



SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA  
DIVISIONE DI ELETTROCHIMICA

# GEI 1991

Giornate dell'Elettrochimica Italiana



16-19 Settembre 1991  
Università di Modena  
Dipartimento di Chimica

*Comportamento elettrochimico di complessi di Co(II) e Co(III), con 4,6-dimetil-2-tiopirimidina e loro interazione con O<sub>2</sub>.*

13. S. Roffia, V. Concialini, C. Paradisi, F. Maran, E. Vianello  
*Meccanismo di autoprotoneazione nella riduzione elettrochimica di idrossichinoline.*
14. R. Andreoli, L. Benedetti, M. Borsari, C. Fontanesi, G. Gavioli, G. Grandi  
*Riduzione elettrochimica del cloruro di dansile in solventi organici. Ruolo della basicità del solvente nel processo globale.*

### C - Corrosione, Elettrodeposizione e Trattamenti di Superficie. Conversione dell'Energia

1. L. Giorgi, G. M. Ingo, B. Ferri, L. Pacelli, V. Ferrari  
*Metodi elettrochimici e spettroscopici per la caratterizzazione di rivestimenti sottili Cr/CrO<sub>x</sub>.*
2. D. Narducci, J. J. Cuomo, D. L. Pappas, K. Sachdev  
*Un'applicazione della spettroscopia di impedenza elettrochimica nella valutazione non-distruttiva della frattura meccanica di interfasi metallo/dielettrico.*
3. M. Fabrizio, G. Mengoli, M. Musiani, F. Paolucci  
*Inclusione di inibitori di corrosione in rivestimenti poliossifenilenici ottenuti per elettropolimerizzazione.*
4. G. Cerisola, A. Barbucci, R. Crosa, E. Miglio  
*Metodi di testing elettrochimici per il controllo dell'efficacia di rivestimenti protettivi contro la corrosione delle armature nel cemento armato.*
5. D. De Filippo, A. Rossi, B. Elsener, S. Virtanen  
*Resistenza alla corrosione di leghe amorfe: uno studio elettrochimico e di analisi di superficie.*
6. D. Atzei, D. De Filippo, A. Rossi  
*Elettrodeposizione di rame e ottone su acciaio in continuo e ad alta densità di corrente.*
7. L. Giorgi, E. Simonetti, A. Pozio  
*Caratterizzazione di catodi per celle a combustibile a carbonati fusi mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica.*
8. V. Ferrari, L. Pacelli, M. Campioni, L. Giorgi  
*Metodo elettrochimico per la misura della porosità del tin free steel.*
9. L. Fedrizzi, R. Fratesi, L. Ciaghi, G. Biscaglia, G. Roventi, P. L. Bonora  
*Studio del comportamento a corrosione di laminati zincati sottoposti a deformazione meccanica.*
10. A. Frignani, M. Tassinari, G. Trabanelli  
*Derivati acetilenici quali inibitori della corrosione del ferro in acido.*
11. L. Fedrizzi, R. Fratesi, G. Roventi  
*Transizione da codeposizione anomala a normale nell'elettrodeposizione di leghe zinco-nichel.*
12. D. Buttinelli, C. Lupi, E. Beltowska-Lehman, A. Riesenkauf

CARATTERIZZAZIONE DI CATODI PER CELLE A COMBUSTIBILE  
A CARBONATI FUSI MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA  
ELETTROCHIMICA

L. Giorgi\*, E. Simonetti\*, A. Pozio°

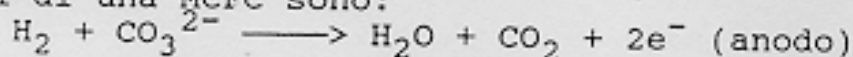
\* ENEA, ENE/FORI/TIEC, CRE Casaccia, Via Anguillarese n. 301,  
00060 S. Maria di Galeria (Roma)

° Dipartimento di Chimica, Università di Roma «La Sapienza», P.le A. Moro n. 5, 00185 Roma

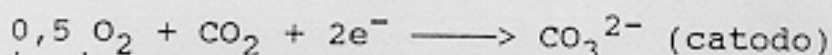
Negli ultimi anni gli studi sulle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) si sono intensificati per la potenziale elevata efficienza di conversione dell'energia chimica in energia elettrica, in combinazione con un basso impatto ambientale.

La cella consiste in una struttura multistrato a tre componenti: un anodo di Ni-10Cr, un catodo di Ni ossidato e litiato in situ [NiO(Li)], entrambi porosi e separati da una matrice ceramica [LiAlO<sub>2</sub>] impregnata con una miscela eutettica di carbonati [Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 62/38 %mol].

