ad avere un minor costo di realizzazione [22].

Le reazioni che avvengono al catodo e all'anodo delle SOEC sono, rispettivamente



Il catodo è generalmente realizzato in Ni-YSZ, mentre per l'anodo si utilizza LSM-YSZ. La scelta del materiale da utilizzare come elettrolita deve tener conto di

- conducibilità ionica
- conducibilità elettronica
- coefficiente di espansione termica.

Più precisamente, l'elettrolita dovrebbe presentare un'elevata conducibilità ionica e una conducibilità elettronica molto bassa, per evitare corto circuiti interni alla cella. Il coefficiente di espansione termica deve essere analogo a quello degli elettrodi, per evitare espansioni differenziali e conseguente rottura. Attualmente, il materiale più promettente è la ZrO₂ stabilizzata con Y₂O₃ in concentrazioni pari all'8% molare (8YSZ). L'uso di minori quantità di yttria permette di ottenere un materiale meno fragile, ma comporta un significativo abbassamento della conducibilità ionica. Per potenziali applicati inferiori a 1.6 V, l'efficienza faradica è prossima al 100% su un funzionamento di 1000 h [23], indicando che non si induce una conducibilità elettronica all'interno dell'elettrolita e non si hanno quindi reazioni parassite.

L'uso di celle a carbonati fusi è stato dimostrato solo più recentemente [24-26]. Le reazioni al catodo e all'anodo sono quelle riportate nelle Eq.(3) e (4). La scelta dell'elettrolita dipende dalla temperatura operativa, non solo per l'effetto sulla conducibilità ionica, ma anche perché l'elettrolita deve rimanere liquido. Generalmente si cerca di lavorare con miscele di carbonati la cui temperatura di fusione sia circa 100°C più bassa rispetto alla minima temperatura alla quale deve lavorare la cella. Li et al. [24] hanno utilizzato diverse miscele di idrossidi e carbonati per l'elettrolisi dell'H₂O o la co-elettrolisi di H₂O e CO₂ a temperature comprese tra 480 e 700°C. Le miscele elettrolitiche con bassa percentuale di carbonati (<15%) sono state utilizzate per l'elettrolisi della sola H₂O; mentre le miscele con alto contenuto di carbonati (85%) hanno permesso l'elettrolisi dell'H₂O e della CO₂ a partire da temperature di 480°C. La composizione dell'elettrolita è stata ottimizzata per ridurre la corrosione dell'anodo al Ni, che era stata precedentemente osservata in presenza di elettroliti contenente cationi di sodio e potassio.

La possibilità di effettuare l'elettrolisi a temperature inferiori ai 550°C è stata recentemente proposta dall'ENEA [25]. E' stato suggerito che in queste condizioni la reazione passi attraverso la formazione di ione bicarbonato, secondo il seguente schema di reazione al catodo





mentre la reazione all'anodo resta invariata rispetto alla (3).

4 Stato dell'arte sulla modellizzazione di celle elettrolitiche

Una prima distinzione da fare riguarda la possibilità di sviluppare modelli 0D, 1D e 2D. Le differenze principali tra i tre modelli verranno illustrate nei paragrafi seguenti.

4.1 Modelli 0D

I modelli 0D mettono in relazione il potenziale di cella con la densità di corrente e le perdite irreversibili dovute alle sovratensioni. La relazione fondamentale è del tipo

$$E_{cella} = E_{Nernst} \pm i \left(\sum_j \eta_j \right) \quad (42)$$

dove E_{cella} è il potenziale della cella, E_{Nernst} è il potenziale di Nernst, definito nelle sezioni precedenti, i è la densità di corrente e η_j è il j-esimo contributo alla sovratensione.

Le sovratensioni rappresentano le perdite di lavoro irreversibili associate a:

1. **Perdite ohmiche**, legate al flusso di elettroni nei conduttori e al flusso di ioni nell'elettrolita. In altri termini, le perdite ohmiche sono legate alle resistenze nel bulk delle fasi presenti nella cella elettrolitica. Se la distribuzione della corrente fosse uniforme, la resistenza attraverso una fase di conducibilità σ sarebbe

$$R = \frac{\delta}{\sigma} \quad (43)$$

dove δ indica lo spessore della fase. Nella realtà la distribuzione della corrente dipende da diversi fattori, quali la geometria della cella e le caratteristiche superficiali degli elettrodi. In presenza di elettrodi porosi è difficile distinguere i contributi delle perdite ohmiche da quelli delle perdite per polarizzazione.

2. **Fenomeni di polarizzazione**, che quantificano le resistenze al trasporto di materia delle specie elettroattive e non.
3. **Attivazione**, che tiene conto della velocità finita con cui avviene il trasferimento di carica sulla superficie dell'elettrodo.

Generalmente, nei modelli 0D si mettono in relazione i diversi contributi di sovratensione in condizioni fissate di temperatura, pressione e composizione dei gas ai due elettrodi.

4.1.1 Modelli 0D presenti in letteratura

In letteratura sono stati proposti diversi modelli 0D per descrivere il comportamento di celle a carbonati fusi operanti in modalità di cella a combustibile o di elettrolizzatore. Perez-Trujillo et al. hanno analizzato cinque modelli proposti in letteratura per la descrizione di una MCFC operata in modalità diretta e inversa [27]. Il primo modello considera le resistenze ohmiche e di attivazione ai due elettrodi [28-30]. Le relazioni proposte per celle in cui l'elettrolita è formato da miscele di carbonati di Li/K o Li/Na sono

$$R_{ohm} = A_{ir} \exp\left(\frac{\Delta h_{ir}}{RT}\right) \quad (44)$$

$$R_{act,fe} = A_a T p_{H_2}^{-0.5} \exp\left(\frac{\Delta h_a}{RT}\right) \quad (45)$$

$$R_{act,oe} = A_{c_1} T p_{O_2}^{-0.75} p_{CO_2}^{0.5} \exp\left(\frac{\Delta h_{c_1}}{RT}\right) + A_{c_2} T \exp\left(\frac{\Delta h_{c_2}}{RT}\right) y_{CO_2}^{-1} \quad (46)$$

dove R_{ohm} , $R_{act,fe}$ e $R_{act,oe}$ rappresentano, rispettivamente, le resistenze ohmica, di attivazione nell'elettrodo a idrogeno e di attivazione nell'elettrodo a ossigeno. L'identificazione dei due elettrodi in termini delle specie che partecipano alla reazione (idrogeno e ossigeno) invece che come catodo e anodo permette di identificare univocamente l'elettrodo indipendentemente dalla modalità in cui sta operando la cella. I parametri A_{ir} , A_a , A_{c_1} , A_{c_2} , Δh_{ir} , Δh_a , Δh_{c_1} e Δh_{c_2} sono tutti ottenuti dalla correlazione di dati sperimentali e assumono valori diversi a seconda della composizione della miscela elettrolitica utilizzata. Per questo primo modello sono state proposte tre modifiche per l'espressione della resistenza all'elettrodo a ossigeno, che si distinguono per la presenza di un termine che tiene conto della concentrazione di acqua e per una diversa dipendenza dalla temperatura

$$R_{act,oe} = A_{c_1} T p_{O_2}^{-0.75} p_{CO_2}^{0.5} \exp\left(\frac{\Delta h_{c_1}}{RT}\right) + A_{c_2} \exp\left(\frac{\Delta h_{c_2}}{RT}\right) (A_{c_3} y_{H_2O} + y_{CO_2})^{-1} \quad (47)$$

$$R_{act,oe} = A_{c_1} T p_{O_2}^{-0.75} p_{CO_2}^{0.5} \exp\left(\frac{\Delta h_{c_1}}{RT}\right) + A_{c_2} T \exp\left(\frac{\Delta h_{c_2}}{RT}\right) \left(A_{c_3} y_{H_2O} \exp\left(\frac{\Delta h_{c_3}}{RT}\right) + y_{CO_2}\right)^{-1} \quad (48)$$

$$R_{act,oe} = A_{c_1} T p_{O_2}^{-0.75} p_{CO_2}^{0.5} \exp\left(\frac{\Delta h_{c_1}}{RT}\right) + A_{c_2} \exp\left(\frac{\Delta h_{c_2}}{RT}\right) \left(A_{c_3} y_{H_2O} \exp\left(\frac{\Delta h_{c_3}}{RT}\right) + y_{CO_2}\right)^{-1} \quad (49)$$

Il secondo modello considerato è stato proposto da Yuh e Selman [31] per descrivere il comportamento di celle a bottone con elettrolita costituito da una miscela di carbonati Li/K

$$R_{ohm} = 0.5 \times 10^{-4} \exp\left[3016 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{923}\right)\right] \quad (50)$$

$$R_{act,fe} = 2.27 \times 10^{-9} p_{H_2}^{-0.42} p_{CO_2}^{-0.17} p_{H_2O}^{-1} \exp\left(\frac{6435}{T}\right) \quad (51)$$

$$R_{act,oe} = 7.505 \times 10^{-10} p_{O_2}^{-0.43} p_{CO_2}^{-0.09} \exp\left(\frac{9289}{T}\right) \quad (52)$$

Altri autori [32] hanno proposto di considerare anche la resistenza dovuta al trasporto di materia

$$R_{conc} = \frac{RT}{nF} \left(\frac{T - 273.15}{T_{ref}}\right)^{2 \sum_k \nu_k} \ln\left(1 - \frac{j}{j_{L,k}}\right) \quad (53)$$

dove $j_{L,k}$ è la corrente limite associata alla diffusione del j -esimo componente.

Il terzo modello [33] è stato sviluppato per una cella con elettrolita a base di carbonati Li/K e prevede la presenza di una resistenza ohmica dovuta al contatto imperfetto tra i componenti della cella e il cui valore è costante

$$R_{ohm} = c_{ir} + D \exp\left(\frac{F}{T}\right) \quad (54)$$

in cui il parametro D è proporzionale alla frazione di elettrolita nella matrice. Si considerano anche delle perdite localizzate all'elettrodo a ossigeno, dovute alla resistenza al trasporto di materia, in base alle seguenti relazioni

$$R_{oe} = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \prod_i p_i^{-\beta_i} \quad (55)$$

$$R_{conc} = \frac{RT}{nF} \left[\ln\left(1 - \frac{j}{j_{L,H_2}}\right) + \frac{j}{j_{L,H_2}} + \ln\left(1 - \frac{j}{j_{L,CO_2}}\right) + \frac{j}{j_{L,CO_2}} \right] \quad (56)$$

Il quarto modello considera solo il trasporto di specie cariche, vale a dire elettroni e ioni, all'interno della cella [34] per il cui il potenziale della cella è dato da

$$E = \frac{E_{max} - \eta_f j_{max} r_1}{\frac{r_1}{r_2} (1 - \eta_f) + 1} \quad (57)$$

in cui E_{max} e j_{max} rappresentano la massima tensione e la massima densità di corrente, rispettivamente, in condizioni di temperatura costante, η_f è il fattore di utilizzo del combustibile, r_1 è la permeabilità dell'elettrolita agli ioni carbonato e r_2 è la conduttanza elettrica dell'elettrolita.

Il quinto e ultimo modello è stato ottenuto per celle a combustibile con un elettrolita a base di carbonati Li/K [35] ed è stato successivamente validato in diverse condizioni operative [36-38]. In questo modello si tiene conto delle perdite ohmiche e delle perdite per polarizzazione ai due elettrodi.

$$R_{ohm} = P_1 \exp\left(\frac{P_2}{T}\right) \quad (58)$$

$$R_{CO_2, H_2O} = \frac{P_3 T \exp\left(\frac{P_4}{T}\right)}{P \ln \left[1 - \left(\frac{1.5}{1 + \theta} \right) (y_{CO_2} + \theta y_{H_2O})^{-1} \right]} \quad (59)$$

$$R_{O_2, CO_2} = P_5 T \exp\left(\frac{P_6}{T}\right) P^{-0.25} y_{O_2}^{-0.75} y_{CO_2}^{0.5} \quad (60)$$

$$R_{H_2} = \frac{P_7 T \exp\left(\frac{P_8}{T}\right)}{P \ln(1 + y_{H_2})} \quad (61)$$

In [28] gli autori hanno confrontato i risultati ottenuti con i cinque modelli sopra descritti con nuovi dati sperimentali ottenuti per una cella con elettrolita costituito da una miscela eutettica di carbonati di Li/K (62/38 mol%) e hanno trovato che l'ultimo modello descrive bene il comportamento della cella in modalità di cella a combustibile. Tuttavia, affinché si potesse descrivere bene il comportamento della cella inversa (elettrolisi) è stato necessario aggiungere un termine che tenesse conto della sovratensione di concentrazione, ovvero delle limitazioni dovute al trasporto di materia secondo le seguenti relazioni [39]

$$\eta_{conc, fe} = -\frac{RT}{nF\alpha_{e^-}} \ln \left[\left(1 - \frac{j}{j_{L,H_2}}\right)^{\alpha_{H_2}} \left(1 - \frac{j}{j_{L,H_2O}}\right)^{\alpha_{H_2O}} \left(\frac{j}{j_{L,CO_2}}\right)^{\alpha_{CO_2}} \right] \quad (62)$$

$$\eta_{conc, fe} = -\frac{RT}{nF\alpha_{e^-}} \ln \left[\left(1 - \frac{j}{j_{L,O_2}}\right)^{\alpha_{O_2}} \left(1 - \frac{j}{j_{L,CO_2}}\right)^{\alpha_{CO_2}} \right] \quad (63)$$

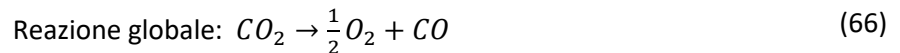
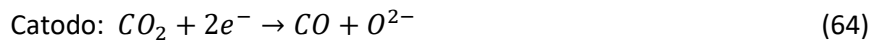
Dalla rassegna riportata appare evidente che i modelli 0D hanno un costo computazionale molto basso e possono essere utili per identificare le resistenze di maggior peso di un processo elettrochimico. D'altra parte, i parametri che compaiono nel modello sono per lo più empirici e la validità dei valori ottenuti dalla correlazione di dati sperimentali non può essere estesa con certezza condizioni operative e geometrie diverse rispetto a quelle per le quali sono state valutate. Da queste osservazioni discende l'interesse verso lo sviluppo di modelli 1D o 2D.

