

## **Pile a combustibile**

Seminario  
organizzato dal  
**Centro di Studio Materiali per l'Energia**  
dell'**Associazione Italiana di Metallurgia**  
in collaborazione con  
**Associazione Termotecnica Italiana**  
e con l'adesione di:  
**AEM**  
**CISE**  
**ENI**

### **programma**

**Milano 14-15 dicembre 1992**  
in sede: Aula Maggiore - Piazzale Rodolfo Morandi, 2



**ASSOCIAZIONE  
ITALIANA DI  
METALLURGIA**

---

**Pile a combustibile**

---

**Seminario**

organizzato dal Centro Materiali per l'Energia dell'Associazione Italiana di Metallurgia  
in collaborazione con Associazione Termotecnica Italiana

e con l'adesione di

AEM  
CISE  
ENI

programma

---

Milano, 14 - 15 dicembre 1992  
in sede: Aula Maggiore - Piazzale Rodolfo Morandi, 2

---



**ASSOCIAZIONE  
ITALIANA DI  
METALLURGIA**

---

# CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI COMPONENTI FUNZIONALI PER MCFC MEDIANTE UNA CELLA A TRE ELETTRODI IN SCALA DI LABORATORIO

L. Giorgi, E. Simonetti, A. Ciancia  
ENEA, CRE Casaccia, Roma

A. Pozio  
Universita' di Roma

## RIASSUNTO

Viene descritta la sperimentazione effettuata su celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), in scala di laboratorio, al fine di caratterizzarle dal punto di vista elettrico ed elettrochimico. Sono state messe a punto metodologie di misura e di analisi dei dati che hanno consentito di individuare nel catodo l'elemento critico delle MCFC e di stabilire il regime di funzionamento (dal punto di vista sovratensioni) della cella. E' stata studiata l'influenza della metodologia adottata per fare erogare corrente alla cella sulla potenza ottenibile. Un controllo galvanostatico della cella ha consentito di ottenere la massima potenza elettrica da quest'ultima. La resistenza elettrica dell'elettrolita e' stata compensata elettronicamente e sono state analizzate le relative curve potenza-corrente. Sottoponendo la cella a ciclaggi galvanostatici e' stato possibile studiare la stabilita' della MCFC nel tempo. Sono state evidenziate le variazioni relative del potenziale elettrodico di anodo e catodo, da cui risulta evidente la grande instabilita' di quest'ultimo. Mediante la spettroscopia di impedenza elettrochimica (SIE) e' stato possibile determinare gli ordini di reazione ed il meccanismo di elettroriduzione della miscela catodica  $O_2/CO_2$ . Inoltre la SIE ha consentito di verificare se gli elettrodi funzionano o meno nelle condizioni di film sottile di elettrolita o se si stanno allagando.

**PAROLE CHIAVE:** MCFC, ossido di nichel, erogazione di corrente, ciclaggio elettrico, spettroscopia di impedenza, elettrodi porosi, ordine di reazione.

## INTRODUZIONE

Tra le celle a combustibile candidate per una efficiente conversione dell'energia, senza la limitazione del ciclo di Carnot, quelle a carbonati fusi (MCFC) sembrano essere molto promettenti per la loro possibilita' di cogenerazione e per la capacita' di essere alimentate direttamente con idrocarburi.

Lo stato dell'arte dei materiali attivi per MCFC e' il seguente [1]: catodo poroso di nichel ossidato/litiato in situ; anodo poroso di nichel contenente un additivo antisinterizzante (Cr, Al,  $Al_2O_3$ ); elettrolita a base di carbonati di Li, K, Na in composizione eutettica.

Lo scopo del presente lavoro e' stato quello di caratterizzare una MCFC in scala di laboratorio mediante tecniche elettrochimiche, sia in corrente continua che alternata, al fine di mettere a punto delle metodologie di misura per la determinazione dei parametri utili per comprendere i meccanismi in atto in una cella.



## MATERIALI E STRUMENTAZIONE

La cella a combustibile utilizzata nella sperimentazione ha lo scopo di consentire lo studio delle cinetiche catodiche e anodiche, al fine di valutare il comportamento dei materiali elettrodici e del "tile" nelle condizioni di esercizio di una MCFC, e simulare in scala di laboratorio il funzionamento di una cella completa.

