



Divisione di Elettrochimica
Società Chimica Italiana



(7), (8), (9), (10)

GEI '97
Giornate
dell'Elettrochimica Italiana

dedicate
al professor Giuseppe Bianchi

Villa Carlotta, Belgirate
17-20 settembre 1997

STUDIO DELLA REAZIONE DI RIDUZIONE DELL'OSSIGENO
SU ORO, OSSIDO DI NICHEL E COBALTITE DI LITIO
IN CARBONATI ALCALINI FUSI A 650 °C

E. Simonetti, L. Giorgi, F. Zarzana, A. Pozio

Sezione Conversione Elettrochimica dell'Energia, ENEA, C.R. Casaccia
Via Anguillarese 301, 00060 S. Maria di Galeria (Roma)

Negli ultimi anni la maggior area di ricerca nel campo delle celle a combustibile a carbonati fusi e' stata rappresentata dallo studio dei materiali catodici poiche' il catodo di ossido di nichel normalmente utilizzato, presenta problemi di solubilita' elevata in carbonati fusi. Tra i materiali alternativi presi in considerazione, la cobaltite di litio mostra caratteristiche chimico-fisiche [1] paragonabili a quelle dell'ossido di nichel, ma presenta una solubilita' piu' bassa (NiO 40 ppm di Ni, LiCoO₂ 6 ppm di Co) [2].

Allo scopo di confrontare l'ossido di nichel, la cobaltite di litio stechiometrica e quella drogata con magnesio, si e' proceduto allo studio della reazione di riduzione dell'ossigeno su tali materiali e su di un elettrodo di oro, il quale non possiede alcun effetto catalitico, utilizzando la voltammetria ciclica. Le misure sono state effettuate in una miscela di carbonati di litio e di potassio alla composizione di Li/K=38/62 %mol, a 650 °C ed a tre diverse composizioni gassose (CO₂=100%, O₂/CO₂=33/67 %, O₂=100 %). L'elettrodo di riferimento e' stato realizzato con un filo di oro inserito in un tubicino di allumina forato nel quale e' stata fatta fluire una miscela di ossigeno e anidride carbonica a composizione costante (O₂/CO₂=33/67 %). Il contro elettrodo era costituito da una lamina di oro. Ciascuna scansione di potenziale effettuata da 0 a -1 V vs O₂/CO₂, e' stata preceduta da una prepolarizzazione anodica dell'elettrodo. Dai voltammogrammi ottenuti a diverse velocita' di scansione e' stato possibile: valutare la stabilita' dei materiali in esame, individuare le specie ioniche che partecipano alla reazione, calcolare alcuni parametri elettrochimici che caratterizzano la cinetica di riduzione dell'ossigeno sull'elettrodo. In tutti i materiali esaminati il picco principale di riduzione dell'ossigeno si trova intorno a -0.1 V mentre un secondo picco poco riproducibile e di scarsa intensita' compare intorno a -0.6 V. Il primo picco, vicino al potenziale di equilibrio dell'elettrodo, dovrebbe essere dovuto alla presenza di ioni perossido mentre il secondo puo' coinvolgere una diversa specie di ossigeno ridotta, probabilmente lo ione superossido. Sono stati determinati il coefficiente di trasferimento (α) e la corrente di scambio (i_0). In tutte le atmosfere gassose e' stato ricavato un valore di α molto vicino a 0.5 per Au e NiO-Li. La cobaltite di litio tal quale e quella drogata con magnesio, molto piu' stabile, mostrano invece i_0 piu' elevate ed α piu' basso lasciando supporre un meccanismo di reazione in cui il materiale esercita un effetto catalitico notevole.

Bibliografia

1. I. Uchida, T. Nishina, Y. Mugicura, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, 206 (1986) 229
2. M. Carewska, A. Di Bartolomeo, S. Scaccia, *Thermochim. Acta*, 269/270 (1995) 491
3. L. Giorgi, M. Carewska, S. Scaccia, E. Simonetti, F. Zarzana, *Denki Kagaku*, 64 (1996) 482