4.2 Modelli 1D

Rispetto ai modelli più semplici, i modelli 1D tengono conto dei gradienti di concentrazione, potenziale e densità di corrente lungo lo spessore di elettrodi ed elettrolita.

4.2.1 Modelli 1D presenti in letteratura

Ni [40] utilizza un modello 1D per descrivere il comportamento di una cella a ossidi solidi per l'elettrolisi della CO₂. In questo caso, lo schema di reazioni elettrochimiche è



Una rappresentazione schematica della cella studiata è riportata in Figura 2. La CO₂ viene alimentata al catodo poroso e trasportata attraverso l'elettrodo verso l'interfaccia catodo-elettrolita, dove viene ridotta secondo la reazione catodica (Eq.(62)). La CO prodotta diffonde attraverso il catodo e viene raccolta, insieme alla CO₂ non reagita all'uscita del canale del gas catodico, mentre gli ioni O²⁻ diffondono attraverso l'elettrolita denso e reagiscono, all'interfaccia elettrolita-anodo, secondo la reazione (65). Gli elettroni generati all'anodo vengono trasportati al catodo attraverso il circuito esterno, mentre l'O₂ prodotto viene raccolto all'uscita del canale del gas anodico.

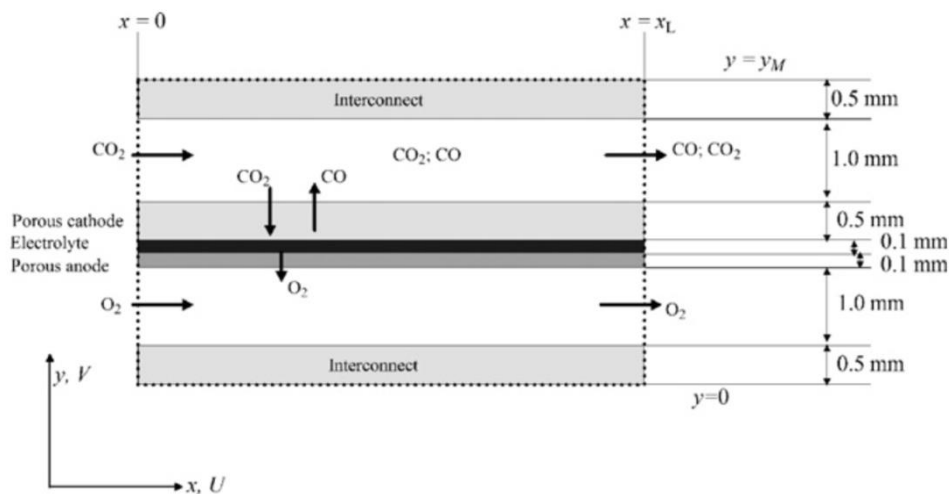


Figura 2. Schema della cella di elettrolisi della CO₂ descritta da Ni. Riprodotto da [40].

Il potenziale da applicare per il funzionamento della cella è

$$E = E_{Nernst} + \eta_{conc,c} + \eta_{conc,a} + \eta_{att,c} + \eta_{att,a} + \eta_{ohm} \quad (67)$$

dove le sovratensioni, η , considerate sono quelle di concentrazione (*conc*), attivazione (*att*) e ohmiche (*ohm*). I pedici *c* e *a* si riferiscono, rispettivamente, a catodo e anodo.

Il potenziale di Nernst è stato definito in base alle pressioni parziali dei reagenti all'interfaccia elettrodo/gas, di conseguenza le sovratensioni di concentrazione devono tener conto esclusivamente dei gradienti di concentrazione all'interno degli elettrodi porosi. All'interno del catodo è stato considerato il trasporto per diffusione e i coefficienti di diffusioni effettivi sono stati valutati tenendo conto di diffusività molecolare, diffusività di Knudsen e tortuosità e porosità dell'elettrodo

$$\eta_{conc,c} = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{1 + \frac{RTJd_c}{2FD_{CO_2}^{eff}P_{CO}^0}}{1 - \frac{RTJd_c}{2FD_{CO_2}^{eff}P_{CO_2}^0}} \right] \quad (68)$$

dove $D_{CO_2}^{eff}$ è il coefficiente di diffusione effettivo della CO_2 , P_i^0 è la pressione parziale dell'*i*-esimo componente all'interfaccia elettrodo-gas, J è la densità di corrente e d_c è lo spessore del catodo.

All'anodo, l'unica specie presente è l'ossigeno, e il suo trasporto è stato quindi descritto mediante la legge di Darcy per il moto in mezzi porosi, dando luogo alla seguente espressione per la sovratensione di concentrazione

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\sqrt{(JRT\mu d_a/2FB_g) + (P_{O_2}^0)^2}}{P_{O_2}^0} \right) \quad (69)$$

dove d_a è lo spessore dell'anodo, μ è la viscosità del gas e B_g è la permeabilità dell'anodo.

Le sovratensioni ohmica e di attivazione sono state invece valutate tramite la legge di Ohm e l'equazione di Bulter-Volmer, rispettivamente. Lo stesso autore commenta l'utilizzo dell'equazione di Butler-Volmer come una descrizione più complessa di quanto strettamente necessario, in quanto nel campo di tensioni applicate studiato, la sovratensione di attivazione dipende linearmente dalla densità di corrente.

Lo stesso autore ha poi sviluppato un modello 2D per lo stesso sistema, come verrà descritto nei paragrafi successivi.

Lay-Grindler et al. [41]. hanno invece sviluppato modelli 1D per descrivere, separatamente, i processi elettrochimici in corrispondenza di anodo e catodo di una cella di elettrolisi dell'acqua a ossidi solidi. La cella descritta è formata da un anodo di stronzio di lantanio manganite/zirconia stabilizzata con ittrio (LSM-YSZ), un elettrolita denso in YSZ e un catodo in nichel/YSZ (Ni-YSZ). L'YSZ funge da conduttore ionico in entrambe gli elettrodi, mentre l'LSM e il Ni sono conduttori elettronici. In Figura 3 è rappresentato lo schema della sezione considerata nello sviluppo del modello, con particolare riferimento all'anodo. Ciascun elettrodo è costituito da un collettore di corrente (CC) e da uno strato funzionale (FL).

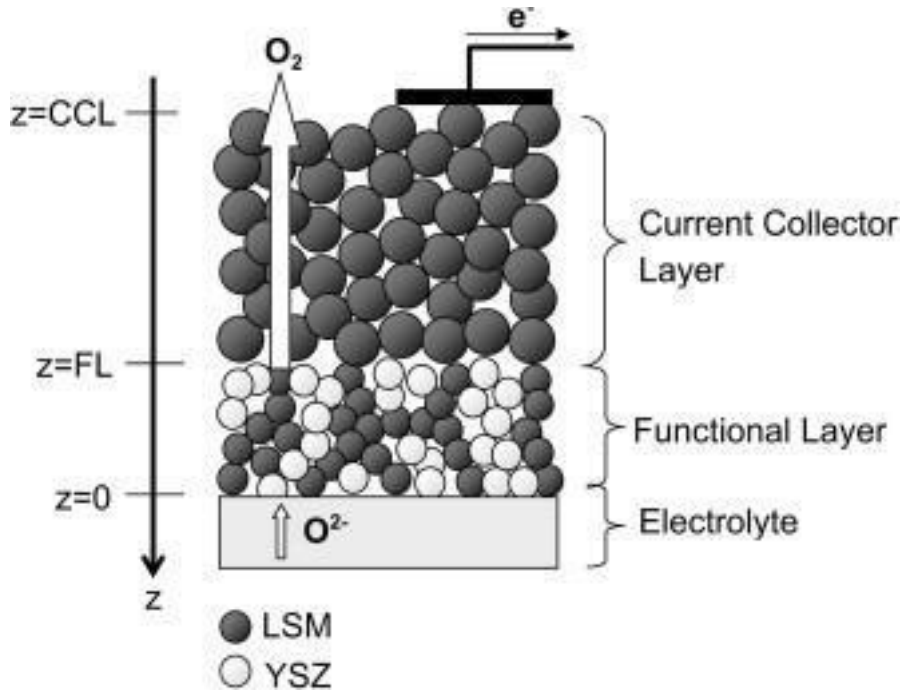
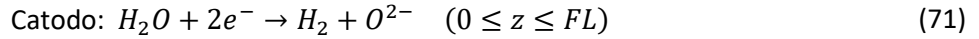
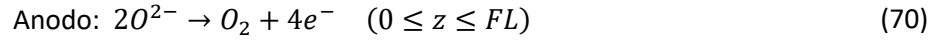


Figura 3. Schema del dominio descritto nel modello. Riprodotto da [41].

Le semi-reazioni (70) e (71) avvengono nel dominio incluso tra $z=0$ e $z=FL$, secondo il sistema di coordinate riportato in figura.



I potenziali locali e le densità di corrente vengono considerati positivi all'anodo e negativi al catodo. Il potenziale all'elettrodo è definito dalla differenza tra i potenziali della fase a conduzione elettronica e ionica

$$E(z) = \varphi_{el}(z) - \varphi_{io}(z) \quad (0 \leq z \leq FL) \quad (72)$$

mentre la sovratensione è data dalla differenza tra il potenziale dell'elettrodo e il potenziale a circuito aperto.

Il modello sviluppato tiene conto del trasporto di materia e di carica all'interno del collettore di corrente e dello strato funzionale. In entrambe i domini, il trasporto di materia è stato descritto attraverso il dusty gas model (DGM), che tiene conto sia della diffusione molecolare che di quella di Knudsen.

$$\frac{dy_i}{dz} = \frac{RT}{P_{tot}} \left(\sum_j \left(\frac{y_i N_j - y_j N_i}{D_{i,j}^{eff}} \right) - \frac{N_i}{D_{k,i}^{eff}} \right) \quad (73)$$

dove N_i e y_i sono, rispettivamente, il flusso molare e la frazione molare dell' i -esimo componente e $D_{i,j}^{eff}$ e $D_{k,i}^{eff}$ sono le diffusività molecolari binarie e le diffusività di Knudsen.

Il trasporto di elettroni nel collettore di corrente e nel "functional layer" segue la legge di Ohm

$$i_{el}(z) = -\sigma_{el}^{eff} \times \frac{d\varphi_{el}}{dz} \quad (0 \leq z \leq CCL) \quad (74)$$

con una conducibilità effettiva del conduttore elettronico che dipende dalla sua conducibilità intrinseca, dalla sua frazione volumetrica, ϵ , e dalla tortuosità, τ . Naturalmente questi ultimi due parametri assumono valori diversi nel CC e nell'FL.

All'interno dell'FL si deve tener conto anche del trasporto degli ioni, che segue anch'esso la legge di Ohm

$$i_{io} = -\sigma_{io}^{eff} \times \frac{d\varphi_{io}}{dz} \quad (0 \leq z \leq FL) \quad (75)$$

con

$$\sigma_{io}^{eff} = \frac{\varepsilon_{io}^{FL}}{\tau_{io}^{FL}} \sigma_{io} \quad (76)$$

Nella valutazione della conducibilità intrinseca dalla fase ionica si è tenuto conto della sua dipendenza dalla temperatura con una legge tipo Arrhenius.

Nell'FL si deve inoltre considerare l'effetto delle reazioni elettrochimiche sul trasporto di gas, ioni ed elettroni. La relazione tra densità di corrente ionica e la densità di corrente per unità di volume è data da

$$\nabla \cdot (i_{io}) = j \quad (77)$$

e, dalla condizione di elettroneutralità, si ha

$$\nabla i_{io}(z) = \nabla i_{el}(z) \quad (78)$$

Le specie gassose vengono prodotte o consumate all'interno dell'FL come conseguenza delle reazioni elettrochimiche, pertanto all'anodo e al catodo vanno risolti, rispettivamente, i seguenti bilanci di materia

$$dN_{O_2}(z) = \frac{j(z)}{4F} \times dz \quad (0 \leq z \leq FL) \quad (79)$$

$$dN_{H_2O}(z) = -dN_{H_2}(z) = \frac{j(z)}{2F} \times dz \quad (0 \leq z \leq FL) \quad (80)$$

La densità di corrente per unità di volume è legata alla cinetica della reazione elettrochimica, che è stata descritta attraverso la relazione di Butler-Volmer, ipotizzando, come sottolineato dagli stessi autori, che il meccanismo cineticamente controllante sia il trasferimento di una singola carica.

4.3 Modelli 2D

4.3.1 Modelli 2D presenti in letteratura

Il modello 1D presentato da Ni [40] e descritto nella sezione 4.2.1 è stato esteso nello stesso lavoro e in [42] per considerare i gradienti delle principali grandezze lungo i canali del gas. La differenza tra i due lavori risiede nel fatto che il primo è riferito all'elettrolisi della CO₂ e il secondo all'elettrolisi dell'acqua. Le principali equazioni risolte sono dunque quelle di continuità, bilanci di materia e bilanci di energia. Nei bilanci di materia vengono considerati i flussi per convezione e diffusione nelle due direzioni, nonché le velocità di consumo o generazione delle specie che partecipano alla reazione elettrochimica. I flussi diffusivi sono stati valutati considerando le diffusività molecolari e di Knudsen. Nel bilancio di energia si è invece tenuto conto del trasporto per convezione e conduzione e del calore generato sia per effetto della reazione sia per effetto Joule a seguito del passaggio di corrente. Ovviamente la velocità di reazione è legata alla densità di corrente locale. Il modello è stato risolto mediante una procedura iterativa in cui, per un dato potenziale di cella, la densità di corrente viene valutata sulla base dei valori di composizione e temperatura del gas.

Il modello soffre di alcuni limiti, tra cui il fatto di non descrivere il trasporto di carica o di energia all'interno dell'elettrolita e il di confondere le condizioni al contorno derivanti dalla reazione elettrochimica superficiale, all'interfaccia con elettrodo ed elettrolita, con un termine sorgente.