La cella, costruita interamente in allumina, deriva da quella di Argano [2] e, con il sistema di controllo termo-idraulico, e' la stessa gia' descritta in precedenza [3]. Essa in realta' e' una cella a tre elettrodi in quanto, insieme ad anodo e catodo necessari per il funzionamento della pila, sono presenti due elettrodi di riferimento identici, basati sulla coppia redox  $O_2, CO_2/CO_3^{2-}$ .

Il "tile" impiegato nella sperimentazione e' costituito per il 55%<sub>p</sub> da un materiale inerte ( $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>) che agisce da supporto, e per il 45%<sub>p</sub> da un elettrolita, formato da una miscela di carbonati di litio e potassio nelle proporzioni di 62%<sub>mol</sub> Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 38%<sub>mol</sub> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Per la fabbricazione del "tile" e' stato impiegato il processo di "hot pressing" applicando una pressione di 35 MPa sulla miscela  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>/carbonati ad una temperatura leggermente inferiore a quella di fusione della miscela eutettica di carbonati di litio e potassio (495 °C).

Il catodo e' costituito da nichel sinterizzato con una porosita' dell' 80% e un diametro medio dei pori di 9  $\mu$ m. Gli anodi sono costituiti da una lega Ni-10Cr sinterizzata con porosita' del 65% e diametro medio dei pori di 4  $\mu$ m. Entrambi gli elettrodi hanno una superficie geometrica pari a 3 cm<sup>2</sup>.

La strumentazione per misure elettriche ed elettrochimiche e' mostrata in fig.1 insieme al sistema di controllo della cella.

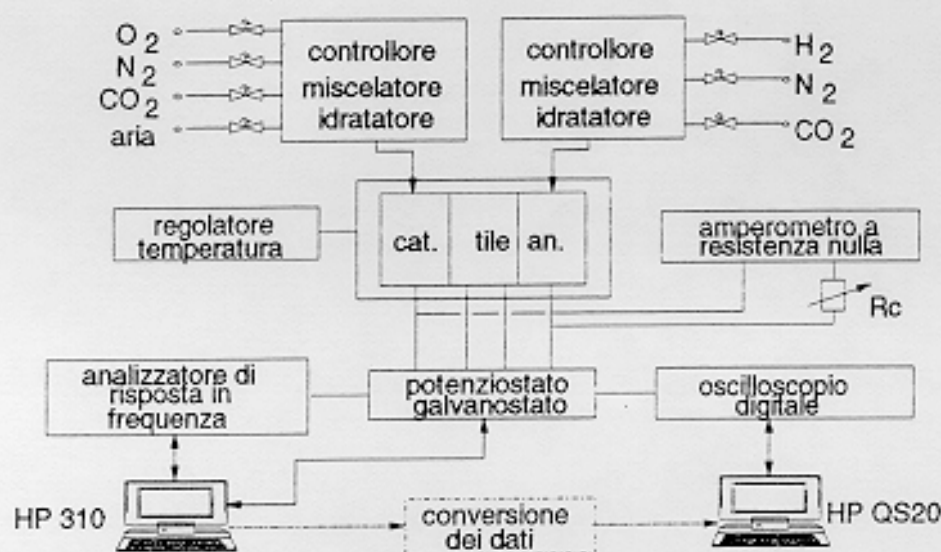


Fig.1 - Collegamenti fra MCFC e strumentazione di controllo e misura.

## CICLAGGIO TERMICO

Una volta assemblata la cella e' stata riscaldata con una rampa di 30 °C/h fino alla temperatura di funzionamento (650 °C). La composizione dei gas di alimentazione della cella e' stata mantenuta costante nel tempo: 83% aria/17% CO<sub>2</sub> al catodo, 70% H<sub>2</sub>/30% CO<sub>2</sub> all'anodo umidificata a 60 °C.

Sono state effettuate prove di ciclaggio termico della cella (fra 200 e 650 °C) ed e' risultato che

ogni volta che la temperatura veniva riportata a 650 °C, con una rampa di 30 °C/h, era necessario attendere un certo tempo perché il sistema ritornasse nelle condizioni ottimali di funzionamento. Tale ritardo è imputabile essenzialmente al catodo, in quanto tale componente impiegava un certo tempo per raggiungere il suo potenziale di equilibrio (0÷30 mV vs.  $O_2, CO_2/CO_3^{2-}$ ). Il raggiungimento di tale potenziale è legato allo stabilirsi di un equilibrio fra gli ioni litio dell'elettrolita e quelli presenti nel reticolo cristallino dell' $NiO(Li)$  del catodo.

