

## **Report:**

### ***Short-Term Mobility 2006 (26/09-17/10)***

*Proponente: Ing. Salvatore Freni*

*Fruitore: Dott. Vitaliano Chiodo*

Il presente rapporto riassume in dettaglio l'attività di ricerca svolta nell'ambito del Programma speciale Short-Term Mobility 2006. Nello specifico vengono riportati i risultati ottenuti dal sottoscritto in collaborazione con il personale del Dipartimento di Ingegneria Chimica e Tecnologia Elettrochimica Applicata del Royal Institute of Technology (KTH) di Stoccolma, inerenti alla tematica oggetto del programma di ricerca presentato in occasione della proposta di partecipazione del programma speciale in oggetto e dal titolo: *Testing di materiali innovativi per celle a combustibile a carbonati fusi*.

Una cella a combustibile, rappresenta uno dei sistemi più efficienti di conversione dell'energia chimica presente in un combustibile in energia elettrica. La reazione che una pila a combustibile sfrutta è, quindi, una reazione di *ossidriduzione* e pertanto le specie chimiche da poter utilizzare come combustibile sono in teoria molteplici.

Generalmente la pila a combustibile è costituita da due elettrodi, collegati elettricamente ad un carico esterno mediante un circuito conduttore ed un elettrolita interposto. Lo strato elettrolitico ad alta conducibilità permette il passaggio di soli ioni positivi (da anodo a catodo) o di soli ioni negativi (da catodo ad anodo), e a secondo della natura dell'elettrolita è effettuata una classificazione delle celle a combustibile.

<i>Tipologia</i>	<i>Celle a bassa temperatura</i>		<i>Celle ad alta temperatura</i>		
	<i>AFC</i>	<i>PEFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
<i>Elettrolita</i>	Idrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido Fosforico	Carbonato di Litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
<i>Carrier di carica</i>	$\text{OH}^-$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{CO}_3^{=}$	$\text{O}^=$
<i>Temperatura di esercizio (°C)</i>	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
<i>Catalizzatore</i>	Pt/Pd Ni	Platino	Platino	Nichel	Non richiesto
<i>Combustibile</i>	Idrogeno puro	Idrogeno, gas da reforming	Idrogeno, gas da reforming	Idrogeno, gas da reforming	Idrogeno, gas da reforming, gas da carbone
<i>Efficienza elettrica (%)</i>	60	40-60	40-50	45-55	45-60
<i>Densità di potenza(mw/cm<sup>2</sup>)</i>	300-500	300-900	150-300	150	150-270
<i>Tempo di avviamento</i>	minuti	Minuti	1-4h	5-10h	5-10h

Nelle FC a carbonati fusi, il combustibile che alimenta l'anodo è  $\text{H}_2$ , mentre l'ossidante che alimenta il catodo è  $(\text{O}_2 + \text{CO}_2)$ . Gli elettrodi, generalmente, sono a base di nichel (Ni all' anodo ed NiO al catodo) e fungono da catalizzatore per le reazioni elettrochimiche. La matrice elettrolitica, ha invece, la duplice funzione di evitare il contatto, e quindi la combustione diretta, dei gas anodici e catodici, oltre a garantire la conduzione delle specie ioniche da un interfaccia all'altra della cella.

La composizione dell'elettrolita influisce, sia sulle prestazioni, che sulla durata delle MCFC in diverse maniere.

Il lavoro utile ricavabile nel caso ideale, di una FC, è quello elettrico, e risulta pari alla variazione di energia libera:

$$W_{el} = \Delta G = - nFE$$

dove: n rappresenta il numero di elettroni che partecipano alla reazione, F è la costante di Faraday ed E è la forza elettromotrice, ovvero la differenza di potenziale misurata a circuito aperto (potenziale reversibile di cella). Il potenziale della cella aumenta con l'aumentare della concentrazione dei reagenti e al diminuire della concentrazione dei prodotti. Le variazioni di temperatura influenzano il potenziale reversibile della cella. La dipendenza del potenziale con la temperatura varia con il tipo di reazione che avviene nella cella. Il confronto tra la reazione di ossidazione del CO a  $\text{CO}_2$  ed altre reazioni note eseguito è riportato di seguito.

Il potenziale di lavoro di una cella risulta sempre minore del potenziale reversibile a causa di perdite di potenziale, dovute a diversi fenomeni di carattere irreversibile, polarizzazioni o sovrapotenziali.

- **Sovrapotenziale ohmico.** Le perdite di natura ohmica sono dovute alla resistenza che il flusso di ioni incontra nel suo moto all'interno dell'elettrolita, e alla resistenza incontrata dal flusso di elettroni attraverso il materiale che costituisce l'elettrodo. Queste perdite possono essere ridotte diminuendo la distanza tra gli elettrodi e aumentando la conducibilità ionica dell'elettrolita.
- **Sovrapotenziale di concentrazione.** dovuto principalmente alla velocità di diffusione dei reagenti e dei prodotti in prossimità del sito della reazione (trasporto di massa).
- **Sovrapotenziale di attivazione.** dipende dalla cinetica della reazione elettrochimica e rappresenta la barriera opposta al trasferimento di elettroni all'interfaccia elettrodo-elettrolita.

La polarizzazione globale agli elettrodi è data dalla somma del sovrapotenziale di concentrazione e del sovrapotenziale di attivazione

L'effetto dei fenomeni di polarizzazione è di cambiare il valore del potenziale reversibile (E) portandolo ad un nuovo valore (V), cosicché il potenziale globale della cella ( $V_{cella}$ ) risulta ridotto

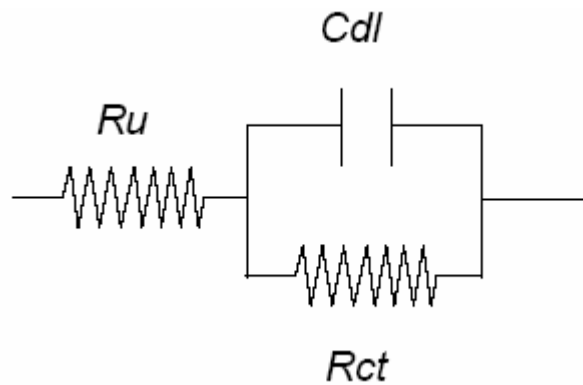
$$V_{cella} = V_{catodo} - V_{anodo} - IR_u$$

$$V_{cella} = E_{cella} - |\eta_{catodo}| - |\eta_{anodo}| - IR_u$$

Uno degli obiettivi nello sviluppo delle FC. è minimizzare i fenomeni di polarizzazione.

Il comportamento elettrochimico di una cella a combustibile e delle singole reazioni elettrodiche possono essere investigate mediante polarizzazioni galvanostatiche o potenziostatiche, entrambe eseguite in condizioni stazionarie.