Heidebrecht e Sundmacher hanno invece descritto attraverso un modello 2D il comportamento di una cella a combustibile a carbonati fusi con reforming del metano [43]. Lo schema operativo della cella è mostrato in Figura 4. All'anodo viene alimentata una corrente gassosa costituita da metano e vapore, i quali, grazie alla presenza di un catalizzatore, reagiscono secondo le reazioni di steam reforming e water gas shift,



Gli equilibri di queste reazioni vengono spinti verso i prodotti tramite la rimozione continua dell'idrogeno e del CO, che vengono ossidati ad acqua e CO₂, rispettivamente, secondo le seguenti reazioni elettrochimiche



La corrente gassosa uscente dal canale del gas anodico viene inviata a una camera di combustione alla quale si invia una corrente di aria per completare l'ossidazione di idrogeno e CO. Il gas prodotto dalla combustione, essendo ancora ricco in ossigeno, viene inviato al catodo, dove avviene la reazione



Gli ioni carbonato vengono trasportati dal catodo all'anodo attraverso l'elettrolita.

Il modello è stato sviluppato con le seguenti ipotesi

4. I gas catodico e anodico sono in controcorrente;
5. Non ci sono gradienti di concentrazione, velocità o temperatura in direzione perpendicolare a quella principale del flusso di gas. Queste grandezze presentano però delle discontinuità tra una fase e l'altra (per esempio, tra canale del gas ed elettrodo). Il modello è pertanto unidimensionale per quanto riguarda la singola fase, ma bidimensionale se si considera l'intera cella.
6. Per quanto riguarda il bilancio di energia, le fasi solide (elettrodi, matrice elettrolitica, piatti bipolari) sono considerate come un'unica fase.

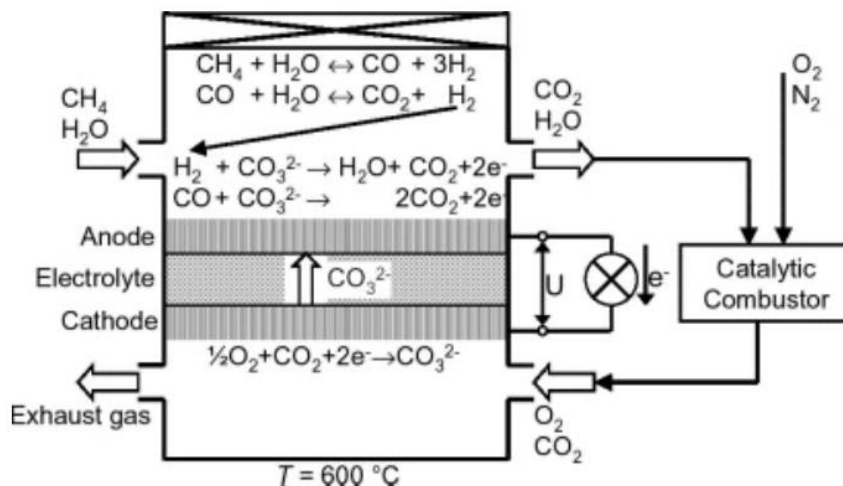


Figura 4. Schema operativo della cella descritta da Heidebrecht e Sundmacher. Riprodotto da [43].

I bilanci di materia nei canali del gas sono stati scritti considerando il trasporto per convezione, il trasferimento di specie tra gas ed elettrodo e il contributo delle reazioni in fase gassosa

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(uc_i) + \frac{n_i}{h} + \sum_{j=ref} v_{i,j}r_j \quad (86)$$

dove il secondo termine a destra dell'uguale è il contributo legato al trasferimento di materia tra gas ed elettrodo, espresso come il rapporto tra il flusso molare dell' i -esimo componente tra gas ed elettrodo, n_i , e lo spessore del canale del gas, h .

Il bilancio di energia nel canale del gas tiene conto del trasporto per convezione, dello scambio di calore con il solido dello scambio di calore associato al trasporto di materia tra gas ed elettrodo, e del calore delle reazioni chimiche e assume la forma

$$c_p c_{tot} \frac{\partial T}{\partial t} = -c_p u c_{tot} \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_i c_{p,i} \frac{n_i}{h} (T_s - T) + \sum_{j=ref} (-\Delta_R h_j) r_j + \frac{q}{h} \quad (87)$$

dove c_p indica il calore specifico medio della miscela, mentre con $c_{p,i}$ si indica il calore specifico dell' i -esimo componente

Il bilancio di energia per la fase solida, rappresentata dall'insieme di catodo, anodo ed elettrolita, tiene invece conto del trasporto per convezione e conduzione, del calore scambiato con i gas, anodico e catodico, e del calore associato ai processi elettrochimici di reazione e perdite ohmiche.

La ricerca bibliografica ha evidenziato la mancanza di adeguati modelli 1D e 2D per la descrizione di celle elettrochimiche a carbonati fusi, in particolare nel caso di celle operanti in modalità di elettrolisi.

5 Attività di modellizzazione

5.1 Elettrolisi ad alta temperatura

In questa sede sono stati sviluppati modelli 0D e 1D per l'elettrolisi ad alta temperatura, con l'obiettivo di descrivere i dati sperimentali riportati da Pérez-Trujillo et al. [28]. La cella testata ha un'area interfacciale elettrodo-elettrolita di 80 cm². Il catodo (elettrodo a idrogeno) è costituito da una lega di Ni, mentre l'anodo (elettrodo a ossigeno) è costituito da NiO litiato. L'elettrolita utilizzato è una miscela eutettica di Li₂CO₃/K₂CO₃ al 62/38% molare. Una matrice porosa al 51% di LiAlO₂ è utilizzata per contenere l'elettrolita e dare supporto alla cella. I collettori di corrente utilizzati su ciascun elettrodo sono realizzati in acciaio inossidabile SS316. Le prove analizzate sono state condotte con portate di gas anodico e catodico uguali fra di loro e pari a 330 mL/min. Il gas catodico era costituito da una miscela equimolare di CO₂/H₂O/H₂/N₂, mentre il gas anodico era costituito da una miscela CO₂/O₂/N₂ in rapporto molare 25/25/50.

5.1.1 Modello 0D

La prima parte dell'attività di modellizzazione ha riguardato lo sviluppo di un modello 0D basato su considerazioni teoriche, che permette di identificare il peso relativo dei diversi contributi alla sovratensione al variare della densità di corrente per i cinque valori di temperatura ai quali sono state effettuate le prove sperimentali. In particolare, sono state considerate le sovratensioni ohmiche e di attivazione

$$\eta(T, i) = E_{app} - E_{Nernst}(T, i) = \eta_{ohm}(T, i) + \eta_{att}(T, i) \quad (88)$$

Il primo passo è stato quindi quello di valutare il potenziale di Nernst, dipendente dalla temperatura e dalla composizione dei gas alimentati agli elettrodi.

$$E_{Nernst}(T, i) = E_0(T) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2,cat} \cdot p_{O_2,an}^{1/2} \cdot p_{CO_2,an}}{p_{H_2O,cat} \cdot p_{CO_2,cat}} \right) \quad (89)$$

I valori di $E_0(T)$ sono stati valutati come

$$E_0(T) = -\frac{\Delta G_r^0(T)}{2F} \quad (90)$$

dove per $\Delta G_r^0(T)$ è stata utilizzata l'espressione proposta in [44]

$$\Delta G_r^0(T) = 244800 - 49.18 \cdot T - 2.72 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \text{ J/mol} \quad (91)$$

con T in K .

Per quanto riguarda le composizioni dei gas, esse sono state valutate tenendo conto delle composizioni dell'alimentazione, dell'effetto della reazione di elettrolisi dell'acqua, legata alla densità di corrente, e dell'effetto delle reazioni di water-gas shift e metanazione nel canale del gas catodico. Queste ultime sono state considerate sempre in condizioni di equilibrio chimico, visti i livelli di temperatura e la presenza di un elettrodo in Ni, materiale in grado di catalizzare entrambe le reazioni. Più nel dettaglio, si è inizialmente tenuto conto dell'effetto della reazione elettrochimica, valutando, per ogni valore di densità di corrente, le portate di gas di ciascuno componente prodotte o consumate al catodo e all'anodo mediante la legge di Faraday.

La portata di idrogeno prodotta al catodo è stata valutata come

$$F_{H_2,pr}^{cat} = \frac{i \cdot S}{2 \cdot F} \quad (92)$$

dove S è la superficie attiva dell'elettrodo. Le corrispondenti portate di acqua e anidride carbonica consumate sono state ottenute considerando la stechiometria della reazione

$$F_{H_2,pr}^{cat} = F_{H_2O,cons}^{cat} = F_{CO_2,cons}^{cat} \quad (93)$$

Analogamente, all'anodo si ha

$$F_{CO_2,pr}^{an} = F_{H_2,pr}^{cat} \quad (94)$$

$$F_{O_2,pr}^{an} = \frac{1}{2} \cdot F_{H_2,pr}^{cat} \quad (95)$$

Le composizioni risultanti a valle della reazione elettrochimica al catodo sono state considerate come quelle di alimentazione ai processi di metanazione e shift per poter valutare le frazioni molari da utilizzare nella valutazione del potenziale di Nernst.

La sovratensione ohmica è stata messa in relazione alla densità di corrente tramite la legge di Ohm

$$\eta_{ohm}(T, i) = r(T) \cdot i \quad (96)$$

dove con $r(T)$ si indica la resistenza ohmica, considerata dipendente dalla temperatura come l'inverso della conducibilità dell'elettrolita. Si è infatti considerato

$$r(T) = \frac{l}{\sigma(T)} \quad (97)$$

dove $\sigma(T)$ è la conducibilità dell'elettrolita valutata mediante la correlazione proposta in [45]

$$\sigma = -3.2403 + 5.2415 \times 10^{-3}T - 0.2289 \times 10^{-6}T^2 \quad (98)$$

con T in K e σ in S/cm . L'andamento della conducibilità con la temperatura è mostrato in Figura 5.

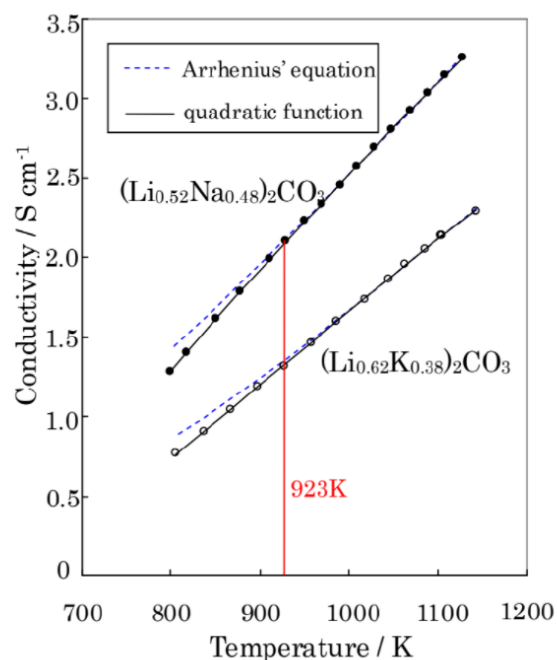


Figura 5. Andamento con la temperatura delle conducibilità di miscele di carbonati di Li/Na e Li/K. Confronto tra dati sperimentali (punti), correlazione tipo Arrhenius (curva tratteggiata) e correlazione quadratica (curva continua) [45].

Per quanto riguarda la sovratensione di attivazione, questa è stata ricavata a partire dall'equazione di Butler-Volmer (Eq.(35)), in cui la costante di trasferimento α è stata posta pari a 0.5, da cui risulta

$$i = 2i_0 \sinh\left(\frac{F\eta_{att}}{RT}\right) \quad (99)$$

e quindi

$$\eta_{att} = \frac{RT}{F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_0(T)}\right) \quad (100)$$

La sovratensione totale è quindi data da

$$\eta = r(T) \cdot i + \frac{RT}{F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_0(T)}\right) \quad (101)$$

In Tabella 2 sono riportati i valori dei parametri ottimali ottenuti dal fitting dei dati sperimentali. La dipendenza dalla temperatura di $r(T)$ è quella descritta dall'Eq.(96) con $l=2.46$ mentre i valori di i_0 sono stati ottenuti separatamente per ogni valore di temperatura.

Tabella 2. Valori dei parametri r e i_0 ottenuti dalla correlazione dei dati sperimentali tensione-corrente

T [K]	r [$\Omega \cdot cm^2$]	i_0 [mA/cm^2]
843	2.25	7.81
863	2.06	12.82
883	1.89	14.70
903	1.75	22.73
923	1.63	41.67

La corrente di scambio è stata correlata con la temperatura mediante l'espressione

$$i_0 = \frac{1}{7.786 - 1.63 \times 10^{-2}T + 8.532 \times 10^{-6}T^2} \quad (102)$$

con T in K. In Figura 6 è riportato un confronto tra le sovratensioni sperimentali e quelle calcolate dall'Eq.(101) con i valori di r riportati in Tabella 2 e i valori di i_0 ottenuti dall'Eq.(102). E' da notare che i dati sperimentali non sono di sovratensione, ma di potenziale applicato. Il fatto che i dati sperimentali a circuito aperto ($i=0$) partano dallo stesso valore di sovratensione dei dati calcolati è una conferma della correttezza della valutazione del potenziale di Nernst. L'ottimo accordo tra il modello e i dati sperimentali in tutto l'intervallo di temperature e di potenziali studiato conferma che, per i bassi valori di sovratensione ai quali è stata condotta la campagna sperimentali, le sovratensioni di concentrazione sono trascurabili, come inizialmente ipotizzato.