## EVOLUZIONE TEMPORALE DELLA TENSIONE DI CELLA E DEI POTENZIALI ELETTRODICICI

Il decadimento delle prestazioni di una MCFC può essere seguito nel tempo mediante il monitoraggio della tensione di cella, sia a circuito aperto (VCA) che durante l'erogazione di corrente.

Si nota solo un lieve calo della VCA e del potenziale dell'anodo; pertanto si sarebbe indotti a concludere che anche dopo circa 5000 ore la cella si trova in buone condizioni.

Però osservando la fig.2, relativa all'andamento del potenziale catodico nel tempo, si nota una variazione del suo valore a circuito aperto.

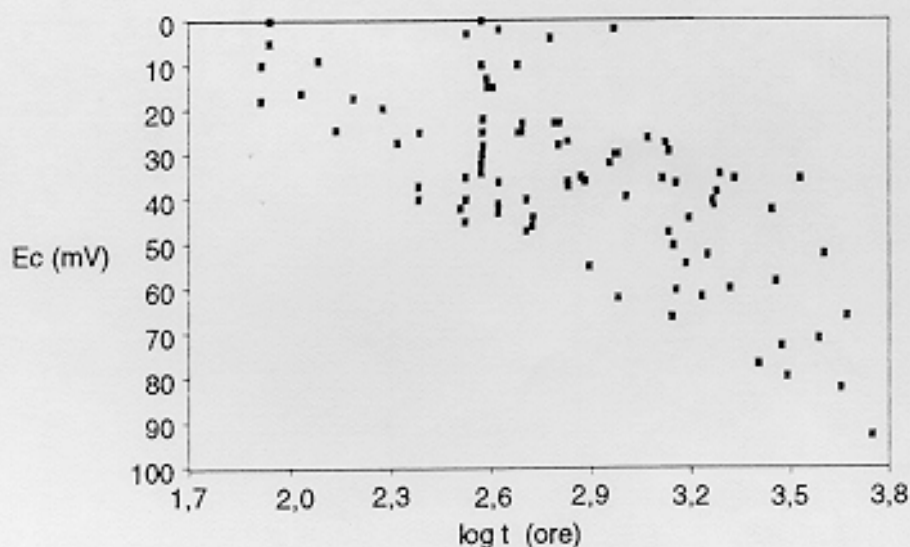


Fig.2 - Variazione nel tempo del potenziale elettrochimico del catodo.

Tale comportamento è dovuto al deteriorarsi del catodo a contatto con la miscela di carbonati fusi, i quali sono estremamente aggressivi nei confronti dell'ossido di nichel. Infatti nelle condizioni di funzionamento della MCFC sono possibili un certo numero di reazioni che portano alla dissoluzione del catodo di nichel ossidato [4].

Anche se la solubilità dell' $NiO$  nella miscela di carbonati è bassa (10÷50 ppm) [5,6], gli ioni nichel diffondono nell'elettrolita in direzione dell'anodo, sia per effetto di un gradiente di concentrazione, sia per azione del campo elettrico presente nella cella, e quindi si ha la precipitazione come nichel metallico. Tale precipitazione agisce da "pompa" per gli ioni nichel e così viene favorita la dissoluzione del catodo. La solubilità del nichel in funzione della pressione parziale di  $CO_2$  presenta un minimo corrispondente alla transizione fra il meccanismo acido (alta concentrazione di  $CO_2$ ) e quello basico (bassa concentrazione di  $CO_2$ ) [4,7].

Un esempio dell'influenza della concentrazione di  $\text{CO}_2$  sul comportamento del catodo e' fornito dalla fig.3 in cui e' riportata la variazione nel tempo del potenziale catodico, in presenza ed assenza di  $\text{CO}_2$ . Come e' chiaramente visibile dalla registrazione, il potenziale catodico ha subito una notevole variazione (da  $\cong 20$  mV a  $\cong 115$  mV) dovuta al fatto che l'elettrolita a contatto con l'elettrodo si e' venuto a trovare in condizioni estremamente basiche (ridotta concentrazione di  $\text{CO}_2$ ). Quando la concentrazione di  $\text{CO}_2$  e' stata riportata nelle condizioni normali il potenziale catodico e' tornato sui valori iniziali. Tale ritorno richiede un certo tempo, probabilmente necessario al raggiungimento di un nuovo equilibrio acido/base ed a fenomeni di riassetamento della struttura cristallina superficiale dell' $\text{NiO}(\text{Li})$ .

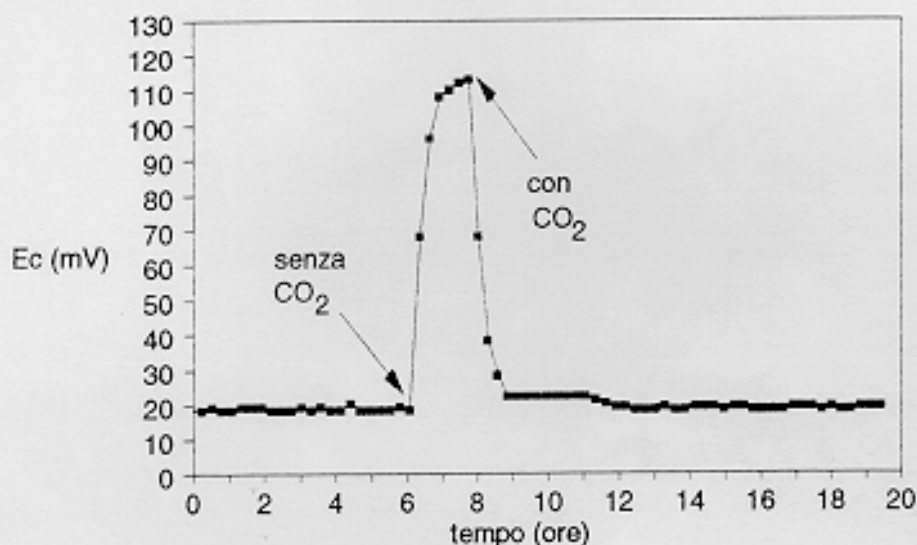


Fig.3 - Influenza della mancanza di  $\text{CO}_2$  sul potenziale elettrochimico del catodo.

### EROGAZIONE DI CORRENTE

Poiche' lo scopo finale di una MCFC e' quello di produrre energia elettrica, si e' proceduto ad una serie di misure della corrente erogata.

Lo studio dell'erogazione di corrente da parte della cella e' stato effettuato in tre diversi modi: carico ohmico applicato, controllo potenziostatico e galvanostatico della cella.

In fig.4 sono riportate le variazioni nel tempo del potenziale catodico durante l'erogazione di corrente con due differenti carichi resistivi applicati. La variazione di potenziale al momento dell'applicazione del carico e' repentina, mentre il ritorno all'equilibrio, alla fine dell'erogazione, ha un certo ritardo probabilmente dovuto a modificazioni interfacciali sulla superficie dell'elettrodo.

Il valore medio del potenziale durante l'erogazione di corrente dipende dalla corrente generata: minore e' il carico applicato, maggiore e' la corrente, maggiore e' la variazione del potenziale e quindi il grado di degradazione dell'elettrodo.

Ovviamente la corrente erogata dipende anche dal carico applicato nel senso che un aumento di quest'ultimo riduce drasticamente la corrente con un andamento di tipo iperbolico [3].



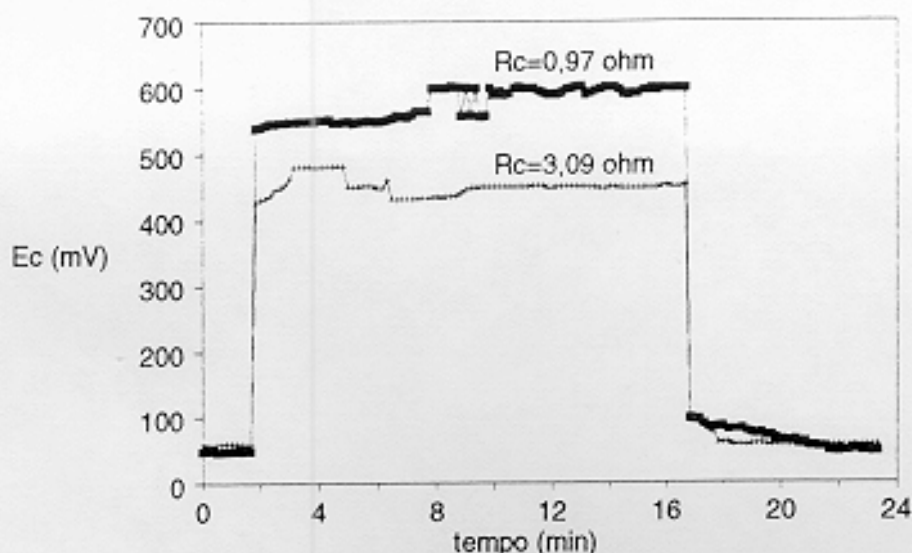


Fig.4 - Variazioni del potenziale elettrochimico del catodo durante l'erogazione di corrente con due differenti carichi resistivi applicati.

