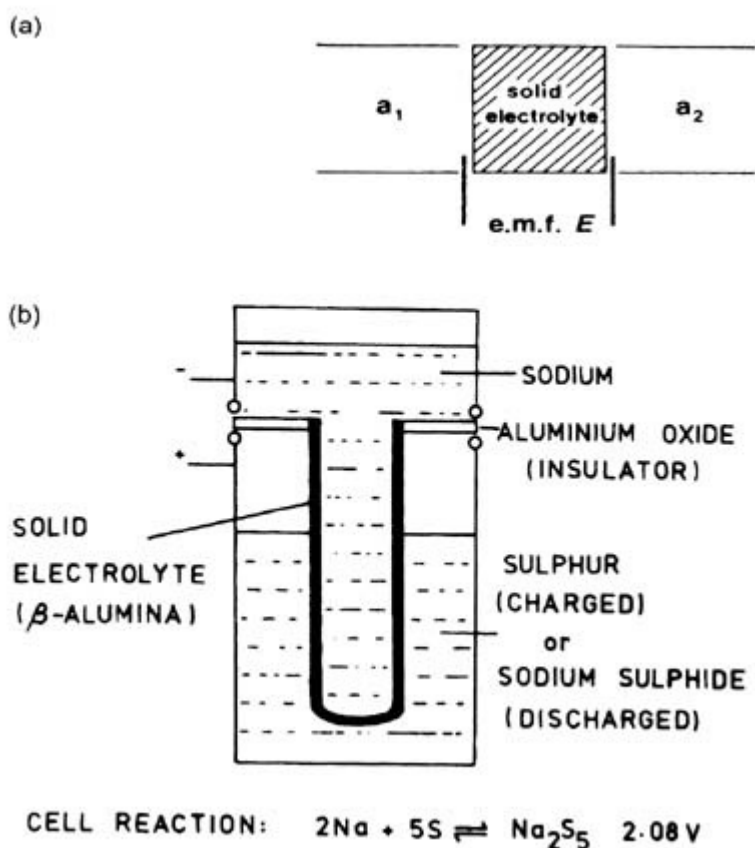


Applicazioni degli elettroliti solidi

Le celle elettrochimiche che contengono elettroliti solidi hanno una ampia gamma di impieghi, molti dei quali non sono possibili con celle contenenti elettroliti liquidi. Una cella schematica (Figura a) contiene un membrana di un elettrolita solido che separa due scomparti elettrodici. Questi possono contenere solidi, liquidi o gas, simili o diversi, e.g. ossigeno gassoso a due diverse pressioni o due reagenti di una reazione, e.g. sodio e zolfo (Figura b).

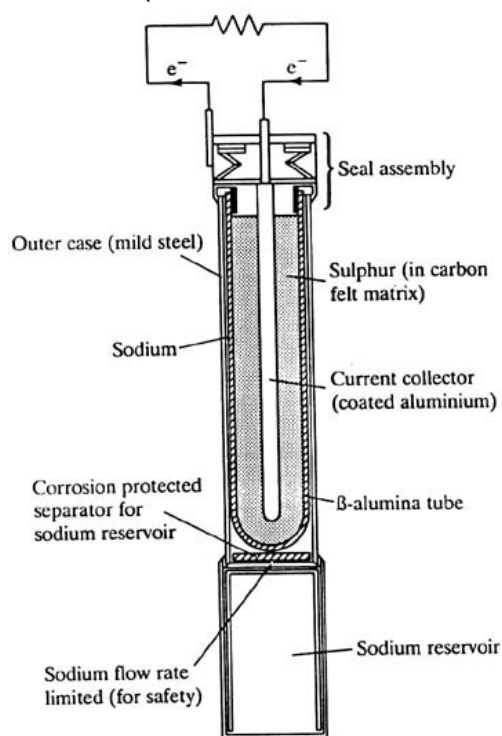


Tali celle o *batterie a stato solido* trovano una grande possibilità di applicazioni, come fonti energetiche o sensori e il vantaggio del loro impiego consiste nel fatto che possono operare in un ampio intervallo di temperature, durare a lungo e aver piccole dimensioni.