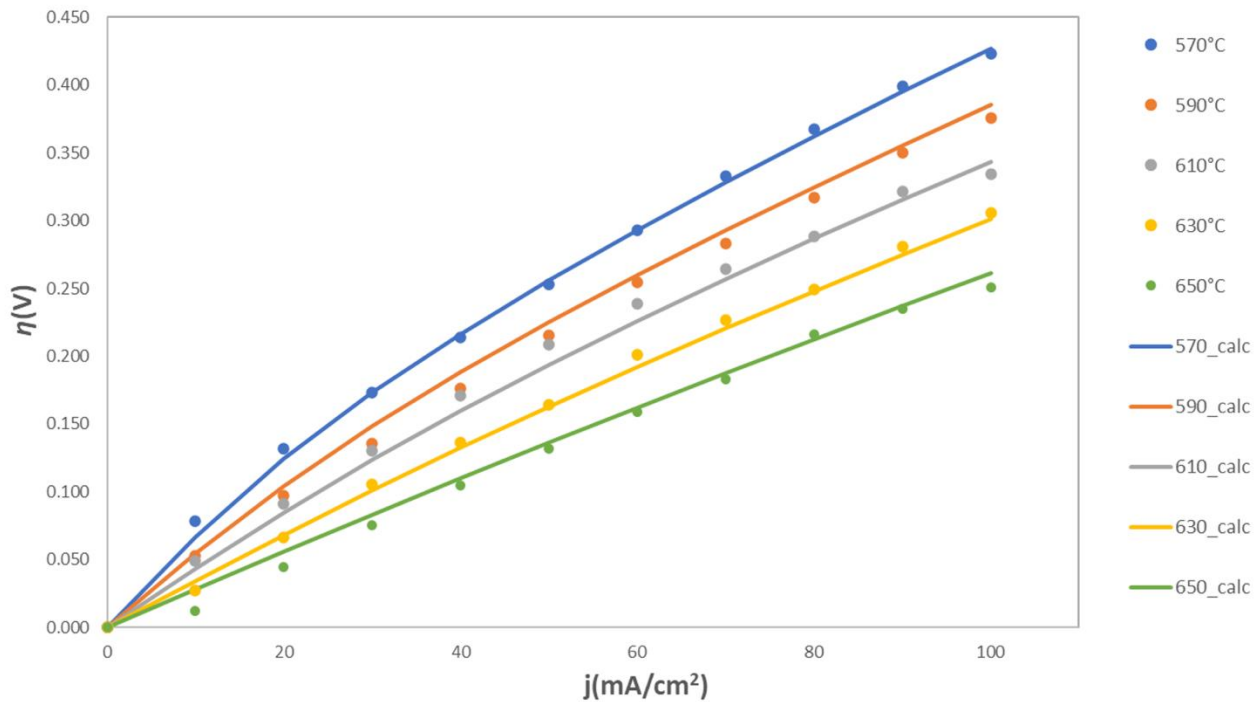


Figura 6. Confronto tra sovratensioni sperimentali e calcolate mediante l'Eq.(103). Le curve sono relative alle temperature di 843 K (azzurra), 863 K (gialla), 883 K (grigia), 903 K (arancione) e 923 K (blu).

5.1.2 Modello 1D

Per descrivere più accuratamente la dipendenza delle sovratensioni dalle condizioni operative, è stato sviluppato un modello 1D utilizzando il software di simulazione agli elementi finiti COMSOL Multiphysics. In Figura 7 è mostrata schematicamente la geometria della cella considerata.

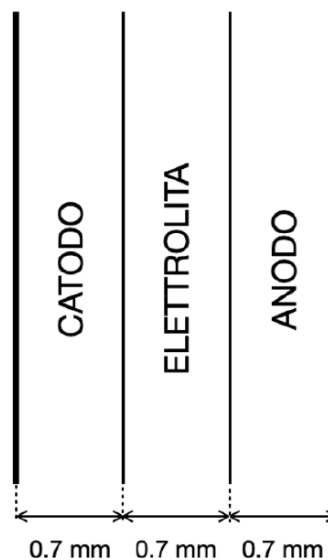


Figura 7. Schema della cella descritto con il modello 1D

Il modello è stato sviluppato sotto le seguenti ipotesi semplificative:

1. il comportamento della miscela gassosa è ideale;
2. la temperatura della cella è uniforme;
3. la distribuzione dei siti attivi per la reazione elettrochimica (interfaccia solido/gas/elettrolita) è uniformemente distribuita all'interno degli elettrodi;
4. le miscele gassose agli elettrodi hanno composizione costante e pari a quella in uscita;

All'interno degli elettrodi la conservazione della carica è espressa dalla

$$\nabla \cdot i_s = -i_{v,TOT} \quad (103)$$

dove i_s è la densità di corrente e $i_{v,TOT}$ rappresenta la generazione degli elettroni per effetto delle reazioni elettrochimiche, espressa dalla relazione di Butler-Volmer

$$i = i_{0,ref} (\exp(\alpha_a n F \eta_{ref}) g_a - \exp(-\alpha_c n F \eta_{ref}) g_c) \quad (104)$$

con $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$, mentre le funzioni che tengono conto della deviazione della composizione rispetto a quella di riferimento sono date da

$$g_m = \prod_{i=1}^{n_c} \left(\frac{p_i}{p_{i,ref}} \right)^{\nu_i} \quad (105)$$

dove il pedice m viene usato per indicare genericamente un elettrodo e ν_i indica il coefficiente stechiometrico dell' i -esimo componente in ciascuna semi-reazione. I valori di corrente di scambio di riferimento $i_{0,ref}$ presenti in letteratura sono molto variabili, in quanto sono sensibili al materiale con cui sono realizzati gli elettrodi e delle loro caratteristiche strutturali [46] e sono stati ottenuti dalla correlazione dei dati sperimentali.

Il trasporto degli elettroni può essere descritto tramite la legge di Ohm

$$i_s = -\sigma_{s,eff} \nabla \phi_s \quad (106)$$

dove $\sigma_{s,eff}$ è la conducibilità elettronica effettiva del solido e ϕ_s è il suo potenziale elettrico. Le conducibilità effettive di catodo e anodo sono state poste, rispettivamente, pari a $10^5 S/m$ e $10^3 S/m$ in base a quanto riportato in precedenti lavori su celle realizzate con materiali analoghi a quelli utilizzati nella campagna sperimentale considerata qui [47].

Le condizioni al contorno sono

$$-i_s \cdot n = 0 \quad (107)$$

in corrispondenza del punto di contatto tra elettrodo ed elettrolita.

Agli altri estremi degli elettrodi, si impongono valori di potenziale la cui differenza è pari al potenziale applicato, pertanto si ha

$$\phi_{catodo} = 0 \quad (108)$$

$$\phi_{anodo} = E_{app} \quad (109)$$

Analogamente, nella fase elettrolitica, si ha

$$i_l = -\sigma_{l,eff} \nabla \phi_l \quad (110)$$

e

$$\nabla i_l = -i_{v,tot} \quad (111)$$

dovendo essere rispettata la condizione

$$\nabla \cdot i_s + \nabla \cdot i_l = 0 \quad (112)$$

con le condizioni al contorno a entrambe gli estremi del dominio della matrice elettrolitica

$$-i_l \cdot n = 0 \quad (113)$$

E' da notare che l'elettrolita liquido è presente sia all'interno della matrice elettrolitica vera e propria, sia all'interno degli elettrodi, pertanto la conducibilità ionica effettiva, $\sigma_{l,eff}$, assume valori diversi a seconda che venga valutata al catodo, all'anodo o nella matrice elettrolitica. In Tabella 3 sono riportati i valori delle conducibilità ioniche effettive nelle tre zone della cella, riportati da Hu [47] e utilizzati in questa sede.

Tabella 3. Conducibilità ioniche effettive all'interno di catodo, anodo ed elettrolita [47]

T [K]	$\sigma_{l,eff}^{catodo}$ [S/m]	$\sigma_{l,eff}^{anodo}$ [S/m]	$\sigma_{l,eff}^{matrice}$ [S/m]
843	3.61	1.52	3.96
863	3.95	1.63	4.35
883	4.29	1.74	4.75
903	4.65	1.86	5.13
923	5.02	1.98	5.53

Per quanto riguarda le correnti di scambio di riferimento, in letteratura è riportato che per le celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), la resistenza della reazione catodica è molto maggiore rispetto a quella della reazione anodica $i_{ref,cat}^0 \ll i_{ref,an}^0$ [48-50]. Questo suggerisce che la cella di elettrolisi (MCEC), quindi la cella a polarità invertita rispetto alla MCFC, sia caratterizzata da una resistenza al catodo molto minore rispetto a quella all'anodo $i_{ref,cat}^0 \gg i_{ref,an}^0$. Sono quindi stati eseguiti due fitting: nel primo è stata valutata la corrente di scambio all'anodo considerando la sovratensione catodica trascurabile, ovvero $i_{ref,cat}^0 \rightarrow \infty$; nel secondo sono invece state lasciate libere di variare entrambe le correnti di scambio.

I risultati del fitting sono riportati in Tabella 4 e in Figura 8. Il potenziale a circuito aperto è stato valutato a priori, e fornito come dato di input, considerando le composizioni dei gas alimentati ai due elettrodi e l'effetto delle reazioni di metanazione e water-gas shift al catodo; tuttavia, è evidente che esiste una deviazione notevole tra il potenziale a circuito aperto calcolato e quello osservato sperimentalmente. Questa differenza può essere dovuta a imprecisioni nei valori delle costanti di equilibrio delle reazioni chimiche ed elettrochimica, nonché alla presenza di impurezze nel gas. Per ottenere un miglior accordo tra i dati, il potenziale a circuito aperto è stato corretto, utilizzando il valore ottenuto nelle prove sperimentali. Tutti gli altri parametri sono rimasti invariati. Il nuovo confronto è riportato in Figura 9.

Tabella 4. Corrente di scambio anodica al variare della temperatura ottenuta dal fitting dei dati sperimentali con $i_{ref,cat}^0 \rightarrow \infty$

T [K]	$i_{ref,an}^0$ [A/m ²]
843	0.062
863	0.080
883	0.092
903	0.123
923	0.162

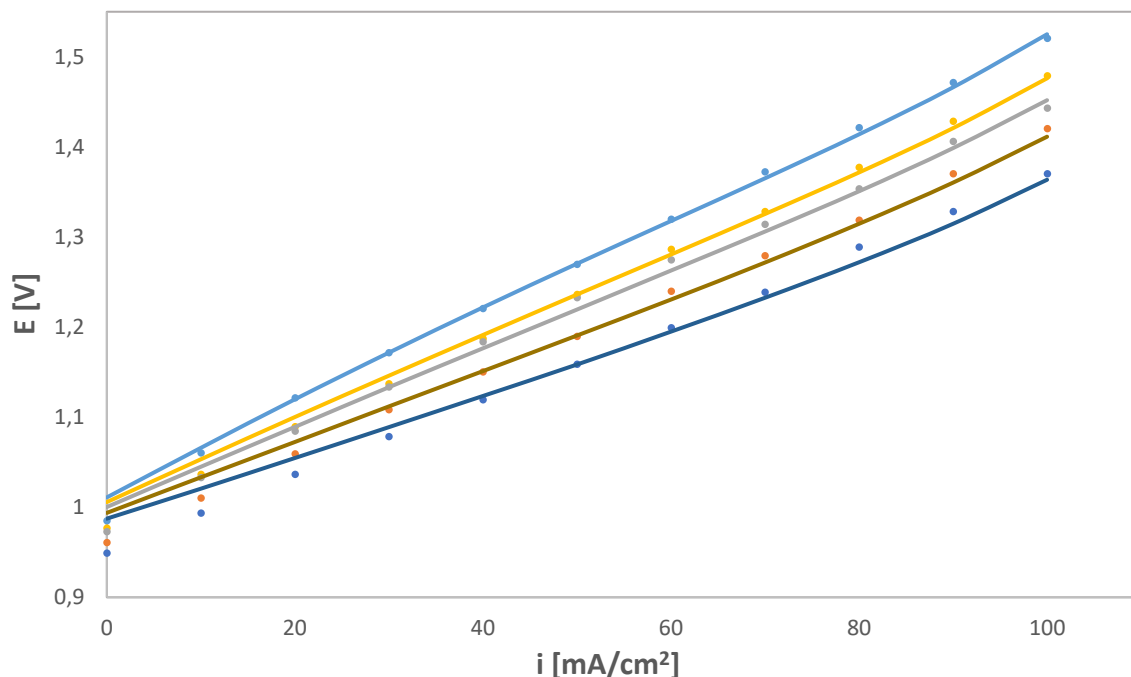


Figura 8. Confronto tra dati sperimentali (punti) e dati calcolati (curve) con il modello 1D con $i_{ref,cat}^0 \rightarrow \infty$ e valori di $i_{ref,an}^0$ riportati in Tabella 4 e con potenziali a circuito aperto calcolati in base alle relazioni di equilibrio. Le curve sono relative alle temperature di 843 K (azzurra), 863 K (gialla), 883 K (grigia), 903 K (arancione) e 923 K (blu).

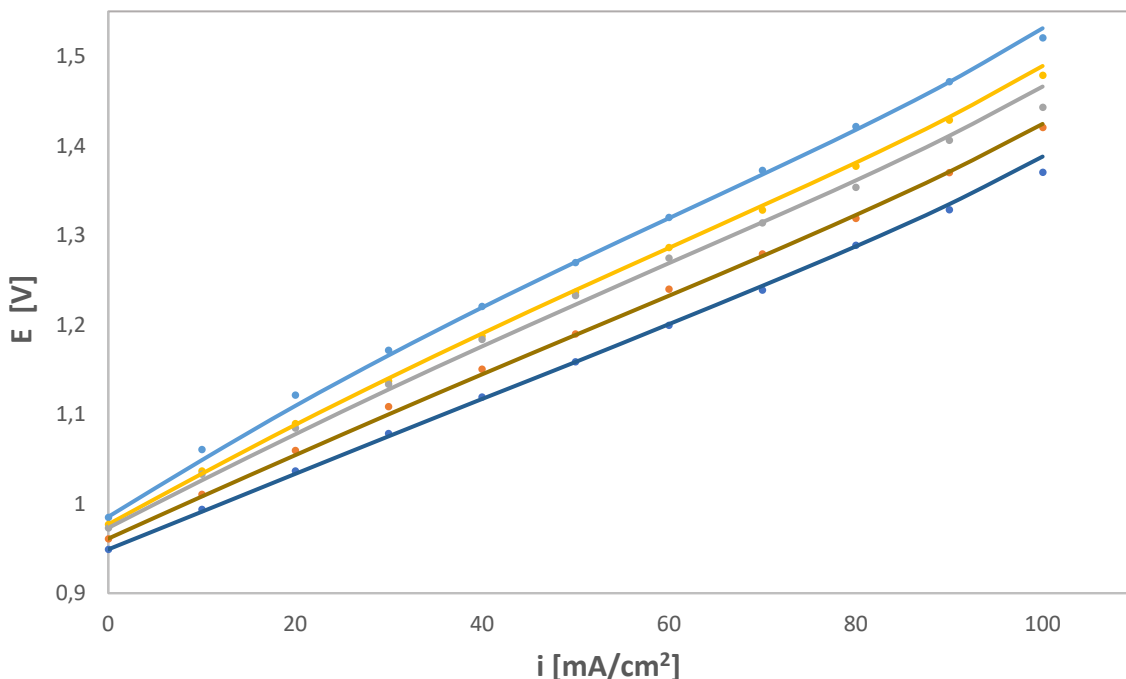


Figura 9. Confronto tra dati sperimentali (punti) e dati calcolati (curve) con il modello 1D con $i_{ref,cat}^0 \rightarrow \infty$ e valori di $i_{ref,an}^0$ riportati in Tabella 4 e potenziale a circuito aperto corretto. Le curve sono relative alle temperature di 843 K (azzurra), 863 K (gialla), 883 K (grigia), 903 K (arancione) e 923 K (blu).