Oltre alle misure di polarizzazione un'altra tecnica elettrochimica impiegata per la caratterizzazione delle FC è la spettroscopia di impedenza, che consente di monitorare il comportamento e l'insorgere di eventuali problemi di umidificazione, trasferimento di carica, problemi interfacciali e di cross-over attraverso lo studio dei parametri caratteristici. In particolare la spettroscopia di impedenza complessa fa parte del gruppo di tecniche che utilizzano un segnale in corrente alternata come segnale di eccitazione di una cella elettrochimica. Un circuito classico di simulazione di una cella elettrochimica è riportato di seguito. La resistenza ohmica della cella è in serie ad un circuito parallelo composto da una resistenza di trasferimento di carica (resistenza faradica) e un condensatore che simula il doppio strato all'interfaccia elettrodo-elettrolita.



Generalmente, al fine di determinare i parametri elettrocinetici delle reazioni elettrochimiche si utilizza un modello cinetico basato sul “fitting” non lineare delle curve di polarizzazione (simulazione digitale). L’analisi modellistica consente di individuare le condizioni limitanti (controllo cinetico, controllo ohmico, controllo diffusionale), che caratterizzano le prestazioni della cella ed esse servono a formulare interpretazioni plausibili con i dati sperimentali osservati. Le curve di polarizzazione sono, invece, utilizzate per il calcolo dei diagrammi delle potenze elettriche erogate.

L’oggetto di studio, nel corso del periodo messo a disposizione dal programma Short –Term Mobility, è stato il testing di materiali innovativi per celle a combustibile a carbonati fusi, ed in tal senso si sono concentrati gli sforzi del gruppo di ricerca della Dott.ssa Carina Lagergren, con la quale ho avuto il piacere di collaborare.

In particolare, si sono condotte misure elettrochimiche in semicella a carbonati fusi (MCFC), con formulazione anodiche costituite da Ni/Cr (di produzione ECN) e catodiche costituite da NiO (di produzione AIST), mentre la matrice utilizzata è stata una miscela di carbonati Li/Na (52/48 %). La temperatura di esercizio impiegata è stata 650°C, ed è stata valutata, altresì, la possibilità di alimentare la semicella con gas poveri in H<sub>2</sub> e a composizione variabile. Sono quindi state impiegate due formulazioni differenti di gas anodici e catodici che vengono riportate di seguito:

**Anodo:**

*Standard gas:* H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (80/20 %)

*Coal Gas:* H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub> (15/50/30/5 %)

**Catodo:**

*Normal gas:* O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (15/30/55 %)

*Sys gas:* O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (19/10/71 %)

Le prove sono state eseguite su un reattore corredato di semicella in scala da laboratorio, in grado di lavorare a temperatura. Al reattore sono stati collegati, un sistema per il controllo termico ed uno per il controllo dei gas.

Per quanto concerne il sistema analitico, è stata utilizzata una apparecchiatura elettrochimica (Solartron SI1260), utilizzata per eseguire misure di conducibilità mediante due elettrodi. Il principio di funzionamento di tale apparecchiatura, si basa su misure di spettroscopia d'impedenza.

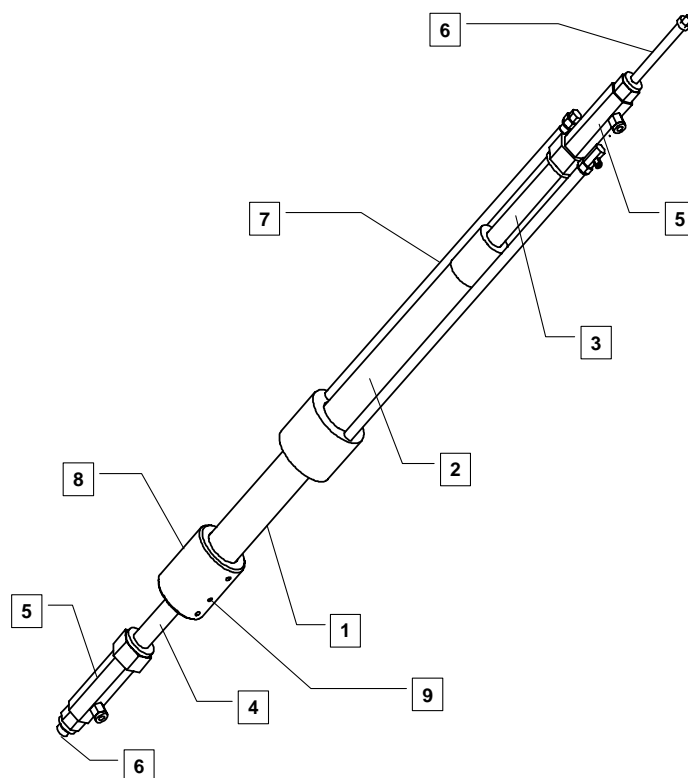
Tale analisi è data da tre contributi che vengono rappresentati attraverso il diagramma di Nyquist :

- 1) Resistenza, dovuta al passaggio degli ioni;
- 2) Capacitanza, dovuta all'accumulo delle cariche ioniche all'interfaccia dell'elettrolita-elettrodo;
- 3) Induttanza, funzione dell'impianto esterno es.:fili.

Nel caso specifico, per le prove di impedenza, è stata applicata una A.C. con un intervallo di frequenza che va da 1 MHz a 100 mHz con una tensione di 20 mV.

I componenti della semicella sono costituiti da tubi in allumina, per resistere all'aggressione dei sali fusi ed alle alte temperature, atti a consentire l'alloggio dei pellets che formano l'insieme anodo-matrice-catodo e l'adduzione dei gas nelle zone dove avvengono le reazioni.

Nella figura riportata di seguito, è schematizzato l'apparato utilizzato per i tests:



Sistema semicella

- (1) Corpo principale per alloggio catodo, anodo e matrice; nello stesso sono ricavati i fori per l'inserimento dei tubi porta elettrodi di riferimento
- (2) Tubo ritorno gas anodici
- (3) Tubo alimentazione gas anodici
- (4) Tubo alimentazione gas catodici
- (5) Raccordi alimentazione gas elettrodi
- (6) Collettori elettrici
- (7) Elettrodi di riferimento
- (8) Ghiera collegamento tubo adduzione gas catodici- supporto pellets
- (9) Foro scarico gas catodici

I collettori elettrici sono in nichel per l'anodo ed in acciaio inossidabile per il catodo. Tale scelta è legata alla presenza di due atmosfere diverse presenti nei due compartimenti elettrodi; infatti al catodo avviene una reazione in atmosfera ossidante per cui la scelta del materiale è ricaduta su un acciaio austenitico che resiste bene all'ossidazione, a discapito comunque di una migliore conducibilità elettrica che invece è garantita all'anodo con l'utilizzo di nichel.