Poiche' l'applicazione di un carico resistivo esterno non consente un controllo accurato delle condizioni di lavoro della cella, in quanto la corrente erogata varia nel tempo, si e' adottato un controllo della cella di tipo potenziostatico.

La corrente erogata e' inferiore a quella massima generabile da un sistema elettrochimico costituito da anodo e catodo, perche' e' presente la resistenza dell'elettrolita che riduce, per effetto Joule, la corrente e quindi limita la potenza della cella. Infatti la potenza e' data da:

$$(1) \quad P = IV = (E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} - IR_e)^2 / R_c$$

dove  $R_e$  e' la resistenza dell'elettrolita e  $R_c$  quella del carico esterno.

Per verificare l'influenza della resistenza dell'elettrolita e' sufficiente variare, in maniera potenziostatica, la tensione di cella, registrare la corrente erogata e quindi calcolare la potenza erogata (fig.5). Non compensando la caduta ohmica si ottiene una curva che segue la legge di Ohm, poiche' la relazione P-I e' lineare.

Compensando la resistenza dell'elettrolita si ottiene la curva superiore di fig.5. In tal caso e' evidente, dalla forma della curva I-V, che non siamo piu' sotto controllo ohmico, ma di attivazione (legge di Tafel). La potenza questa volta e' quella relativa alla massima corrente erogabile dalla cella per i processi elettrochimici in atto.

La curva IR comp. mostra un andamento che si discosta sempre piu' dalla retta di lavoro teorica man mano che aumenta la corrente erogata. La curva P-I passa per l'origine degli assi, poiche' quando  $I=0$  anche  $P=0$ . Quindi la potenza comincia a crescere con la corrente, fino a raggiungere un massimo, per poi decrescere. La differenza fra curva di lavoro ideale e sperimentale a basse correnti e' dovuta alla sovratensione di attivazione, nella parte centrale della curva si ha l'influenza della sovratensione ohmica dell'elettrolita e, dopo aver raggiunto il massimo, si fa sentire l'influenza del trasporto di massa (diffusione).





Dai dati sperimentali e' possibile calcolare la variazione percentuale del potenziale di anodo e catodo, rispetto al valore di equilibrio, in funzione della corrente erogata. In tal modo e' chiaramente evidente la differenza di comportamento elettrochimico fra i due elettrodi della cella: le variazioni a carico del potenziale catodico sono estremamente elevate all'aumentare della corrente (fino al 700% a  $150 \text{ mA/cm}^2$ ), mentre nel caso del potenziale anodico sono contenute (circa il 20% a  $150 \text{ mA/cm}^2$ ). Cio' e' una ulteriore conferma che le perdite di rendimento di una MCFC sono essenzialmente imputabili ai processi catodici.

Anche con un controllo galvanostatico e' possibile calcolare la potenza erogata e verificare l'effetto dei vari tipi di sovratensione (fig.7). E' da notare che con un controllo galvanostatico della cella la corrente erogata e la potenza fornita sono superiori a quella che si ottiene con un controllo potenziostatico. Tale differenza di comportamento e' dovuta al fatto che controllando la corrente e' possibile pilotare meglio i processi elettrodici e ridurre in tal modo le dissipazioni all'interno della cella. Quindi e' piu' conveniente far lavorare la cella controllando la corrente erogata piuttosto che la tensione applicata sul carico.