In Tabella 5 e in Figura 10 sono riportati i risultati del fitting eseguito facendo variare le correnti di scambio all'anodo e al catodo

Tabella 5. Correnti di scambio anodica e catodica al variare della temperatura ottenuti dal fitting dei dati sperimentali

T [K]	$i_{ref,an}^0$ [A/m^2]	$i_{ref,cat}^0$ [A/m^2]
843	0.114	2.50
863	0.136	3.00
883	0.156	3.45
903	0.205	4.55
923	0.259	5.70

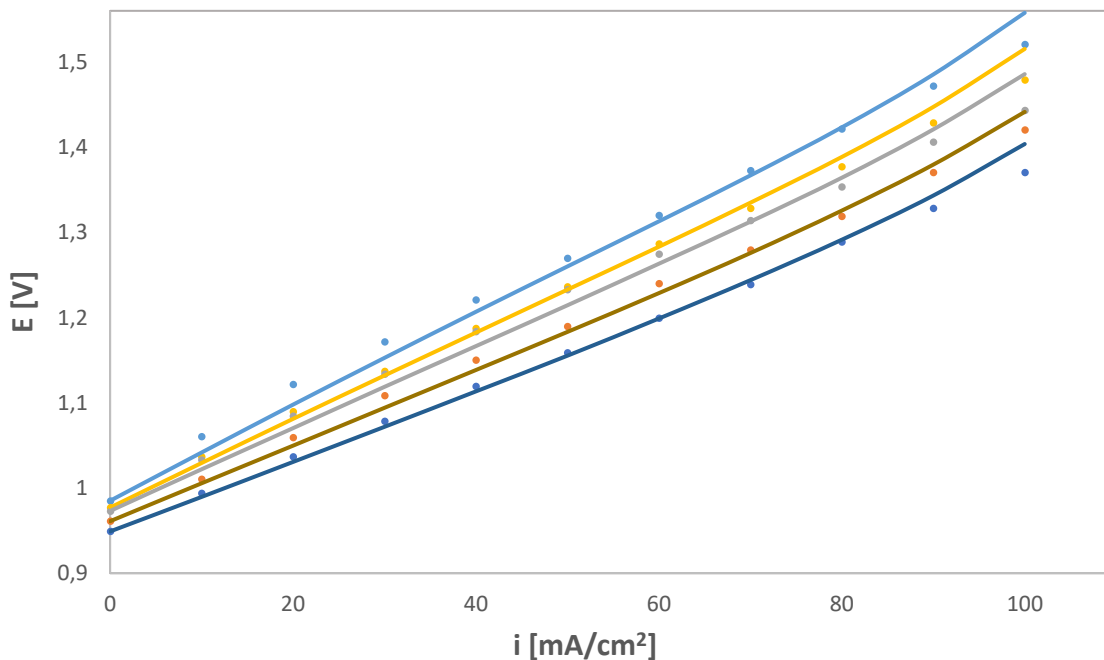


Figura 10. Confronto tra dati sperimentali (punti) e dati calcolati (curve) con il modello 1D con i valori di $i_{ref,an}^0$ e $i_{ref,cat}^0$ riportati in Tabella 5 e potenziali a circuito aperto corretti. Le curve sono relative alle temperature di 843 K (azzurra), 863 K (gialla), 883 K (grigia), 903 K (arancione) e 923 K (blu).

Dal confronto dei risultati ottenuti con le due procedure di fitting è evidente l'accuratezza dell'ipotesi di reazione anodica controllante. Inoltre, il modello 1D conferma il risultato ottenuto dal modello 0D circa la possibilità di trascurare la sovratensione di concentrazione nell'intervallo di temperatura e potenziali applicati studiati in questo contesto.

5.2 Elettrolisi a media temperatura

La seconda parte del lavoro ha riguardato l'analisi di dati di dell'elettrolisi a media temperatura (500-600°C) ottenuti presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia. Per poter abbassare la temperatura operativa è necessario lavorare con una miscela a carbonati fusi che abbia una temperatura di fusione più bassa rispetto a quella della miscela Li_2CO_3/K_2CO_3 . I dati sperimentali analizzati in questa sede sono stati ottenuti con una miscela

eutettica ternaria $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ con composizione molare 43.5/31.5/25 %, la quale ha una temperatura di fusione di 397°C . Le prove sono state condotte in una cella cilindrica in cui erano immersi elettrodi d'oro planari, aventi una superficie attiva di 15 cm^2 , a temperature comprese tra 490 e 550°C e con potenziali applicati fino a 1.7 V . Il gas alimentato alla cella è una miscela equimolare di CO_2 e H_2O . In Figura 11 sono riportate le curve tensione-corrente ottenute sperimentalmente. La curva inferiore è riferita a una prova in bianco, in cui alla cella era stata alimentata solo CO_2 , che permette di affermare che la reazione elettrochimica ha luogo solo quando il potenziale applicato è maggiore di circa 1.1 V .

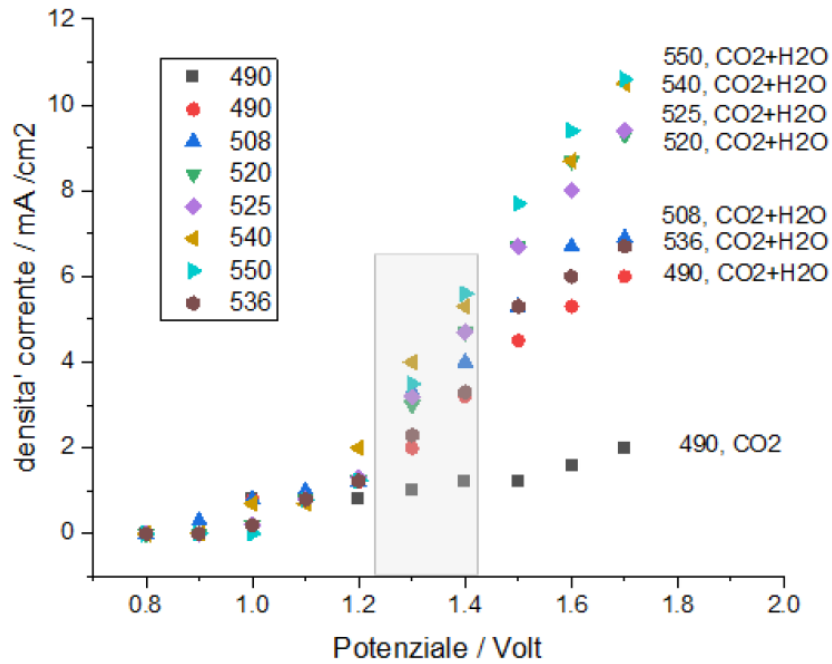


Figura 11. Andamenti sperimentali tensione-corrente ottenuti per l'elettrolisi a bassa temperatura.

5.2.1 Modello 0D

Il modello 0D sviluppato è lo stesso di quello riportato per la cella di elettrolisi ad alta temperatura. Anche in questo caso, i parametri di fitting del modello sono stati il coefficiente della resistenza ohmica e la corrente di scambio. Il potenziale di Nernst è stato valutato seguendo la stessa procedura descritta precedentemente, ma viste le temperature operative più basse e la composizione dell'alimentazione, è stata considerata solo la reazione di reverse water-gas shift, e non quella di metanazione.

Avendo alimentato una corrente contenente solo CO_2 e H_2O non è possibile calcolare il potenziale a circuito aperto, ovvero prima della produzione di idrogeno e ossigeno. La procedura seguita è stata invece quella di valutare, per ogni valore di corrente, la composizione del gas derivante dalla reazione elettrochimica considerando che la densità di corrente è proporzionale alla velocità di generazione di idrogeno tramite la

$$n_{\text{H}_2} = \frac{iS}{nF} \quad (116)$$

la portata di acqua a seguito della reazione elettrochimica è quindi

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2} \quad (117)$$

La portata di CO_2 è invece semplicemente

$$n_{\text{CO}_2, \text{cat}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (118)$$

avendo alimentato una portata equimolare di CO_2 e H_2O , le quali reagiscono poi in rapporto 1:1.

Le portate di gas al catodo sono, dalla stechiometria della reazione elettrochimica

$$n_{CO_2,an} = n_{H_2} \quad (119)$$

$$n_{O_2} = 0.5n_{H_2} \quad (120)$$

La composizione effettiva è stata valutata considerando che, a valle del processo elettrochimico, avvenga la reazione di reverse water gas shift, raggiungendo le condizioni di equilibrio. Tale composizione è stata utilizzata per valutare il potenziale di Nernst per ogni valore di corrente. La sovratensione è stata poi descritta, come nel caso delle prove ad alta temperatura, mediante la (103).

La conducibilità dell'elettrolita è stata valutata in funzione della temperatura secondo la relazione proposta da [51] per la stessa miscela eutettica di carbonati impiegata in questa campagna sperimentale e per temperature comprese tra 400 e 850°C

$$\sigma(T) = -2.797 + 4.6115 \times 10^{-3}T - 0.0291 \times 10^{-6}T^2 \quad (121)$$

con σ in S/cm.

In Tabella 6 sono riportati i valori dei parametri ottenuti dal fitting dei dati sperimentali.

Tabella 6. Valori dei parametri r e i_0 ottenuti dalla correlazione dei dati sperimentali tensione-corrente

T [K]	r [$\Omega \cdot cm^2$]	i_0 [mA/cm^2]
763.15	1.4×10^{-3}	2.42
781.15	1.3×10^{-3}	3.56
793.15	1.2×10^{-3}	4.32
798.15	1.1×10^{-3}	4.64
813.15	1.1×10^{-3}	5.59
823.15	1.0×10^{-3}	6.22

In Figura 12 è riportato il confronto tra le curve tensione-corrente sperimentali (punti) e quella calcolate (curve continue), dalle quali è evidente che, a parità di tensione applicata, un aumento della temperatura comporta un notevole aumento della densità di corrente che circola nella cella. L'accordo tra dati sperimentali e dati calcolati è discreto, anche se per valori di potenziali alti sembra esserci un cambiamento nell'andamento delle curve, probabilmente da attribuire all'instaurarsi di sovratensioni di concentrazione non più trascurabili rispetto a quelle ohmiche e di attivazione.

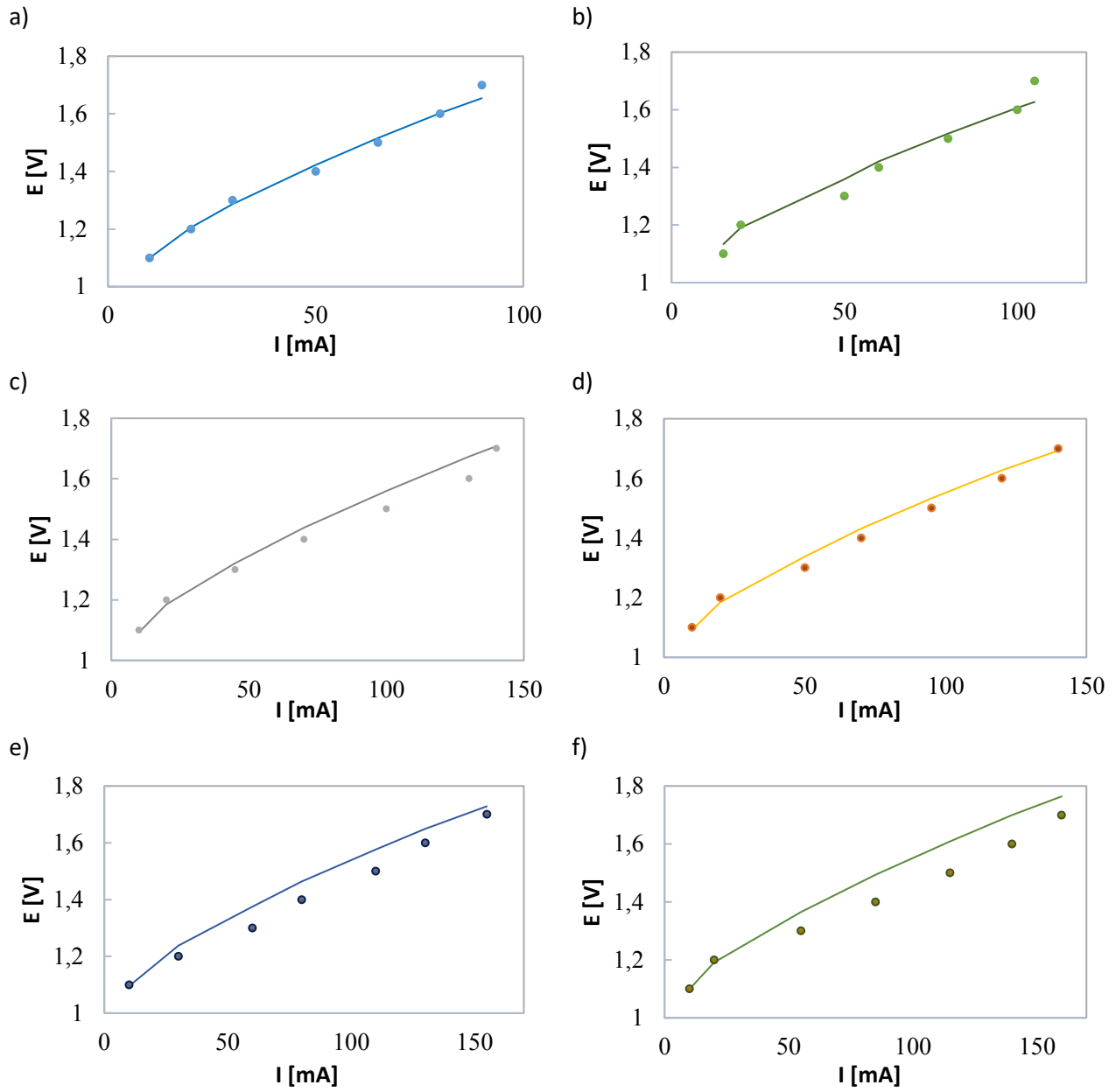


Figura 12. Confronto tra curve tensione-correnti sperimentali (punti) e calcolate con il modello 0D (curve continue) a temperature di (a) 490, (b) 508, (c) 520, (d) 525, (e) 540 e (f) 550°C .