La semicella è un sistema a quattro elettrodi, in quanto oltre all'anodo ed al catodo necessari per il funzionamento della stessa, sono presenti anche due elettrodi di riferimento identici per consentire la misura dei potenziali dei singoli elettrodi (nella sperimentazione è utilizzato un solo elettrodo di riferimento). In pratica si tratta di tubi in allumina all'interno dei quali è disposto un filo d'oro immerso nei carbonati fusi presenti sul fondo del tubo. Inoltre sullo stesso fondo è presente un foro che permette il contatto tra i sali del riferimento e il compartimento elettrodico all'interno del corpo della semicella.

L'avvio della semicella è stato effettuato secondo una procedura che ha consentito il riscaldamento graduale di tutti i componenti, in modo da non far subire a questi alterazioni di tipo chimico, fisico o meccanico.

Dopo aver montato l'apparato sperimentale la semicella è stata riscaldata secondo la seguente procedura:

da Tamb → T = 200°C ΔT = 1.66 °C/min  
da T = 200°C → T = 400°C ΔT = 0.1 °C/min  
da T = 400°C → T = 450°C ΔT = 0.16 °C/min  
da T = 450°C → T = 700°C ΔT = 1.66 °C/min

Le quattro rampe di temperatura sono state impostate attraverso il programmatore-controllore di temperatura.

L'intera procedura ha richiesto un tempo di avvio di 43h circa ed un tempo di misura pari a 2,5 settimane, il che ha comportato la possibilità di eseguire solamente un ciclo di test, con il sistema anodo/catodo/matrice ed i gas in ingresso con le composizioni e specifiche descritte in precedenza.

Una volta avviato il programma per lo start-up sono stati mandati in alimentazione i gas anodici e catodici con le seguenti portate:

ANODO: 100 cc/min

CATODO: 100 cc/min

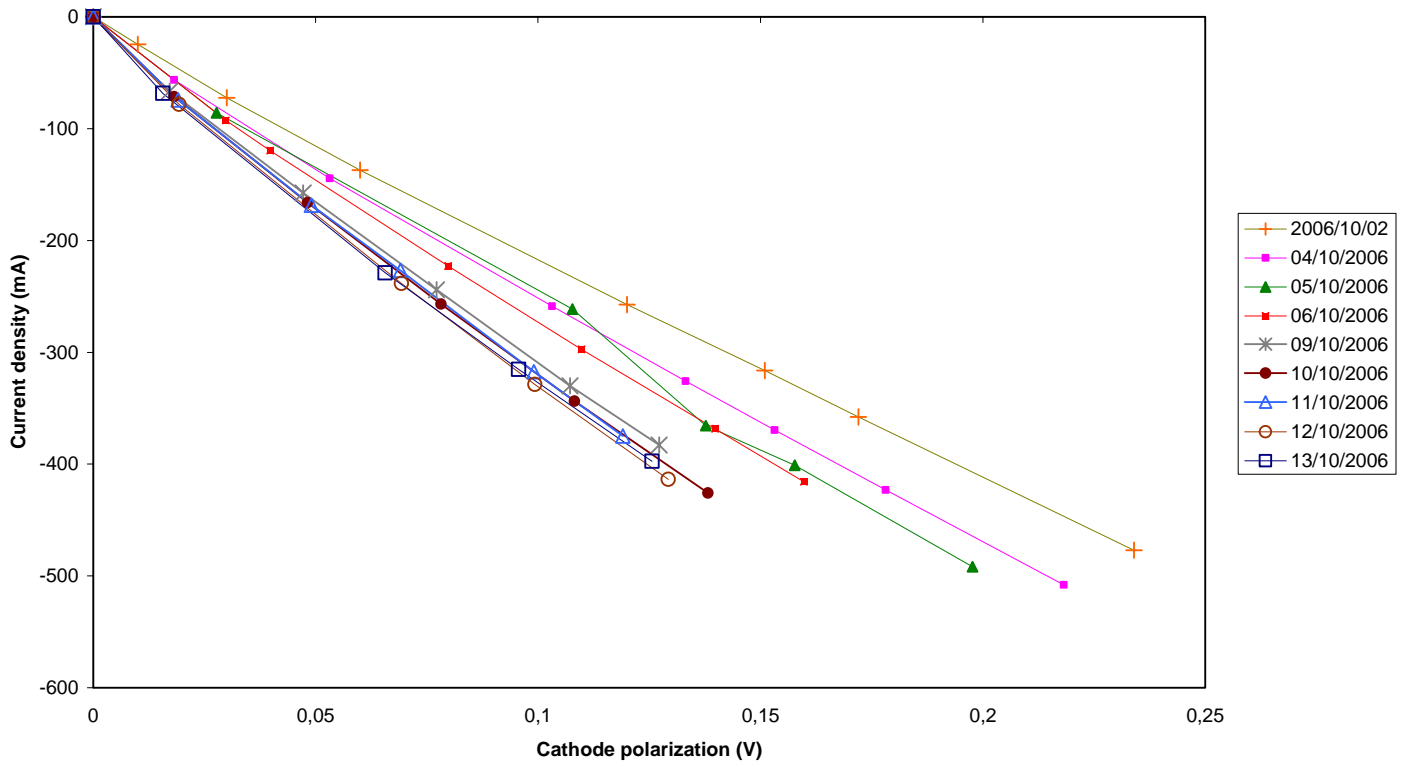
con pressioni di alimentazione per le linee pari a P = 1 bar.

In totale sono state condotte 72 misure di polarizzazione (catodica ed anodica), alternando due composizioni differenti di gas per elettrodo. Per ogni polarizzazione si è prevista una fase di 30 s in cui si è letto il valore di OCV dell'elettrodo preso in esame, ed un secondo blocco con il quale si imposta un intervallo di corrente I= 0 ÷ 450 mA (superficie utile pellet = 3 cm<sup>2</sup>). Sono state inoltre effettuate misure spettroscopiche di impedenza, anodiche e catodiche, per ogni polarizzazione effettuata.

I risultati sperimentali ottenuti dalle misure elettrochimiche di polarizzazione sono raffigurati nei grafici di seguito riportati. Si è scelto di riassumere i comportamenti studiati rappresentando in grafico l'andamento delle curve di polarizzazione al variare della composizione dei gas anodici e di quelli catodici.

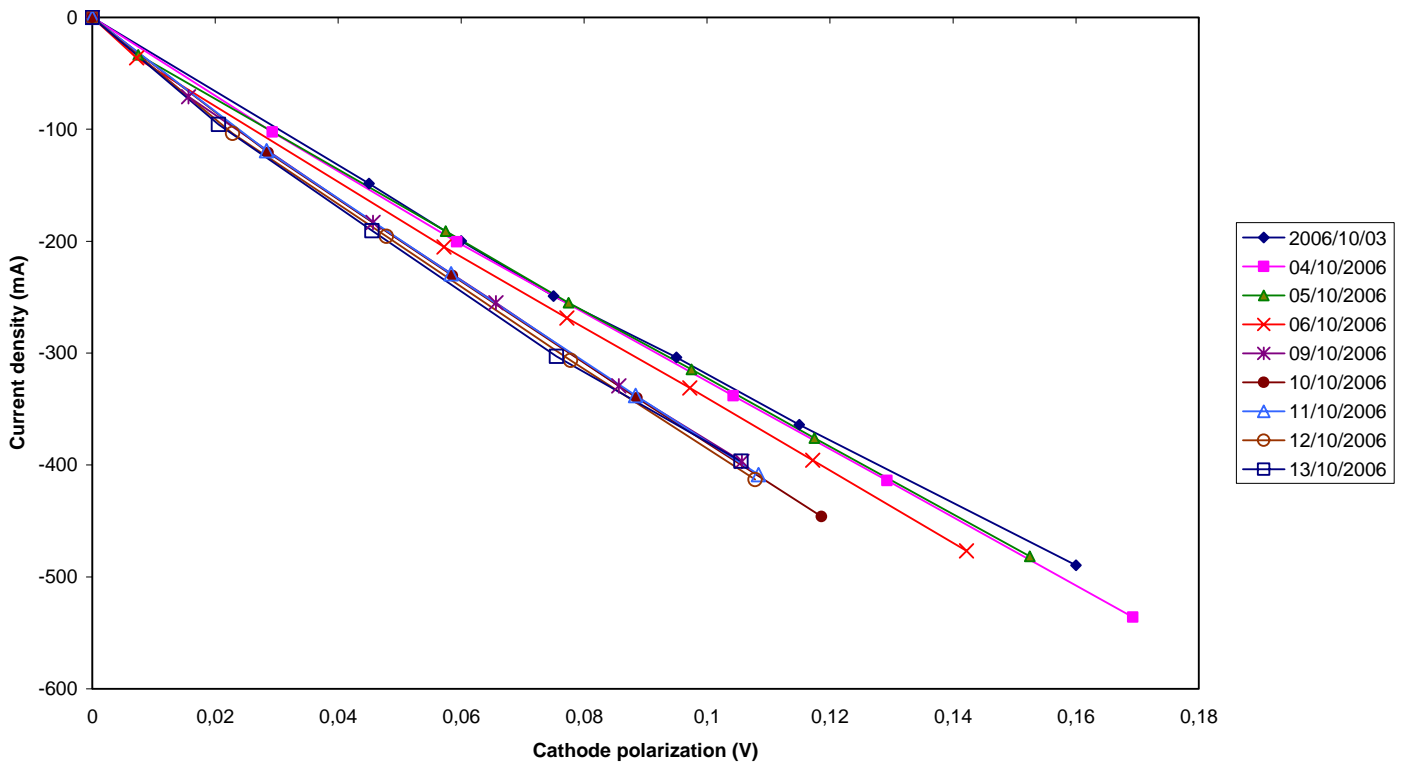
Nelle tabelle 1 e 2, sono invece riportati rispettivamente i valori di impedenza complessa, catodica ed anodica, ottenuti attraverso un modello cinetico basato sul "fitting" non lineare delle curve di polarizzazione (simulazione digitale), che si basa sul circuito equivalente ad una cella a combustibile descritto in precedenza.

Gas composition: An. Standard - Cat. Normal

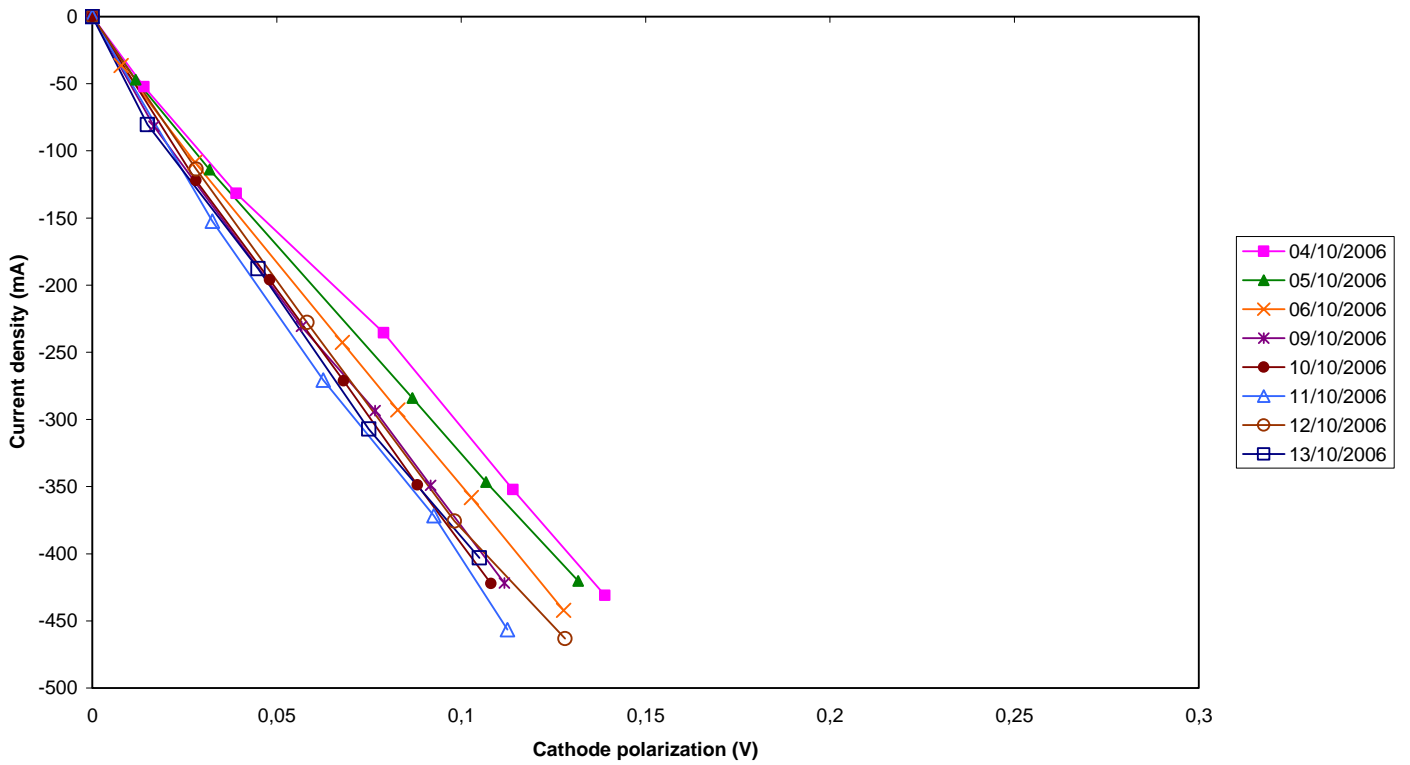




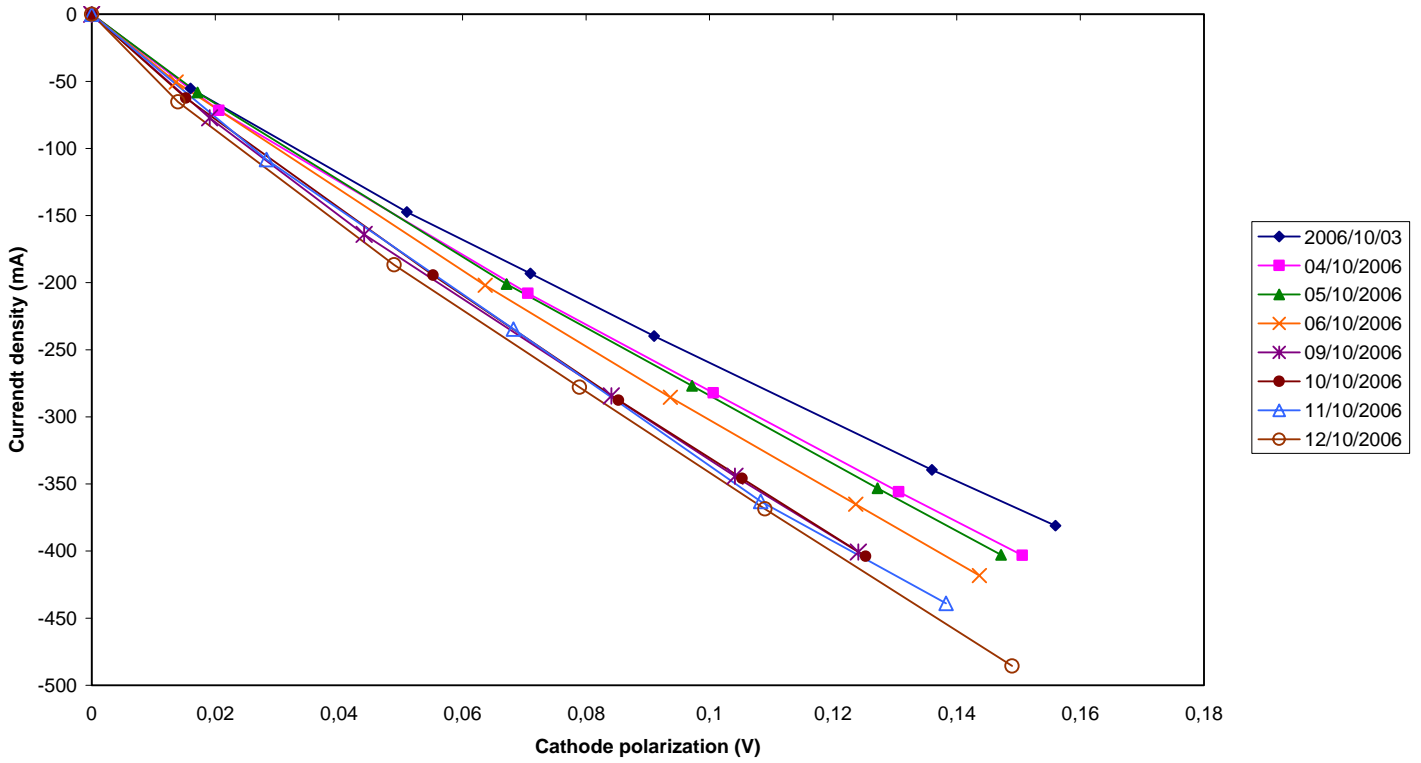
Gas composition: An. Standard - Cath. Sys



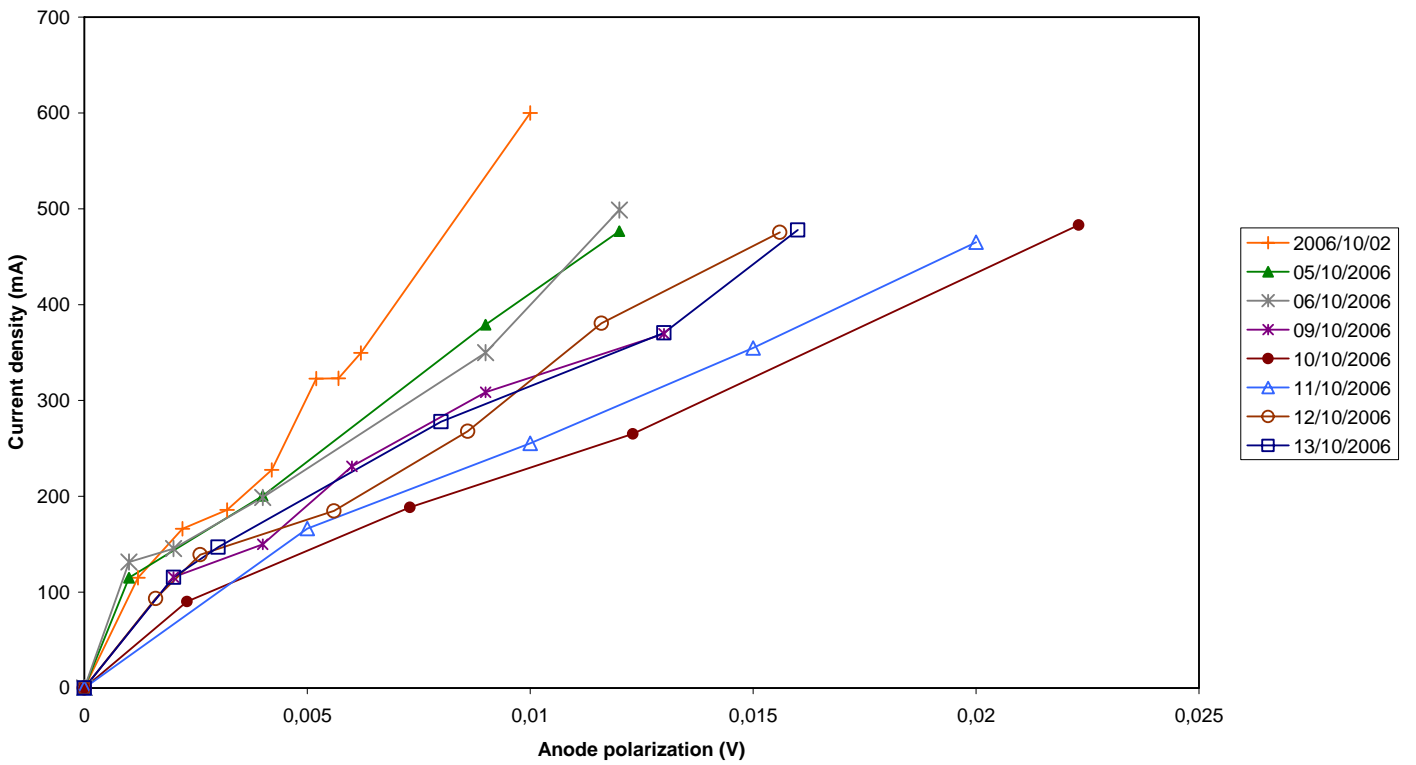
Gas composition: An. Coal - Cath. Sys



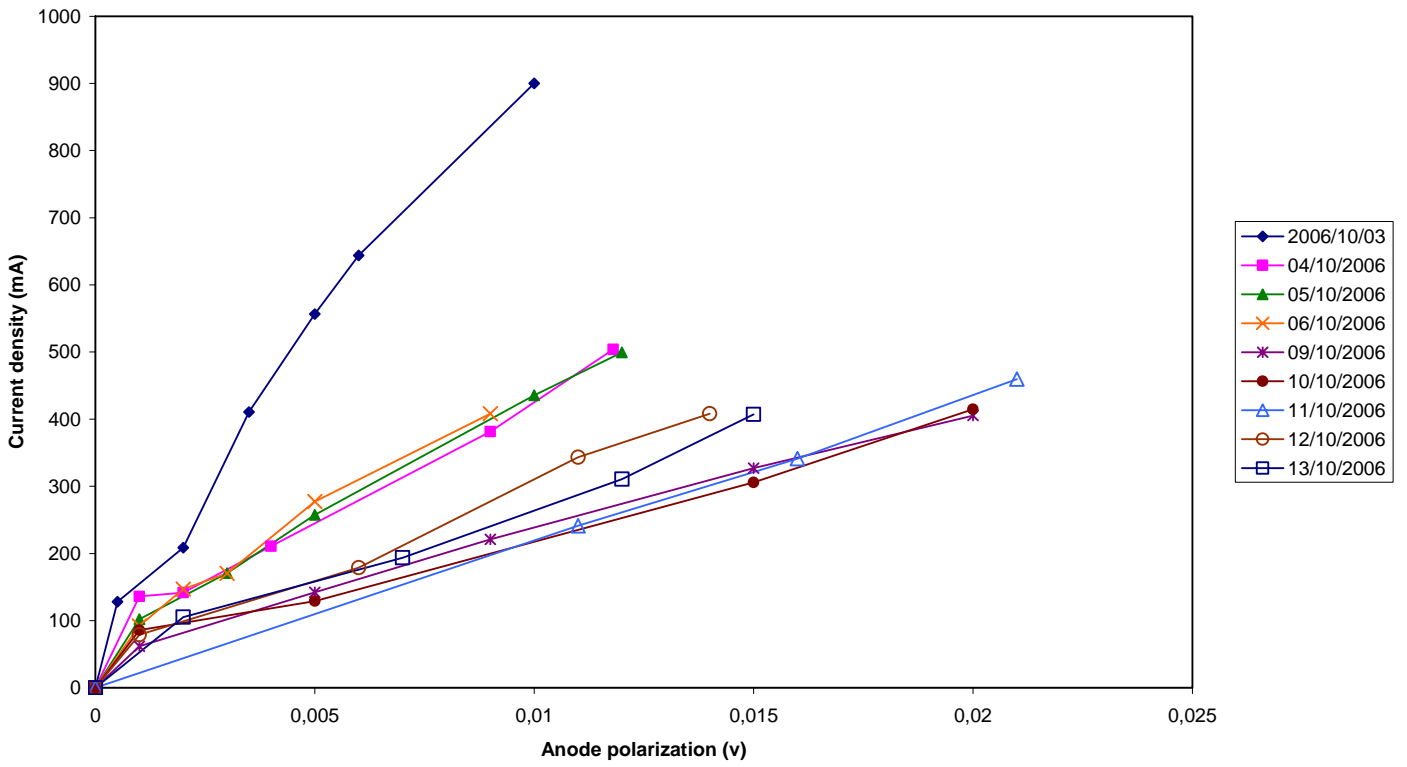
Gas composition: An. Coal - Cath. Normal



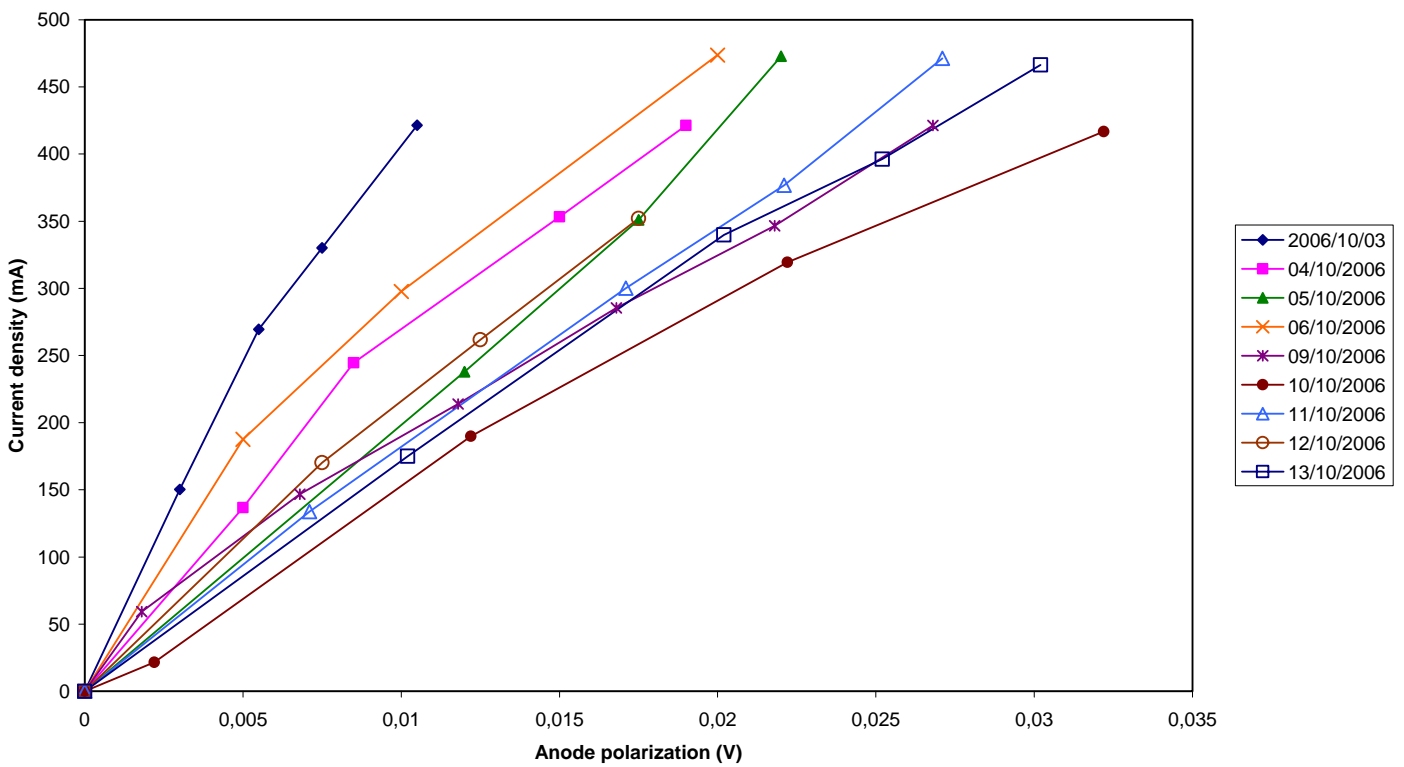
Gas composition: An Standard - Cat Normal