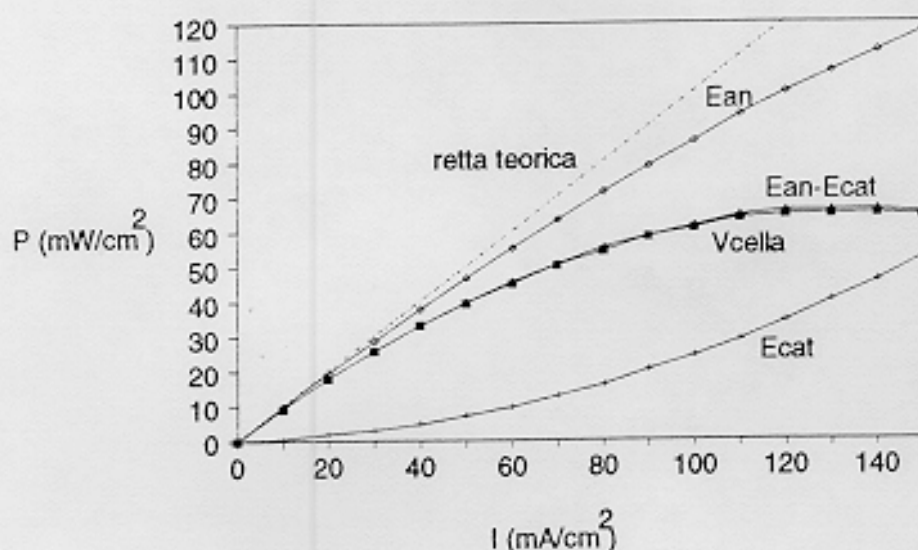


Fig.7 - Potenza erogata dalla cella in funzione della corrente erogata sotto controllo galvanostatico.

### ORDINE DI REAZIONE E MECCANISMO DI ELETTORRIDUZIONE DELLA MISCELA $\text{O}_2/\text{CO}_2$

In una MCFC i processi anodici e catodici sono molto complessi poiche' si e' in presenza di due elettrodi a diffusione gassosa con struttura bimodale, in cui il processo globale e' generalmente sotto controllo misto (cinetico, trasporto di massa e conduzione ionica). In tali condizioni la determinazione dello stadio lento e' estremamente difficile.

Poiche' il catodo e' l'elettrodo chiave di una MCFC, il processo catodico e' stato quello piu' studiato [7,8,9,10]. Per stabilire lo stadio lento e gli ordini di reazione relativi a  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$  sono stati ipotizzati tre meccanismi (tab.1) che prevedono la formazione di tre specie intermedie: perossido, superossido e perossimonocarbonato.

Solo Selman [11] e Uchida [12] hanno studiato la cinetica catodica nel caso di elettrodi porosi di nichel e oro/nichel, ipotizzando come meccanismo piu' probabile quello via superossido.

Tab.1 - Ordini di reazione teorici per la riduzione dell'ossigeno in carbonati fusi.  
 I coefficienti a e b sono, rispettivamente, relativi a  $O_2$  e  $CO_2$ .  
 (PO=perossido; SO=superossido; POMC=perossimonocarbonato)

meccanismo	a	b
PO	0,375	-1,250
SO	0,625	-0,750
POMC	0,375	-0,250

Nel presente lavoro per studiare la cinetica di riduzione catodica e' stata utilizzata la cella stessa in allumina impiegata per le misure in corrente continua, ma contenente due catodi e quindi un'unica atmosfera gassosa ( $O_2/CO_2$ ). Come tecnica di misura e' stata scelta la spettroscopia di impedenza elettrochimica (SIE) per i suoi vantaggi rispetto alle tecniche in corrente continua [13]. Le misure sono state effettuate su due diverse celle, con componenti simili, esplorando un ampio campo di composizioni gassose ( $0,05 \div 0,65$  atm) sia per  $O_2$  che per  $CO_2$ .

Un tipico spettro SIE e' mostrato in fig.8, da cui risulta evidente la depressione alle basse frequenze dovuta alla struttura porosa dell'elettrodo, e la presenza, alle alte frequenze, di una resistenza ( $R_{af}$ ) proporzionale al trasferimento di carica [13]. La  $R_{af}$  e' mascherata dai fenomeni diffusivi che predominano dalle basse fino alle medie frequenze [13]. L'angolo di depressione puo' essere impiegato come un indice per capire se l'elettrodo lavora o no in condizioni di film sottile e quindi con uno strato di diffusione finito [14].