Le reazioni elettrochimiche globali ai singoli elettrodi di una MCFC sono:



e



Tali reazioni avvengono su elettrodi porosi in cui e' presente un contatto triplo gas/solido/elettrolita liquido; pertanto si tratta di un sistema molto complesso da studiare. Per tale ragione e' molto difficile confermare la validita' dei modelli proposti per gli elettrodi porosi [1,2].

Lo scopo del presente lavoro e' quello di investigare l'interfaccia elettrodo poroso/carbonati fusi nel caso del catodo in una MCFC da laboratorio. A tale scopo e' stata impiegata la tecnica della spettroscopia di impedenza elettrochimica (SIE) con una cella con due catodi di nichel da 3 cm<sup>2</sup> e due elettrodi di riferimento Au/O<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>. Le misure sono state effettuate nel campo di temperature 500+700 °C, cambiando le composizioni dei gas e mantenendo costante il loro flusso (200 ml/min).

Mediante la SIE e' stata determinata l'energia di attivazione per il processo di conduzione da parte della matrice elettrolitica (fig. 1) ed e' stata verificata, variando pO<sub>2</sub> e pCO<sub>2</sub>, la presenza di diversi fenomeni (reattivi e diffusivi) che contribuiscono al processo

catodico (fig. 2).

I dati relativi alle misure SIE evidenziano un fenomeno di depressione degli spettri, il quale è indipendente dalla composizione dei gas e pertanto è una conseguenza della struttura porosa degli elettrodi. Quindi il circuito equivalente del catodo può essere assimilato ad una rete R-C-CPE [3] e dopo avere corretto, per via matematica, la depressione dello spettro può essere analizzato simulandolo con un circuito C-R-O. L'elemento circuitale O rappresenta un sistema in cui si ha uno strato di diffusione di lunghezza finita. L'impedenza di tale elemento è una espressione del tipo

$$Z(\Omega) = \tanh[B/(j\Omega)] / [Y^* \sqrt{(j\Omega)}]$$

in cui i parametri B e  $Y^*$  contengono il coefficiente di diffusione delle specie gassose reagenti e altri coefficienti dipendenti dal sistema, come lo spessore del film di elettrolita.

Il fatto che uno degli elementi simulanti l'interfaccia catodo/carbonati fusi sia un R-O e conferma che i pori degli elettrodi non sono completamente allagati, ma che le loro pareti sono ricoperte con un film talmente sottile che il gradiente di concentrazione delle specie reattive è concentrato nel film stesso.

- [1] R. de Levie, Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng. 6 (1967) 329  
 [2] Y. Yuh, Ph. D. Thesis, Illinois Institute of Technology, Dicembre 1985  
 [3] L. Giorgi, E. Simonetti, G. Gavelli, NATO-ASI "Electrified Interfaces in Physics, Chemistry and Biology", p.16, 23 luglio+3 agosto 1990, Varenna (Como)

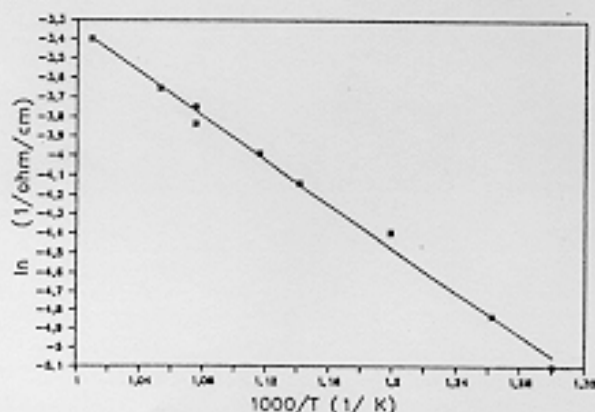


Fig.1-Diagramma di Arrhenius ( $p_{O_2}=0,14$  atm,  $p_{CO_2}=0,3$  atm,  $p_{N_2}=0,56$  atm)

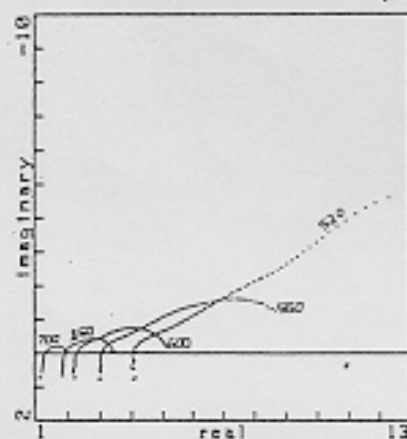


Fig.2-Spettri SIE a diverse temperature ( $p_{O_2}=0,14$  atm,  $p_{CO_2}=0,5$  atm,  $p_{N_2}=0,36$  atm)