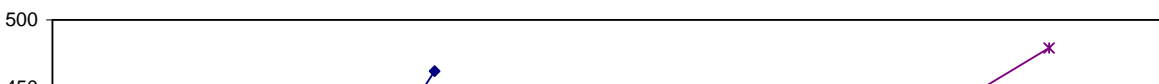
Gas composition: An. Standard - Cath. Sys



Gas composition: An. Coal - Cath. Sys



Gas composition: An. Coal - Cath. Normal



**Tab. 1 - Misure di spettroscopia di impedenza complessa catodica**

Run 06	an	cath	PolV	Pertur.	Rohm	Cd	Rct	WR	WT	WP
1002_1_	std	norm	5	10	0,09015	1,68E-13	1,16E-01	0,3676	0,0086	0,3328
1003_2_	std	sys	5	10	0,06597	2,43E-12	2,57E-02	0,3086	0,0046	0,3203
1003_3_	coal	sys	5	10	0,05088	1,52E-12	6,38E-02	0,28756	0,00517	0,32496
1003_4_	coal	norm	5	10	0,012074	5,97E-13	1,00E-01	0,3816	0,01194	0,30249
1004_1_	std	norm	5	10	0,13737	0,00168	2,27E-02	0,28432	0,01602	0,3305
1004_2_	std	sys	5	10	0,043792	1,25E-12	5,05E-02	0,26208	0,00692	0,31365
1004_3_	coal	sys	5	10	0,050882	6,58E-15	4,53E-02	0,25826	0,0056	0,33627
1004_4_	coal	norm	5	10	0,054033	4,41E-12	3,28E-02	0,34349	0,01334	0,30439
1005_1_	std	norm	5	10	0,046886	3,12E-12	2,66E-02	0,376	0,02024	0,29458
1005_2_	std	sys	5	10	0,070356	8,31E-13	8,82E-03	0,26633	0,00833	0,3134
1005_3_	coal	sys	5	10	0,05021	5,79E-13	2,77E-02	0,25914	0,00657	0,32949
1005_4_	coal	norm	5	10	0,022375	5,55E-16	4,98E-02	0,34393	0,01406	0,31147
1006_1_	std	norm	5	10	0,012619	3,65E-13	4,59E-02	0,36151	0,01999	0,29683
1006_2_	std	sys	5	10	0,012439	5,00E-20	4,83E-02	0,24283	0,00794	0,31331
1006_3_	coal	sys	5	10	0,019727	6,48E-12	4,61E-02	0,22743	0,00616	0,33865
1006_4_	coal	norm	5	10	0,008415	4,22E-13	0,05241	0,28879	0,01078	0,32794
1009_1_	std	norm	5	10	0,06639	7,98E-13	0,00780	0,31084	0,03026	0,30948
1009_2_	std	sys	5	10	0,11833	0,00693	7,99E-02	0,14801	0,0056	3,873
1009_3_	coal	sys	5	10	1,15E-01	4,68E-03	2,86E-02	0,14366	0,01386	0,35364
1009_4_	coal	norm	5	10	0,11233	0,00422	1,60E-02	0,20806	0,02277	0,33696
1010_1_	std	norm	5	10	0,096279	0,00284	0,00727	0,24343	0,02817	0,34477
1010_2_	std	sys	5	10	0,10055	0,00445	1,22E-08	0,19443	0,02524	0,27722

1010_4_	coal	norm	5	10	0,10029	0,00407	7,19E-08	0,24065	0,03346	0,30087
1011_1_	std	norm	5	10	0,09702	0,0044	2,12E-10	0,26612	0,0454	0,30443
1011_2_	std	sys	5	10	0,0989	0,00616	1,46E-09	0,2378	0,13902	0,20874
1011_3_	coal	sys	5	10	0,095413	0,00402	0,01456	0,1635	0,01554	0,33678
1011_4_	coal	norm	5	10	0,086897	0,00184	0,00445	0,22107	0,02156	0,35017
1012_1_	std	norm	5	10	0,056438	0,00322	0,00640	0,26121	0,07692	0,30692
1012_2_	std	sys	5	10	0,057851	0,00404	2,35E-10	0,23696	0,11252	0,24304
1012_3_	coal	sys	5	10	0,056559	0,00392	1,43E-09	0,22353	0,06693	0,25649
1012_4_	coal	norm	5	10	0,054519	0,00315	0,00645	0,24092	0,05139	0,31039
1013_1_	std	norm	5	10	0,042983	0,00149	8,69E-10	0,27644	0,15439	0,28904
1013_2_	std	sys	5	10	0,050667	0,00418	8,47E-10	0,23387	0,18019	0,2554
1013_3_	coal	sys	5	10	0,051919	0,00525	1,28E-09	0,21224	0,10899	0,25921