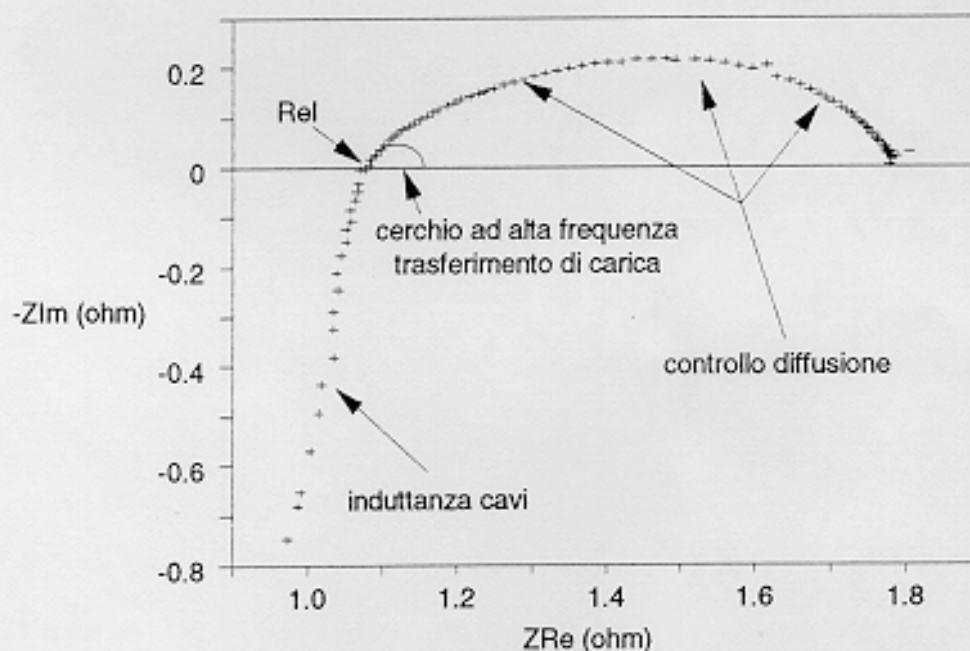


Fig.8 - Spettro EIS di NiO(Li) in carbonati fusi ( $T=650$  °C,  $pO_2=0,67$  atm,  $pCO_2=0,33$  atm)

Da un'analisi della relazione fra  $R_{af}$  e la resistenza al trasferimento di carica ( $R_{tc}$ ) risulta che [13,14]:

$$(2) \quad R_{tc} = R^{0.5}$$

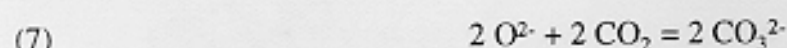
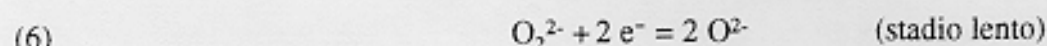
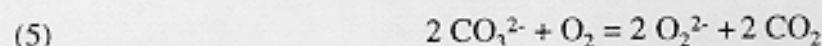
$$(3) \quad \log R_{af} = -1/2 \log k' - a/2 \log pO_2$$

$$(4) \quad \log R_{af} = -1/2 \log k'' - b/2 \log pCO_2$$

Pertanto da tali equazioni e' possibile ricavare, mantenendo costante alternativamente  $pCO_2$  e  $pO_2$ , gli ordini di reazione a e b.

A causa della sovrapposizione di fenomeni diffusivi e cinetici, per ricavare  $R_{af}$  e' stata necessario mettere a punto una procedura di analisi dei dati che prevede: sottrazione dell'induttanza dei cavi, simulazione a bassa-media frequenza, sottrazione di una parte dello spettro, simulazione sui dati rimasti e "fit" finale [15].

Con tale metodologia gli ordini di reazione medi calcolati sono:  $a=0,38 \pm 0,09$  e  $b=-1,2 \pm 0,2$ . Tali risultati sono in buon accordo con i valori teorici (tab.1) del meccanismo perossido:



E' da notare che i risultati ottenuti sono in contrasto con quelli di Selman e Uchida. Tale differenza puo' derivare dal fatto che Selman ha utilizzato metodologie di misura e di analisi dei dati completamente diverse da quelle impiegate nel presente lavoro, mentre Uchida non ha utilizzato una MCFC, ma una cella elettrochimica.

## CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

La sperimentazione effettuata su una MCFC in scala di laboratorio ha dimostrato che il potenziale del catodo tende a variare nel tempo; tale tendenza e' dovuta al deteriorarsi dell'elettrodo a contatto con la miscela di carbonati fusi, i quali sono estremamente aggressivi nei confronti dell'ossido di nichel.

Con un controllo della cella di tipo galvanostatico e' possibile effettuare ciclaggi programmati della corrente erogata per valutare l'isteresi della cella stessa. Dalle curve corrente-tensione e' possibile ricavare la potenza della cella e determinare il tipo di sovratensione in atto.