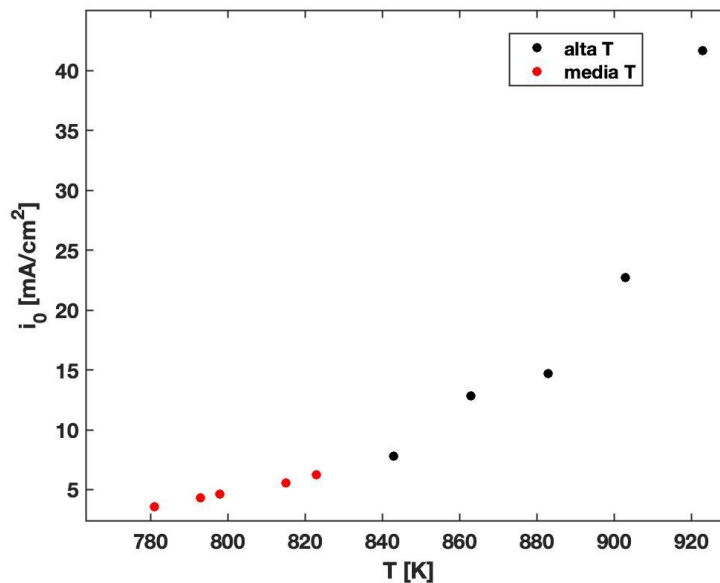


Figura 13. Andamento rispetto alla temperatura dei valori di i_0 ottenuti dalla correlazione dei dati sperimentali ad alta (punti neri) e media (punti rossi) temperatura.

In Figura 13 è riportato l'andamento di i_0 in funzione della temperatura ottenuto sia dalla correlazione delle prove a media temperatura, sia da quelle ad alta temperatura. E' interessante notare la buona continuità dei risultati ottenuti, che suggeriscono la stessa dipendenza dalla temperatura della corrente di scambio e quindi della resistenza per attivazione.

5.2.2 Modello 1D

Il setup sperimentale utilizzato per lo studio preliminare dell'elettrolisi a media temperatura non è idoneo a uno scale-up. Pertanto, il modello 1D presentato di seguito è un modello previsionale sviluppato considerando una cella avente le stesse caratteristiche geometriche della cella utilizzata per l'elettrolisi ad alta temperatura. I principali parametri operativi da fissare sono:

1. corrente di scambio all'anodo
2. corrente di scambio al catodo
3. conducibilità ionica effettiva
4. conducibilità elettroniche effettive

Per quanto riguarda le correnti di scambio, come discusso nel paragrafo precedente, l'analisi dei dati sperimentali a media e alta temperatura effettuata con il modello 0D ha evidenziato una continuità nell'andamento della velocità di reazione con la temperatura, anche variando la composizione dell'elettrolita. Pertanto, dopo avere correlato la corrente di scambio anodica con la temperatura utilizzando un'espressione tipo Arrhenius nell'intervallo delle alte temperature, l'andamento a temperatura più basse è stato ottenuto da un'estrapolazione dei dati. La corrente di scambio catodica è stata invece fissata a un valore sufficientemente alto da non rappresentare una resistenza controllante. Le conducibilità elettroniche degli elettrodi sono state considerate costanti e pari a quelle utilizzate per descrivere le prove ad alta temperatura, trattandosi degli stessi materiali. La conducibilità ionica intrinseca dell'elettrolita è stata presa da letteratura (Eq.(116)) e i fattori correttivi per valutare le conducibilità ioniche effettive di catodo, anodo ed elettrolita sono state valutate utilizzando gli stessi fattori correttivi utilizzati nel modello ad alta temperatura e pari, rispettivamente, a 0.91, 0.37 e 0.04.

La correlazione dei valori di corrente di scambio di riferimento all’anodo e temperatura nell’intervallo di temperatura 843-923 K è riportata in Figura 14. L’espressione utilizzata è quella dell’Eq.(122)

$$\ln(i_{ref,an}^0) = 8.025 - 9126 \frac{1}{T} \tag{122}$$

con $i_{ref,an}^0$ in A/m^2 e T in K .

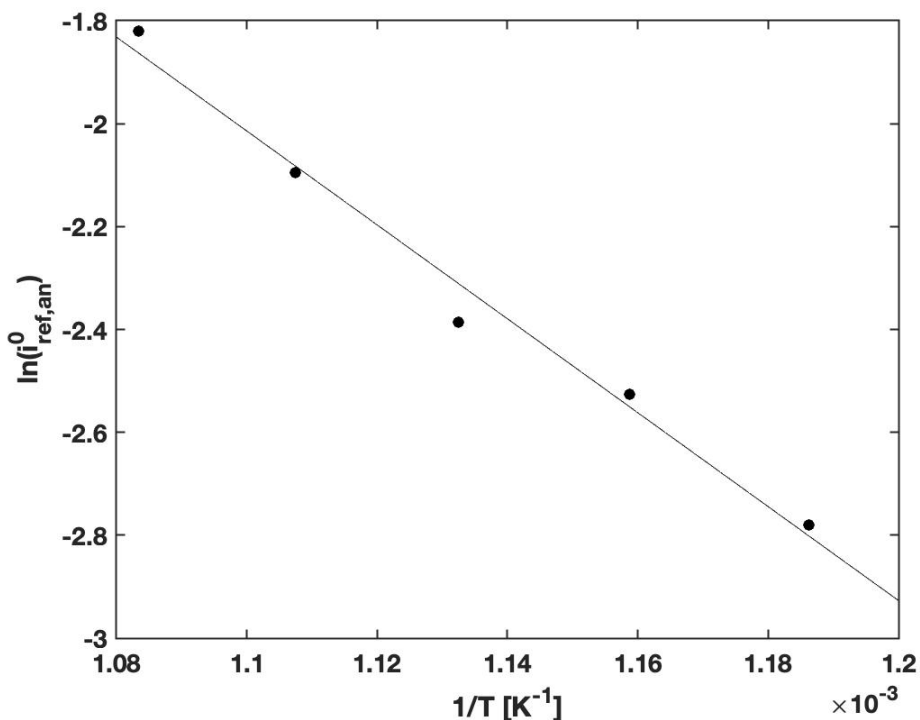


Figura 14. Andamento della corrente di scambio di riferimento all’anodo con la temperatura

In Tabella 7 sono quindi riportati i principali parametri operativi utilizzati a diverse temperature nell’intervallo 763-823 K.

Tabella 7. Conducibilità ioniche effettive e corrente di scambio anionica a diverse temperature

T [K]	$\sigma_{l,eff}^{catodo}$ [S/m]	$\sigma_{l,eff}^{anodo}$ [S/m]	$\sigma_{l,eff}^{matrice}$ [S/m]	$i_{ref,an}^0$ [A/m ²]
763	2.56	1.04	2.82	0.020
783	2.89	1.18	3.18	0.027
803	3.23	1.31	3.55	0.035
823	3.56	1.45	3.91	0.047

In Figura 15 sono riportate le curve tensione-corrente ottenute dal modello 1D.

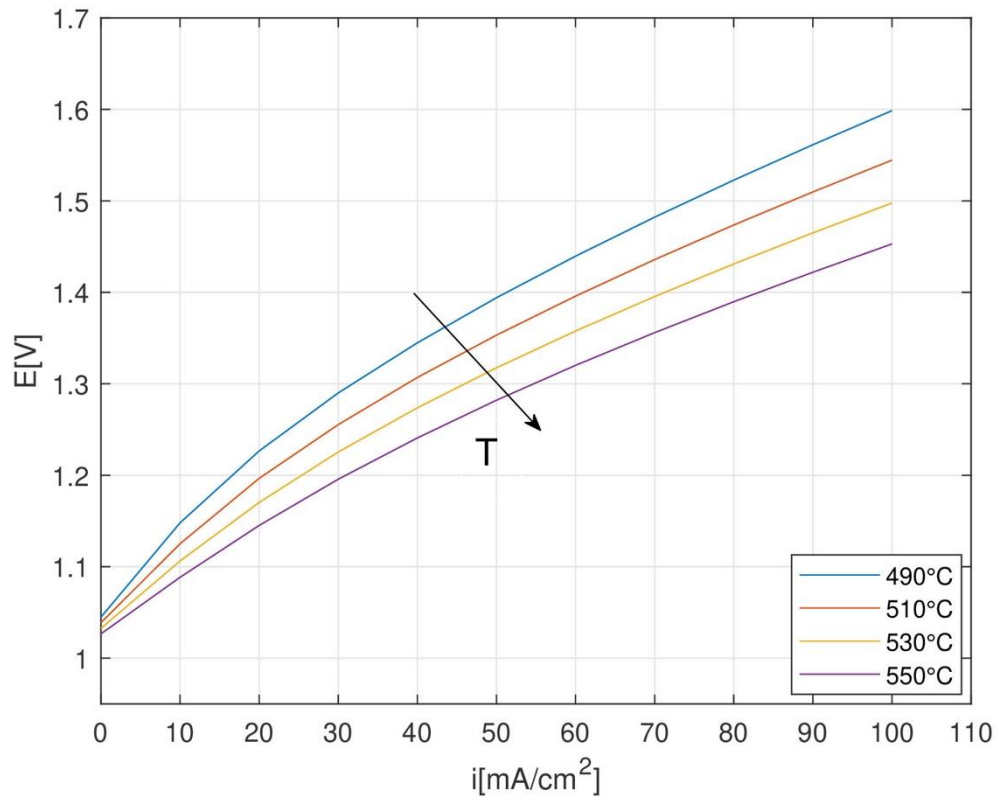


Figura 15. Curve tensione-corrente ottenute dal modello 1D con i parametri riportati in Tabella 7.

5.3 Analisi di sensitività per l'elettrolisi a media temperatura

Ai fini di indirizzare la progettazione di una cella planare per l'elettrolisi a media temperatura, è stata effettuata un'analisi di sensitività per valutare l'effetto dei principali parametri operativi e di alcune caratteristiche della cella sull'andamento delle curve tensione-corrente. I principali risultati sono riassunto di seguito.

5.3.1 Effetto della conducibilità dell'elettrolita

In Figura 16 è mostrato l'andamento delle curve tensione-corrente ottenute lavorando a 763 K al variare della conducibilità effettiva dell'elettrolita, dalla quale si evince chiaramente che nelle condizioni considerate la resistenza ohmica dovuta al trasporto di ioni è significativa. Gli andamenti riportati sono stati valutati per conducibilità ioniche minori, uguale e maggiori rispetto a quella ipotizzata nello sviluppo del modello e pari a 2.82 S/m.

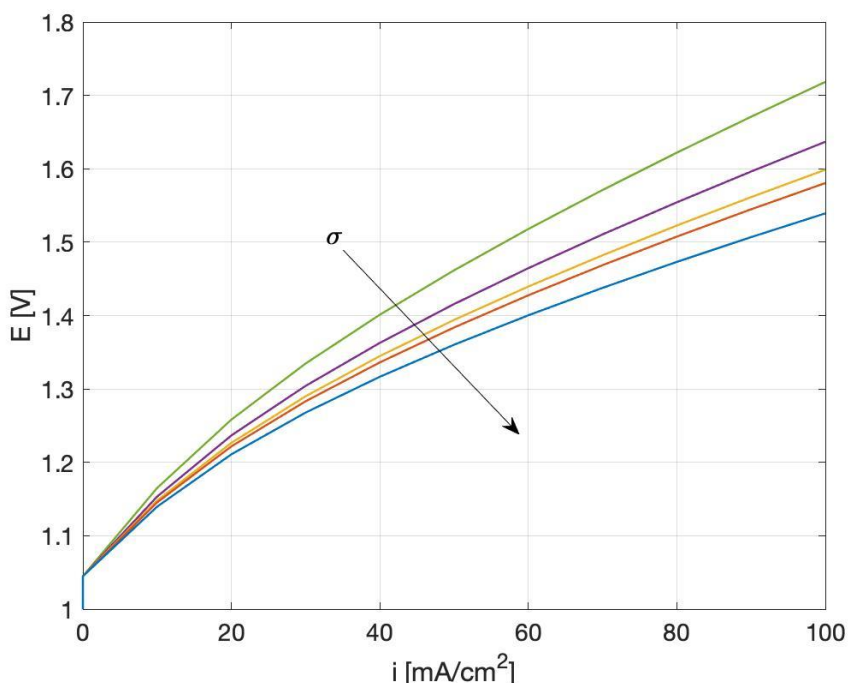


Figura 16. Curve tensione-corrente ottenute a 763 K con conducibilità effettive dell'elettrolita di 2, 2.5, 2.82, 3 e 3.5 S/m.

5.3.2 Effetto della geometria

Per analizzare l'effetto della geometria della cella sull'andamento delle curve tensione-corrente è stato variato lo spessore dello strato di elettrolita. Gli andamenti delle curve tensione-corrente al variare dello spessore dell'elettrolita sono riportati in Figura 17 per la cella operante a 763 K. Come atteso, all'aumentare dello spessore dell'elettrolita si ha un aumento della sovratensione, a parità di corrente circolante. Il risultato indica che in tutto l'intervallo di correnti considerato, la sovratensione ohmica legata al trasporto degli ioni nell'elettrolita rappresenta una resistenza significativa, confermando quanto visto sull'effetto della conducibilità effettiva.