**Tab. 2 - Misure di spettroscopia di impedenza complessa anodica**

Run 06	an	cath	Pol V	Pertur	Rohm	Cd	Rct	WR	WT	WP
1002_1_	std	norm	10	10	0,061503	8,42E-01	0,004885	0,23694	220,8	0,42489
1003_2_	std	sys	10	10	0,075188	1,29E+00	0,005879	0,037785	2,065	0,43586
1003_3_	coal	sys	10	10	0,058572	2,014	2,77E-03	0,054363	10,56	0,32784
1003_4_	coal	norm	10	10	0,060348	2,30E+00	0,003911	0,047826	9,837	0,41153
1004_1_	std	norm	10	10	0,056519	1,27E+00	0,003275	0,032599	2,256	0,40067
1004_2_	std	sys	10	10	0,066183	2,98E+00	0,003725	0,034751	1,738	0,43708
1004_3_	coal	sys	10	10	0,065451	2,87E+00	0,006401	0,042559	5,177	0,41048
1004_4_	coal	norm	10	10	0,066135	1,28E+00	0,002352	0,042074	4,105	0,42848
1005_1_	std	norm	10	10	0,065365	7,86E-01	0,006458	0,034072	1,987	0,45006
1005_2_	std	sys	10	10	0,068217	4,37E+00	0,01037	0,025386	1,531	0,56434
1005_3_	coal	sys	10	10	0,063667	2,79E+00	0,007779	0,040526	3,73	0,45197
1005_4_	coal	norm	10	10	0,060643	2,69E+00	0,004432	0,03902	3,133	0,4856
1006_1_	std	norm	10	10	0,064124	5,96E-01	0,005825	0,03469	1,956	0,42417
1006_2_	std	sys	10	10	0,066243	2,25E+00	0,006783	0,035937	1,731	0,47318
1006_3_	coal	sys	10	10	0,064844	3,37E+00	0,009373	0,040397	5,835	0,45361
1006_4_	coal	norm	10	10	0,063802	1,83E+00	0,004914	0,042259	4,843	0,4397
1009_1_	std	norm	10	10	0,044086	1,27E-01	0,009816	0,047859	2,633	0,36292
1009_2_	std	sys	10	10	0,041665	1,12E-01	0,008332	0,050549	2,393	0,38789
1009_3_	coal	sys	10	10	0,038491	7,45E-02	0,006986	0,056049	5,087	0,31275
1009_4_	coal	norm	10	10	0,039946	1,34E-01	0,011947	0,058446	9,839	0,37459
1010_1_	std	norm	10	10	0,036945	9,87E-02	0,007123	0,05477	3,382	0,30861
1010_2_	std	sys	10	10	0,034111	3,60E-02	0,004636	0,062719	4,087	0,29047

1010_3_	coal	sys	10	10	0,033766	3,26E-02	0,005319	0,10174	36,34	0,26667
1010_4_	coal	norm	10	10	0,033801	4,55E-02	0,002597	0,12149	299	0,20636
1011_1_	std	norm	10	10	0,031816	8,86E-02	0,0037	0,074497	14,82	0,2499
1011_2_	std	sys	10	10	0,032144	1,04E-01	0,007939	0,050692	2,669	0,3675
1011_3_	coal	sys	10	10	0,02628	1,03E-02	0,001625	0,039204	0,19071	0,26686
1011_4_	coal	norm	10	10	0,031123	6,65E-02	1,86E-08	0,20286	20113	0,17382
1012_1_	std	norm	10	10	0,041277	5,75E-01	0,011081	0,041754	2,248	0,37967
1012_2_	std	sys	10	10	0,042143	6,82E-01	0,01042	0,046592	2,557	0,40863
1012_3_	coal	sys	10	10	0,042508	1,13E+00	0,010776	0,044326	3,826	0,5133
1012_4_	coal	norm	10	10	0,042011	9,64E-01	0,012735	0,067406	7,654	0,43269
1013_1_	std	norm	10	10	0,038137	7,27E-01	0,009322	0,057465	4,68	0,33719
1013_2_	std	sys	10	10	0,038353	6,88E-01	0,010019	0,051737	2,723	0,39157
1013_3_	coal	sys	10	10	0,038739	1,15E+00	0,012525	0,06329	9,584	0,43259
1013_4_	coal	norm	10	10	0,040045	1,31E+00	0,017114	0,044854	6,797	0,43083

## Conclusioni

Le curve di polarizzazione e le misure spettroscopiche di impedenza elettrochimica dei componenti (anodo, catodo) di una cella a combustibile a carbonati fusi, sono state effettuate al fine di valutare la conducibilità dei materiali impiegati un funzione, anche, delle composizioni di gas anodici e catodici impiegati.

Dai grafici sopra riportati, è possibile estrapolare le perdite di sovrapotenziale a carico degli elettrodi della cella a carbonati fusi nel tempo, che sono risultate essere:

*Perdite di sovrapotenziale a carico dell'elettrodo catodico:*

- da -66 mA (I giorno) a -100 mA a 100 mV (Anodo Std – Catodo Normal)
- da -100 mA (I giorno) a -126 mA a 100 mV (Anodo Std – Catodo Sys)
- da -100 mA (I giorno) a -133 mA a 100 mV (Anodo Coal – Catodo Sys)
- da -86,6 mA (I giorno) a -113,3 mA a 100 mV (Anodo Coal – Catodo Normal)

*Perdite di sovrapotenziale a carico dell'elettrodo anodico:*

- da 200 mA (I giorno) a 100 mA a 10 mV (Anodo Std – Catodo Normal)
- da 300 mA (I giorno) a 86,6 mA a 10 mV (Anodo Std – Catodo Sys)

- da 136 mA (I giorno) a 58,3 mA a 10 mV (Anodo Coal – Catodo Sys)
- da 133,3 mA (I giorno) a 58,3 mA a 10 mV (Anodo Coal – Catodo Normal)

Dai dati sopra riportati, si evince che nel caso delle misure di polarizzazione anodica le perdite minori di sovrapotenziale sono state registrate nel caso di utilizzo della combinazione “anodo: standard-catodo:normal”, quale copertura di gas di alimentazione. Tale risultato è probabilmente attribuibile alla più bassa % di H<sub>2</sub> presente nella composizione di gas tipo coal rispetto a quella normal, che comporta una diminuzione della superficie attiva del pellets anodico.

Le perdite di sovrapotenziale catodico, evidenziano invece un migliore comportamento nel caso di utilizzo della combinazione anodo:coal-catodo:normal quale gas di copertura. Questo comportamento è giustificabile sulla base dei problemi di trasferimento di massa che avvengono a carico dell'intero sistema catodo-matrice-anodo. Infatti è noto che un'eccessiva pressione parziale della specie O<sub>2</sub> comporta un aumento della diffusione della fase gas, d'altro canto però una troppo bassa % di O<sub>2</sub> nella composizione del gas di copertura potrebbe portare a problemi di perdite di sovrapotenziale eccessive. Un buon compromesso è quindi risultato essere una composizione di gas catodico che comprenda una discreta % di specie O<sub>2</sub> (15%) e che presenti una pressione parziale di CO<sub>2</sub> tale da rimediare alle eventuali perdite di sovrapotenziale.

Si ritiene, invece che una maggiore ed approfondita indagine sia richiesta per verificare i risultati delle misure di impedenza complessa derivate a seguito delle misure di polarizzazione. A tal proposito è nata l'idea di pianificare un'attività di collaborazione che preveda indagini spettroscopiche, presso i laboratori del CNR di Messina, allo scopo di meglio comprendere le problematiche inerenti l'impedenza spettroscopica del sistema: *anodo (ECN)-matrice (Li/Na)-catodo (AIST)*.

*Il fruitore*

*Dott. V. Chiodo*

*Il proponente*

*Ing. S. Freni*