Risulta evidente l'influenza negativa esercitata dalla resistenza elettrica dell'elettrolita sulle caratteristiche elettriche della cella.

E' da notare che con un controllo galvanostatico della cella la potenza erogata e' superiore che nel caso in cui venga controllata la tensione di cella.

Durante l'erogazione di corrente le variazioni a carico del potenziale catodico sono estremamente elevate all'aumentare della corrente, mentre nel caso del potenziale anodico sono contenute. Cio' conferma la grande instabilita' dell' $NiO(Li)$  come materiale catodico.

Impiegando la SIE e' possibile determinare la cinetica elettrodica del catodo e ricavare gli ordini di reazione relativi ad  $O_2$  e  $CO_2$ , e quindi determinare la composizione del gas catodico che consente la massima velocita' di reazione. Inoltre e' anche possibile controllare il grado di allagamento degli elettrodi e verificare se l'elettrodo si trova o meno in condizioni di film sottile,



cioè nelle condizioni ottimali di lavoro. Pertanto la SIE potrebbe essere utilizzata come una tecnica diagnostica delle condizioni di lavoro dei catodi.

## BIBLIOGRAFIA

1. N.Q. Minh. "Technological status of nickel oxide cathodes in molten carbonate fuel cells - A review". *J. of Power Sources*, 24 (1988), 1.
2. E.S. Argano e J. Levitan. "A dual reference electrode system for molten carbonate cells and immobilized electrolyte". *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969), 153.
3. L. Giorgi e E. Simonetti. "Caratterizzazione di una cella a combustibile a carbonati fusi: tecnologie per la determinazione delle caratteristiche elettriche e risultati sperimentali". *Rapporto Tecnico ENEA*, ENE/RT/91/04.
4. Giorgi, "Dissolution behaviour of materials for MCFC cathode". *Technical Report NEDO*, NEDO-P-9082, Tokyo, Marzo 1991
5. M.L. Orfield e D.A. Shores. "The solubility of NiO in binary mixtures of molten carbonates". *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989), 2862
6. K. Ota, B. Kim, S. Asano, H. Yoshitake e N. Kamiya. "Stabilities of materials for molten carbonate fuel cells". Proc. of International Fuel Cell Conference, p.165, 3÷6 febbraio 1992, Makuhari (Japan).
7. I.Uchida, Y.Mugikura, T. Nishima e K. Itaya. "Gas electrode reactions in molten carbonate media. Part II: oxygen reduction kinetics on conductive oxide electrodes in (Li+K)CO<sub>3</sub> eutectic at 650 °C: ". *J. Electroanal. Chem.*, 206 (1986), 241
8. A.J. Appleby e S.B. Nicholson. "Reduction of oxygen on silver electrodes in ternary alkali carbonate eutectic melt". *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980), 759
9. A.J. Appleby e S.B. Nicholson. "Reduction of oxygen in alkali carbonate melts". *J. Electroanal. Chem.*, 83 (1977), 309
10. T. Nishina e I. Uchida. "Integration analysis of coulometric transients and its application to the oxygen reduction in molten carbonate at 750 °C". *Denki Kagaku*, 56 (1988), 419
11. C.Y. Yuh e J.R. Selman. "The polarization of molten carbonate fuel cell electrodes - II. Characterization by AC impedance and response to current interruption". *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991), 3649
12. T. Nishina, G. Lindbergh, T. Kudo e I. Uchida. Proc. of International Fuel Cell Conference, p.189, 3÷6 febbraio 1992, Makuhari (Japan).
13. L. Giorgi, E. Simonetti e A. Pozio. "Characterization of MCFC cathode by means of electrochemical impedance spectroscopy". Proc. of International Fuel Cell Conference, p.193, 3÷6 febbraio 1992, Makuhari (Japan).
14. L. Giorgi, E. Simonetti, F. Croce e A. Pozio. "Electrode kinetics of oxygen reduction on porous nickel in carbonate melt". Proc. of 2nd International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, 11÷17 luglio 1992, S. Barbara (USA).
15. A. Pozio. "Cinetica di riduzione catodica dell'ossigeno gassoso nelle celle a combustibile a carbonati fusi: caratterizzazione dell'elettrodo poroso di nichel mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica". Tesi. Università di Roma La Sapienza. Dicembre 1991.