

STABILITA' DI ELETTRODI POROSI IN CARBONATI FUSI:
CONFRONTO FRA Li_xNiO , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ E Li_xCoO_2

Leonardo Giorgi, Elisabetta Simonetti, Alfonso Pozio, Francesca Zarzana

ENEA, C.R.E. Casaccia, ERG-TEA-ECHI,
Via Anguillarese 301, 00060 S. Maria di Galeria (Roma)

Uno dei maggiori problemi per la commercializzazione delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) e' la lenta, ma costante, dissoluzione del catodo di ossido di nichel litiato in situ (Li_xNiO). In risposta a tale problema e' necessario sviluppare nuovi materiali catodici alternativi, i quali devono possedere vari requisiti [1] tra cui la stabilita' in carbonati alcalini fusi a 650 °C e' essenziale per poterne prevedere l'uso in sistemi MCFC.

Per lo sviluppo di tali materiali sono stati sintetizzati campioni di polveri di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (LASCO) [1], Li_xCoO_2 (LICO) [2] e LiCoO_2 drogata con metallo alcalino terroso (LICOA). La loro stabilita' in carbonati alcalini fusi ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3 = 62/38 \text{ \%mol}$) a 650 °C in atmosfera catodica ($\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2=14/30/56 \text{ \%v}$) e' stata verificata mediante misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (SIE) su elettrodi porosi ottenuti per pressatura a freddo. Come termine di confronto sono stati utilizzati elettrodi di nichel ossidati e litiati (LINIO) in situ in una cella simmetrica di allumina [1]. Le prove di stabilita' sono state condotte per tempi variabili fra 500 e 2000 ore, sia a temperatura costante che variabile, cambiando sporadicamente la composizione dei gas.

Tutti i materiali mostrano spettri SIE in cui e' evidente la presenza di uno strato di diffusione finito, tipico di sistemi che lavorano in condizioni di film sottili di elettrolita. Inoltre gli spettri sono depressi a bassa frequenza a causa della struttura porosa degli elettrodi e l'angolo di depressione e' stato utilizzato per seguire nel tempo l'evoluzione della sinterizzazione dei materiali. Altri due parametri presi in considerazione sono stati la resistenza degli elettrodi R_e e quella totale di polarizzazione (trasferimento di carica + diffusione) R_p . Nel caso dell'LINIO sia R_e che R_p si mantengono costanti nel tempo, mentre per il LASCO si ha una notevole variazione di R_p , dovuta in realta' alla formazione di un film superficiale poco conduttore. Per le cobaltiti di litio si hanno due comportamenti opposti [3]: il LICO mostra un andamento crescente dell' R_p nel tempo, mentre nel caso del LICOA il valore dell' R_p diminuisce leggermente nel tempo. Il LICOA ha un comportamento che si avvicina molto a quello del LINIO, sia come valore di R_p che come comportamento cinetico. Inoltre la solubilita' in carbonati fusi (6 ppm) e' nettamente inferiore a quella del LINIO (48 ppm).

Bibliografia

1. L. Giorgi, M. Carewska, E. Simonetti, S. Scaccia, F. Croce, A. Pozio, in *Electrochemical Technology of Molten Salts*, Molten Salt Forum Vol.1&2, Trans Tech Publ., 1993
2. L. Giorgi, E. Simonetti, F. Zarzana, *Giornate dell'Elettrochimica Italiana 1994*, 11-14 Ottobre 1994, Padova
3. L. Giorgi, E. Simonetti, F. Zarzana, *3rd Int. Symp. on Electrochem. Impedance Spectroscopy EIS95*, 7-13 Maggio 1995, Neuwpoort (Belgio)