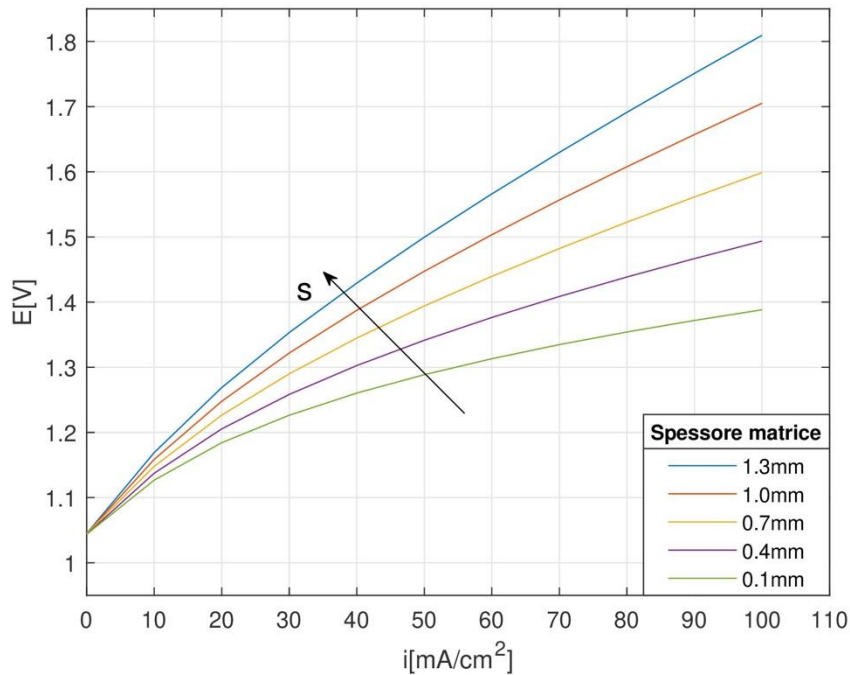


Figura 17. Curve tensione-corrente ottenute a 763 K con diversi spessori dell'elettrolita.

5.3.3 Effetto della corrente di scambio anodica

La Figura 18 mostra l'effetto della densità di corrente di scambio all'anodo. È evidente che anche questo parametro ha un effetto sul comportamento della cella, seppur meno marcato rispetto a quello di conducibilità ionica e spessore dell'elettrolita.

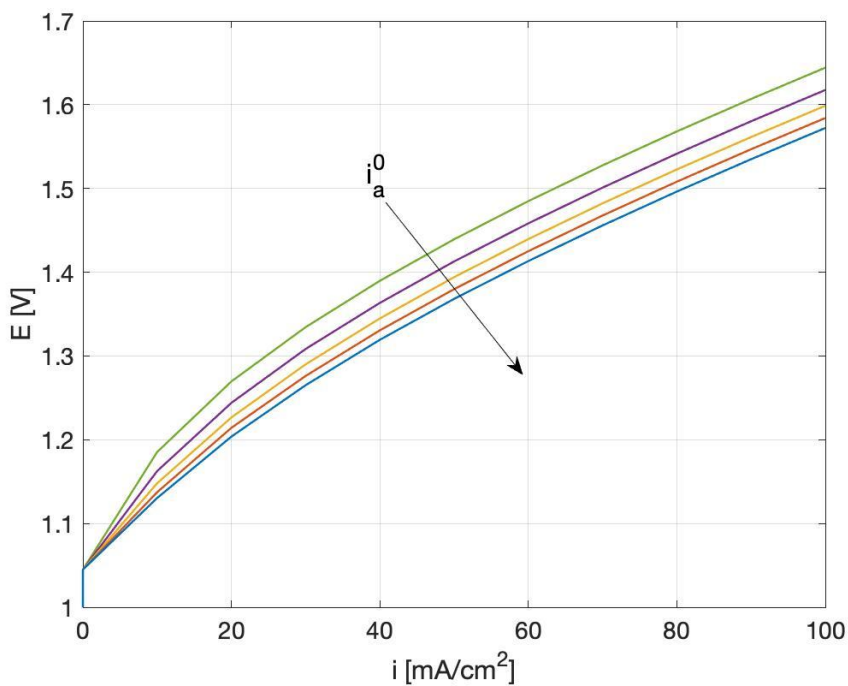


Figura 18. Curve tensione-corrente ottenute a 763 K con densità di corrente di scambio all'anodo di 1×10^{-2} , 1.5×10^{-2} , 2×10^{-2} , 2.5×10^{-2} , e 3×10^{-2} mA/cm².

6 Considerazioni sulla geometria della cella per le prove a media temperatura

Nelle celle a carbonati fusi, l'anodo è tipicamente costituito da nichel dopato con cromo, il catodo è costituito da ossido di nichel poroso e l'elettrolita è una miscela bassofondente di carbonati di litio, sodio e/o potassio in matrice inerte di LiAlO_2 , la quale ha la doppia funzione di trattenere l'elettrolita per effetto della tensione superficiale, evitandone le perdite verso gli altri componenti della cella e realizzare l'isolamento elettrico tra anodo e catodo. La scelta del LiAlO_2 , che è peraltro un materiale costoso e complesso da porre in opera, è dettata dalle sue specifiche proprietà strutturali. Nello specifico, il diametro dei pori più grandi dell'anodo (a), del catodo (b) e della matrice (m) devono soddisfare la relazione [53]

$$\gamma_a \cos \theta_a / D_a = \gamma_c \cos \theta_c / D_c = \gamma_m \cos \theta_m / D_m \quad (123)$$

dove D rappresenta il diametro caratteristico dei pori di dimensione maggiore, θ l'angolo di contatto dell'elettrolita e γ la tensione superficiale. Questa relazione pone quindi un forte vincolo sulla scelta del sistema.

A tutt'oggi, i principali problemi connessi con questa scelta di materiali per gli elettrodi e del bagno elettrolitico possono essere così riassunti

1. Limitata durata del catodo dovuta alla reazione di dissoluzione $\text{NiO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
2. Perdite ohmiche legate al trasporto degli ioni carbonato nel bagno elettrolitico/matrice
3. Crossover dei gas anodici e catodici per effetto di capillarità nella matrice di LiAlO_2

La principale strategia adottata per limitare il primo problema è quella di considerare formulazioni alternative del catodo come ad esempio LiFeO_2 o LiCoO_2 , sia presi singolarmente che come leghe ternarie insieme all'ossido di nichel. Riguardo alle perdite ohmiche, invece, è chiaro che un ruolo fondamentale è giocato sia dalla struttura della matrice inerte che contiene l'elettrolita (che definisce la tortuosità del cammino elettrico e le interazioni tra gli ioni carbonato e la superficie interna dei pori) che dalla geometria della cella. Riguardo al cross-over dei gas anodici e catodici, tale fenomeno è controllato in maniera sensibile dalla struttura della matrice solida. È da notare che, allo stato attuale, lo spessore dello strato di elettrolita nelle celle a carbonati fusi è il più alto rispetto a quello di tutte le celle a H_2/O_2 [54]. L'ottenimento di una matrice di adeguate proprietà morfologiche e strutturali è attualmente l'aspetto più critico della produzione e dell'avviamento iniziale della cella. È stimato che tale aspetto influisce direttamente per almeno il 25% del costo di produzione dell'intera cella [55], senza considerare il fatto che la necessità di preservare la microstruttura del materiale nel processo di avviamento della cella influisce in maniera sostanziale sui tempi del medesimo in quanto impone di lavorare con gradienti termici estremamente lenti per evitare fenomeni di sinterizzazione e stress meccanici.

La geometria più studiata su scala di laboratorio è quella rettangolare, dove gli elettrodi sono costituiti da lastre piane di assegnato spessore e porosità, affacciati l'uno all'altro e separati dalla matrice solida contenente il bagno elettrolitico. Un'intensa attività di ricerca in questo contesto è stata orientata all'incremento di efficienza di questo tipo di elettrodi. Le soluzioni proposte vanno dall'inclusione di promotori di turbolenza al fine di aumentare i coefficienti di trasporto di materia, alla formulazione della microstruttura del conduttore, che può essere costituito da leghe dense, fibre, schiume metalliche o fibre ad intrecci regolari [56]. Si osserva comunque come la stragrande maggioranza degli studi sperimentali sulle celle a carbonati fusi sia focalizzata sul funzionamento della cella nella modalità fuel cell piuttosto che nella modalità di elettrolizzatore.

Un'alternativa alla cella ad elettrodi piani proposta recentemente è quella della cella cilindrica [55,57] originariamente motivata da una minore dispersione termica ed una maggiore facilità di produzione su larga scala quando la dimensione delle celle viene ridotta da impianti industriali ad un uso potenzialmente

domestico. Tuttavia, l'aspetto più interessante di questa soluzione è la possibilità di eliminare del tutto la matrice solida per una maggiore facilità di isolamento dell'elettrolita e le migliori proprietà meccaniche degli elettrodi cilindrici rispetto alle lastre piane. Anche laddove si continui ad utilizzare una matrice solida per il supporto dell'elettrolita, la configurazione cilindrica permette comunque di abbassare il livello di tolleranza nei difetti geometrici dei materiali rispetto al caso piano. Ad esempio, Kawase [56] ha dimostrato come questa configurazione geometrica permetta di ottenere delle celle con performance paragonabili a quelle delle celle piane con un procedimento costruttivo notevolmente più rapido ed economico. L'aspetto fondamentale di tale metodo consiste nella possibilità di sfruttare il naturale shrinkage dell'elettrodo di nichel (che costituisce il cilindro esterno dell'assemblaggio) durante il processo di sinterizzazione a partire da polvere di metallo al fine di sigillare l'elettrolita, conferendo alla cella la resistenza meccanica necessaria.

Le considerazioni riportate sin qui evidenziano due questioni fondamentali per la scelta della configurazione da utilizzare per ulteriori prove sperimentali a media temperatura: (i) la realizzazione di una cella a carbonati fusi è molto complessa e richiede un accurato studio non solo dei materiali propriamente coinvolti nei processi elettrochimici, ma anche della matrice inerte nella quale trattenere l'elettrolita; inoltre, (ii) anche una volta realizzata la cella, è possibile che le resistenze ohmiche dovute al trasporto degli ioni nello strato di elettrolita siano talmente alte da non permettere di determinare le performance degli altri elementi costitutivi della cella, come gli elettrodi. D'altronde, anche l'analisi dei dati sperimentali riportati nelle precedenti sezioni ha suggerito che siano proprio le resistenze ohmiche nell'elettrolita a limitare le performance della cella. Per poter identificare i materiali più idonei per la realizzazione di una cella di elettrolisi a bassa temperatura è quindi conveniente partire con una configurazione nella quale si realizzano perdite ohmiche trascurabili nell'elettrolita. Il tal modo, le performance osservate sarebbero direttamente imputabili alla adeguatezza o meno del materiale utilizzato per realizzare gli elettrodi.

7 Conclusioni

Una rassegna di lavori presenti in letteratura ha evidenziato la quasi totale mancanza di analisi del comportamento di celle di elettrolisi del vapore a carbonati fusi. In questo rapporto sono stati sviluppati modelli 0D e 1D per descrivere il comportamento di tali celle, sia per temperature superiori a 823 K ("alta temperatura") che per temperature inferiori ("media temperatura"). Lavorare a temperature inferiori rispetto agli 823 K richiede infatti l'uso di una miscela elettrolitica di carbonati che abbia una temperatura di fusione inferiore rispetto a quelle più comunemente proposte. Al variare della composizione dell'elettrolita si ha un diverso andamento della conducibilità ionica con la temperatura, con conseguenti ripercussioni sul comportamento della cella in termini di resistenze ohmiche. È stato inoltre suggerito che la differente composizione abbia un impatto sul meccanismo della semi-reazione catodica che si tradurrebbe in un cambiamento dei valori di corrente di scambio al catodo.

I risultati ottenuti dall'analisi di dati sperimentali tensione-corrente relativi a celle operanti ad alta e a media temperatura, seppur con configurazioni geometriche delle celle diverse fra di loro hanno permesso di concludere che

1. in entrambe le condizioni, le resistenze più significative sono quelle ohmiche e di attivazione; ovvero, nell'intervallo di tensioni studiato, le resistenze di polarizzazione non sono importanti;
2. la resistenza di attivazione varia con continuità al variare della temperatura, anche quando si ha il passaggio da "alta" a "media" temperatura, cui corrisponde l'uso di una diversa miscela elettrolitica.

È stato poi sviluppato un modello 1D con il quale è stato possibile completare l'analisi delle prove ad alta temperatura, effettuate con una cella a geometria planare. Questo studio ha indicato che, nelle condizioni operative testate, la resistenza di attivazione legata al processo catodico non offre una resistenza significativa. Pertanto, la resistenza di attivazione osservata dall'analisi del modello 0D è da attribuirsi interamente al processo anodico. D'altra parte, la semi-reazione anodica dovrebbe essere la stessa, anche al variare della composizione dell'elettrolita.

Sulla base di queste osservazioni è stato sviluppato un modello 1D per la cella operante a media temperatura in cui i principali parametri sono stati fissati come segue

1. la conducibilità ionica intrinseca dell'elettrolita in funzione della temperatura è stata valutata tramite una correlazione proposta in letteratura;
2. le conducibilità ioniche effettive all'interno di catodo, anodo ed elettrolita sono state valutate ipotizzando che i fattori correttivi rispetto alla conducibilità intrinseca assumano gli stessi valori che ad alta temperatura
3. la corrente di scambio al catodo è sufficientemente alta da non rappresentare una resistenza significativa;
4. la corrente di scambio all'anodo è stata valutata a partire dai valori ottenuti dal fitting dei dati ad alta temperatura considerando lo stesso andamento con la temperatura, indipendentemente dalla composizione dell'elettrolita.

Il modello 1D è stato utilizzato per effettuare un'analisi di sensitività per valutare l'effetto di conducibilità ionica, spessore dello strato di elettrolita, e densità di corrente di scambio all'anodo sul comportamento di una cella operante a media temperatura. Da tale analisi è emerso che la resistenza ohmica dovuta al trasporto degli ioni è quella che ha maggior impatto sul funzionamento dell'elettrolizzatore.

8 Riferimenti bibliografici

1. S.D. Ebbese, S.H. Jensen, A. Hauch, M.B. Mogensen, High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells, *Chemical Reviews*, 114:10697-10734, 2014.
2. V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, I. Lubomirsky, Conversion of CO₂ to CO by electrolysis of molten lithium carbonate, *Journal of Electrochemical Society*, 157:B552-B556, 2010.
3. A. Buttler, H. Spliethoff, Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49:2440-2454, 2018.
4. J. Rosen, T. Geary, A. Hilmi, R. Blanco Gutierrez, C. Yuh, C.S. Pereira et al., Molten carbonate fuel cell performance for CO₂ capture from natural gas combined cycle flue gas, *Journal of Electrochemical Society*, 167:064504, 2020.
5. E. Audasso, B. Bosio, D. Bove, E. Arato, T. Barckholtz, G. Kiss, et al., The effects of gas diffusion in molten carbonate fuel cells working as carbon capture devices, *Journal of Electrochemical Society*, 167:114515, 2020.
6. E. Audasso, B. Bosio, D. Bove, E. Arato, T. Barckholtz, G. Kiss, J. Rosen, H. Elsen, R. Blanco Gutierrez, L. Han, T. Geary, C. Willman, A. Hilmi, C.Y. Yuh, H. Ghezal-Ayagh, New, dual-anion mechanism for molten carbonate fuel cells working as carbon capture devices, *Journal of the Electrochemical Society*, 167:0845504, 2020.
7. T.A. Barckholtz, H. Elsen, P.H. Kalamaras, G. Kiss, J. Rosen, D. Bove, E. Audasso, B. Bosio, Experimental and modeling investigation of CO₃⁼/OH⁻ equilibrium effects on molten carbon fuel cell performance in carbon capture application, *Frontiers in Energy Research*, 9:669761, 2021.
8. J.M. Young, A. Mondal, T.A. Barckholtz, G. Kiss, L. Koziol, A.Z. Panagiotopoulos, Predicting chemical reaction equilibria in molten carbonate fuel cells via molecular simulations, *AIChE Journal*, 67:e16988, 2021.
9. E.J.F. Dickson, A.J. Wain, The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: origins, value, and practical application, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 872:114145, 2020.
10. D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell, *Journal of Electrochemical Society*, 139:2477, 1992.
11. D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE Journal*, 37:1151-1163, 1991.
12. E.J.F. Dickinson, G. Hinds, The Butler-Volmer equation for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) electrode kinetics: a critical discussion, *Journal of the Electrochemical Society*, 166:F221-F231, 2019.
13. B. Andreaus, M. Eikerling, in *Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells*, edito da S.J. Paddison e K.S. Promsilow, p.41, Springer-Verlag, New York, 2009.
14. B. Bosio, N. Di Giulio, S.W. Nam, A. Moreno, An effective semi-empiric model for MCFC kinetics: theoretical development and experimental parameters identification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:12273-12284, 2014.
15. B. Conti, B. Bosio, S.J. McPhail, F. Santoni, D. Pumiglia, E. Arato, A 2-D model for intermediate temperature solid oxide fuel cells preliminarily validated on local values, *Catalysts*, 9(1):36, 2019.
16. H. Xu, B. Chen, M. Ni, Modeling of direct carbon-assisted solid oxide electrolysis cell (SOEC) for syngas production at two different electrodes, *Journal of the electrochemical society*, 163(11):F3029-F3035, 2016.
17. R. Ma, F. Gao, E. Breaz, Y. Huangfu, P. Briois, Multidimensional reversible solid oxide fuel cell modeling for embedded applications, *IEEE transactions on energy conversion*, 33:692, 2018
18. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 163(1):460-466, 2006.
19. S.D. Ebbesen, M. Mogensen, Kinetics of oxidation of H₂ and reduction of H₂O in Ni-YSZ based solid oxide cells, *ECS Transactions*, 50:167, 2013.

20. J.C. Njodzefon, D. Klotz, A. Kromp, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Electrochemical modeling of the current-voltage characteristics of an SOFC in fuel cell and electrolyzer operation models, 160:F313, 2013.
21. S.D. Ebbesen, R. Knibbe, M. Mogensen, Co-electrolysis of steam and carbon dioxide in solid oxide cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 159:F482, 2012.
22. R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam, *Nuclear Engineering and Design*, 233:363-375, 2004.
23. W. Donitz, E. Erdle, R. Streicher, High temperature electrochemical technology for hydrogen production and power generation. In *Electrochemical Hydrogen Technologies: Electrochemical production and combustion of hydrogen*. H. Wendt Ed., Elsevier, Amsterdam, 1990.
24. F. F. Li, S. Liu, B. Cui, J. Lau, J. Stuart, B. Wang, S. Licht, A One-Pot Synthesis of Hydrogen and Carbon Fuels from Water and Carbon Dioxide. *Advanced Energy Materials*, 5(7): 1401791, 2015.
25. S. Frangini, C. Felici, P. Tarquini, A novel process for solar hydrogen production based on water electrolysis in alkali molten carbonates. *ECS Transactions*, 61(22):13, 2013.
26. L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, 39(23):12323-12329, 2014.
27. J.P. Perez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, M. Della Pietra, S.J. McPhail, A numerical and experimental comparison of a single reversible molten carbonate cell operating in fuel cell mode and electrolysis mode, *Applied Energy*, 226:1037-1055, 2018.
28. H. Morita, Y. Mugikura, Y. Izaki, T. Watanabe, T. Abe, Model of cathode reaction resistance in molten carbonate fuel cells, *Journal of Electrochemical Society*, 145:1511-1517, 1998.
29. H. Morita, M. Komoda, Y. Mugikura, Y. Izaki, T. Watanabe, Y. Masuda, T. Matsuyama, Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte, *Journal of Power Sources*, 112:509-518, 2002.
30. F. Yoshiba, N. Ono, Y. Izaki, T. Watanabe, T. Abe, Numerical analyses of the internal conditions of a molten carbonate fuel cell stack: comparison of stack performances for various gas flow types, *Journal of Power Sources*, 71:328-336, 1998.
31. C.Y. Yuh, J.R. Selman, The polarization of molten carbonate fuel cell electrodes I. Analysis of steady-state polarization data, *Journal of Electrochemical Society*, 138_3642-3648, 1991.
32. E. Arato, B. Bosio, P. Costa, F. Parodi, Preliminary experimental and theoretical analysis of limit performance of molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, 102:74-81, 2001.
33. B. Bosio, P. Costamagna, F. Parodi, Modeling and experimentation of molten carbonate fuel cell reactors in a scale-up process, *Chemical Engineering Science*, 54:2907-2916, 1999.
34. J. Milewski, M. Wolowicz, A. Miller, R. Bernat, A reduced order model of molten carbonate fuel cell: a proposal, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:11565-11575, 2013.
35. B. Bosio, N. Di Giulio, S.W. Nam, A. Moreno, An effective semi-empirical model for MCFC kinetics: theoretical development and experimental parameters identification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:12273-12284, 2014.
36. E. Audasso, B. Bosio, S. Nam, Extension of an effective MCFC kinetic model to a wider range of operating conditions, *International Journal of Hydrogen Energy* 41:5571–5581, 2016.
37. E. Arato, E. Audasso, L. Barelli, B. Bosio, G. Discepoli, Kinetic modelling of molten carbonate fuel cells: effects of cathode water and electrode materials, *Journal of Power Sources*, 330:18–27, 2016.
38. E. Audasso, L. Barelli, G. Bidini, B. Bosio, G. Discepoli, Molten Carbonate Fuel Cell performance analysis varying cathode operating conditions for carbon capture applications, *Journal of Power Sources*, 348:118–129, 2017.
39. J.P. Perez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, S.J. McPhail, M. Della Pietra, B. Bosio, Preliminary theoretical and experimental analysis of a molten carbonate fuel cell operating in reversible mode, *Applied Energy*, 263:114630, 2020.

40. M. Ni, Modeling of a solid oxide electrolysis cell for carbon dioxide electrolysis, *Chemical Engineering Journal*, 164:246-254, 2010.
41. E. Lay-Grindler, J. Laurencin, G. Delette, J. Aicart, M. Petitjean, L. Dessemond, Micro modelling of solid oxide electrolysis cell: from performance to durability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:6917-6929, 2013.
42. M. Ni, Modeling of a planar solid oxide fuel cell based on proton-conducting electrolyte, *International Journal of Energy Research*, 34:1027-1041, 2010.
43. P. Heidebrecht, K. Sundmacher, Dynamic modeling and simulation of a countercurrent molten carbonate fuel cell (MCFC) with internal reforming, *Fuel Cells*, 2:166-180, 2002.
44. M. Reyes Belmonte, A. Delgado, E. Diaz, J. Gonzalez-Aguilar, M. Romero, Molten carbonates electrolyzer model for hydrogen production coupled to medium/low temperature solar power plant, *ISES Conference Proceedings*, 01:1-11, 2017.
45. T. Kojima, Physical and chemical properties of molten carbonates, Tesi di dottorato, KTH Royal Institute of Technology, 2016.
46. N. Subramanian, B.S. Haran, R.E. White, B.N. Popov, Full cell mathematical model of a MCFC, *Journal of Electrochemical Society*, 150:11360, 2003.
47. L. Hu, Molten carbonate fuel cells for electrolysis, Tesi di Dottorato, KTH Royal Institute of Technology, 2006.
48. A. Boden, G. Lindbergh, A model for mass transport of molten alkali carbonate mixtures applied to the MCFC, *Journal of the Electrochemical Society*, 153:A2111, 2006.
49. C.G. Lee, Influence of temperature on the anode reaction in a molten carbonate fuel cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 785:152-158, 2017.
50. H. Morita, Y. Mugikura, Y. Izaki, T. Watanabe, T. Abe, Model of cathode reaction resistance in molten carbonate fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 145:1511, 1998; Subramanian 2003.
51. T. Kojima, Y. Miyakazi, K. Nomura, K. Tanimoto, Density, surface tension, and electrical conductivity of ternary molten carbonate system $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ and methods for their estimation, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008.
52. D. Song, Z. Xie, X. Zhang, W. Qu, Q. Wang, A mathematical model of a molten carbonate direct carbon fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 2020.
53. F. Rossi, A. Nicolini, Experimental investigation on a novel electrolyte configuration for cylindrical molten carbonate fuel cells, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 8, 2020.
54. P. Tomczyk, MCFC versus other fuel cells – characteristics, technologies, and prospects, *Journal of Power Sources*, 160:858-862, 2006.
55. M. Kawase, Durability and robustness of tubular molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, 371:106-111, 2017.
56. M. Kawase, Manufacturing method for tubular molten carbonate fuel cells and basic cell performance, *Journal of Power Sources*, 285:260-265, 2015.
57. L.F. Arenas, C.P. Leon, F.C. Walsh, Critical review – the versatile plane parallel electrode geometry: an illustrated review, *Journal of the Electrochemical Society*, 167(2):023505, 2020.

Appendice: Curriculum Vitae degli Autori

Maria Cristina Annesini è dal 2001 Professore Ordinario di Principi di Ingegneria Chimica presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza".

Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" dove attualmente insegna "Fenomeni di Trasporto" per il Corso di Laurea e di "Reattori Chimici" per il Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica. Fa parte del Collegio Docenti del corso di Dottorato di Ricerca in Processi Chimici Per L'industria E Per L'ambiente e in questo ambito è stata relatore di numerosi tesi di dottorato.

Fa parte della Commissione per l'Abilitazione Scientifica Nazionale per il biennio 2018-2020, relativamente al Settore Concorsuale "09/D2 - Sistemi, Metodi E Tecnologie Dell'ingegneria Chimica E Di Processo".

Ha partecipato numerosi progetti di ricerca; in particolare, ha partecipato a due progetti progetto FISR relativi a processi per la produzione di idrogeno mediante reforming a conversione totale e mediante cicli termochimici alimentati a energia solare e al progetto Metisol (Ministero dell'Ambiente) sulla produzione di miscele metano-idrogeno per autotrazione mediante energia solare (coordinatore del progetto leader Centro Ricerche Fiat). Nell'ambito del progetto europeo COMETHY Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter (EC-7FP Collaborative Project co-funded by the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) è stata responsabile dell'unità operativa dell'Università di Roma "La Sapienza".

L'ampia attività di ricerca è documentata da oltre 150 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, con 120 lavori recensiti su Scopus. Attualmente le principali linee di studio sono relative allo studio di processi per la produzione di idrogeno utilizzando fonti energetiche rinnovabili, alla modellazione del funzionamento di reattori a membrana e allo studio di processi biologici a due fasi per la rimozione di composti bioresistenti.

In collaborazione con ENEA (Accordo di Programma con il Ministero dello Sviluppo Economico per le attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale), nell'ambito dello sviluppo di processi per l'upgrading del biogas, ha studiato la separazione della CO₂ mediante pressure swing adsorption, formazione di idrati e assorbimento con ammine in solventi organici. non acquosi.

Stefano Cerbelli, PhD in Chemical and Biochemical Engineering alla Rutgers, The State University of New Jersey - USA (2000), dal 2015 è professore associato presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza".

È co-autore di 90 pubblicazioni su riviste internazionali (SCOPUS).

I settori di ricerca di principale interesse sono il trasporto di materia in flussi laminari con applicazione alla separazione di particelle e colloidali su scala micro- e nanometrica, i modelli di dispersione in flussi monofase e multifase, l'applicazione delle tecniche della teoria dei sistemi dinamici alla caratterizzazione del mescolamento in flussi mono- e multifase, le reazioni catalitiche eterogenee. In particolare, nell'ambito della modellazione di processi sostenibili o basati su fonti di energie rinnovabili, ha studiato reattori a membrana per la produzione di idrogeno da reforming o da cracking di metano.

Maria Anna Murmura ha conseguito il dottorato nel 2015 con tesi dal titolo "Sustainable hydrogen production by low-temperature thermochemical cycles". Ha partecipato al progetto europeo COMETHY Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter (FP-7, FCH-JU); ha svolto due periodi di ricerca presso il Technion- Israel Institute of Technology nel 2014 come Visiting Student e nel 2017 come Postdoctoral Fellow Dal 2018 è ricercatore del settore disciplinare Principi di Ingegneria Chimica presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza", dove è attualmente docente del corso di Termodinamica per l'Ingegneria Chimica II. La sua attività di ricerca, documentata da oltre 30 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, riguarda principalmente la modellizzazione di reattori chimici, con particolare riferimento ai processi di produzione di idrogeno con cicli termochimici a ferriti miste o per reforming in reattori a membrana. In collaborazione con ENEA ha pubblicato alcuni studi sulla modellizzazione di reattori per la produzione di idrogeno.

Silvia Lo Conte, dottoranda presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza", si laureata con il massimo dei voti in Ingegneria Chimica nel 2019 con uno studio su un sistema termoclino di storage dell'energia, sta attualmente completando il percorso della laurea magistrale in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "Sapienza". Attualmente ha vinto una borsa di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza" per l'implementazione di modelli per unità di accumulo termochimico di energia.