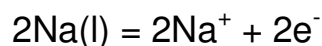
Una batteria **secondaria** (o **storage battery**) è reversibile perché, quando la reazione chimica si è conclusa, la concentrazione dei reagenti può essere ripristinata invertendo la reazione di cella mediante l'uso di energia elettrica esterna. Invece, quando una batteria **primaria** si è scaricata la reazione non può essere invertita e la batteria diventa inutile.

La batteria sodio-zolfo. La cella Na/S utilizza $\text{Na}^+\beta$ -allumina come elettrolita solido. E' una batteria secondaria ad *alta densità*, cioè ha un alto rapporto energia-potenza su massa, ed è in corso di grande sviluppo per l'impiego sulle automobili elettriche e per altri usi in campo energetico.

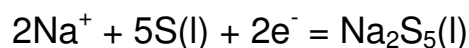
Consiste di un anodo di Na fuso e di un catodo di zolfo fuso separati dall'elettrolita solido (β -allumina di sodio). Di solito, la β -allumina viene fabbricata a forma di tubo chiuso ad una estremità con Na all'interno e S all'esterno (o viceversa, come in Figura). L'armatura esterna è di acciaio e serve



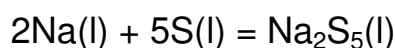
come collettore di corrente. All'interfaccia dell'elettrolita solido con il sodio fuso gli atomi di Na perdono l'elettrone e l' Na^+ entra nella β -allumina. La reazione è:



All'interfaccia dell'elettrolita solido con lo zolfo avvengono reazioni complesse che formano polisolfuri di sodio, nella prima fase di scarica si ha:



In totale:

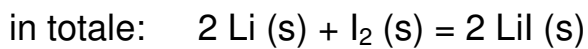
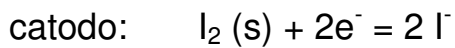
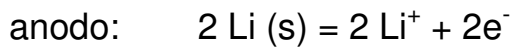


In seguito si formano polisolfuri più semplici e la scarica termina ad una composizione Na_2S_3 . Nonostante la complessità delle reazioni il processo può essere invertito applicando corrente da una fonte esterna, così la cella può essere ricaricata.

La cella Na/S opera ad una T tra 300 e 350 °C, che corrisponde alle più basse temperature alle quali i prodotti sono fusi, in un ampio intervallo di composizioni. Il voltaggio a circuito aperto della cella dipende dal livello di carica e dalla temperatura. Il valore massimo a 300 °C è 2.08 V.

Batteria Li/LiI/I₂ . Mentre la batteria Na/S è una cella di potenza per impieghi in campo energetico, tipi diversi di celle sono necessari in altri casi: batterie miniaturizzate, che operano a temperatura ambiente e hanno lunga durata, trovano applicazione nei circuiti microelettronici. Hanno avuto soddisfacente impiego in questo campo diverse celle, tra cui Ag/RbAg₄I₅/I₂ (0.65 V) e Li/LiI/I₂ (2.8 V). In entrambe, lo iodio non può da solo essere usato come catodo perché non ha sufficiente conduttività elettronica per sostenere una corrente di scarica; si usano invece specie come (CH₃)₄N⁺I₃⁻, contenente anioni poliioduro, e il complesso a trasferimento di carica iodio poli(2-vinil piridina). La cella Li/I₂ è molto usata per applicazione nei pacemaker cardiaci. Quando è usata a 37 °C e con correnti da 1 a 10 mA cm⁻², si stima che possa operare almeno per dieci anni.

Le reazioni di ossidazione e riduzione che avvengono sono:



Lo ioduro di litio contiene difetti di Schottky, gli ioni Li^+ passano attraverso l'elettrolita solido mentre gli elettroni vanno nel circuito esterno.

Sensori di gas. Una delle applicazioni più interessanti della zirconia stabilizzata è nei misuratori o sensori di ossigeno. In figura l'elettrolita solido separa due regioni contenenti ossigeno a diverse pressioni, $p' > p''$. La pressione del gas tende ad uguagliarsi, così ioni ossigeno tendono a passare attraverso la zirconia stabilizzata da sinistra a destra. Questa tendenza produce una differenza di potenziale, che indica la presenza di ossigeno (nei sensori). Una misura di questo potenziale fornisce una misura della pressione di ossigeno (nei misuratori di ossigeno). Le reazioni di ossidazione e riduzione sono:

