

## Pile Litio ione

M. Pasquali

Le pile sono dispositivi nei quali l'energia chimica è trasformata in energia elettrica, attraverso una reazione elettrochimica di ossido riduzione, in cui il trasferimento di elettroni da un materiale ad un altro avviene attraverso un circuito elettrico e non direttamente come accade per le normali reazioni di ossido riduzione. Le parti essenziali di tali dispositivi sono:

- **Anodo** costituito da una specie riducente, quella caratterizzata da un valore di potenziale più basso, è il semielemento in cui si ha il processo di ossidazione con conseguente passaggio di elettroni al circuito elettrico.
- **Catodo** costituito dalla specie ossidante, caratterizzata dal potenziale più alto, è il semielemento in cui si osserva il processo di riduzione grazie agli elettroni che provengono dal circuito elettrico.
- **Soluzione Elettrolitica** è un conduttore ionico che permette il trasferimento di ioni tra anodo e catodo.

Si distinguono pile (I) in cui si ha la trasformazione di energia chimica in energia elettrica e pile (II), o pile ricaricabili, o meglio ancora accumulatori, in cui si osserva oltre al suddetto processo (denominato scarica) anche quello inverso, ossia la trasformazione di energia elettrica in energia chimica (elettrolisi o carica). Il potenziale termodinamico di una cella o forza elettromotrice f.e.m. è calcolato da:

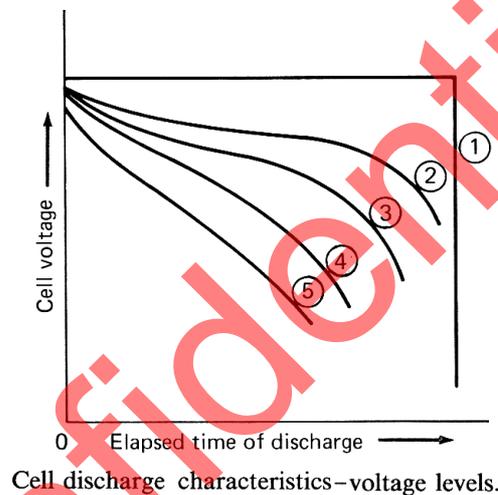
$$E = E^+ - E^-$$

dove  $E^+$  ed  $E^-$  sono i potenziali, rispettivamente del catodo e dell'anodo, calcolati con l'equazione di Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Rid}}$$

Il passaggio di corrente in una cella comporta la variazione del suo potenziale a circuito aperto (OCV), non solo per la variazione delle attività delle specie

elettrochimicamente attive ma soprattutto perché le reazioni elettrodiche procedono mediante trasformazioni non ideali ma reali, che comportano lavori aggiuntivi. Facendo passare corrente in modo da soddisfare la scarica della pila si ha una diminuzione del potenziale, se, invece, si fa passare corrente nel verso contrario, cioè nel verso della carica allora si ha un aumento del potenziale. Tale comportamento è legato alla non idealità del processo elettrochimico. Nella Figura seguente è riportato l'andamento della scarica in condizioni ideali (curva 1) e in condizioni reali per diverse correnti di scarica che vanno crescendo le cui curve sono rispettivamente la 2, 3, 4 e 5.



Possiamo quindi scrivere la relazione che mostra come varia il potenziale di cella quando questa è sottoposta ad una corrente di scarica (Vollaggio)

$$V = E - IR_i - (\eta_a - |\eta_c|)$$

**E = f.e.m. o anche detto OCV open-circuit voltage**

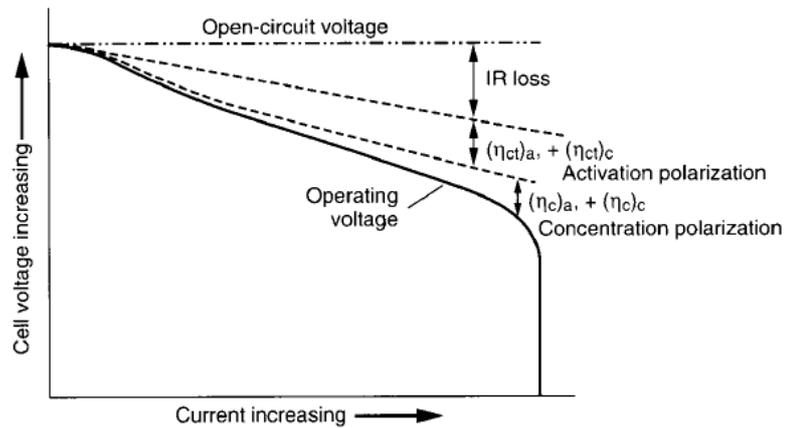
**$\eta_a = [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a]$  Polarizzazione di attivazione o di trasferimento di carica + Polarizzazione di Concentrazione per le reazioni anodiche.**

**$\eta_c = [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c]$  Polarizzazione di attivazione o di trasferimento di carica + Polarizzazione di Concentrazione per le reazioni catodiche.**

**I = Corrente che transita nella cella o sul carico**

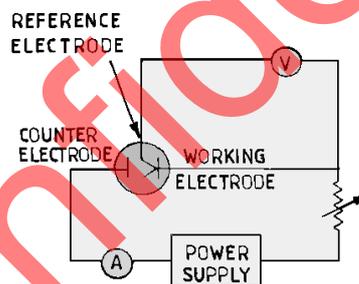
**$R_i$  = Resistenza della cella**

Nella figura seguente sono mostrati l'entità dei vari termini sul vollaggio rispetto all'OCV



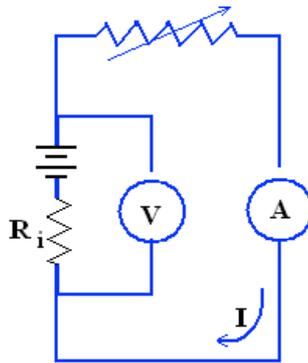
Cell polarization as a function of operating current.

Lo studio del comportamento delle celle galvaniche viene quindi fatto mediante l'ausilio di una strumentazione (Potenziostato-Galvanostato) che consente di effettuare ciclazioni a corrente costante o a potenziale controllato. Nella seguente figura si riporta lo schema di un circuito di prova di una pila in cui viene utilizzato un elettrodo di riferimento per monitorare esattamente il potenziale dell'elettrodo di lavoro.

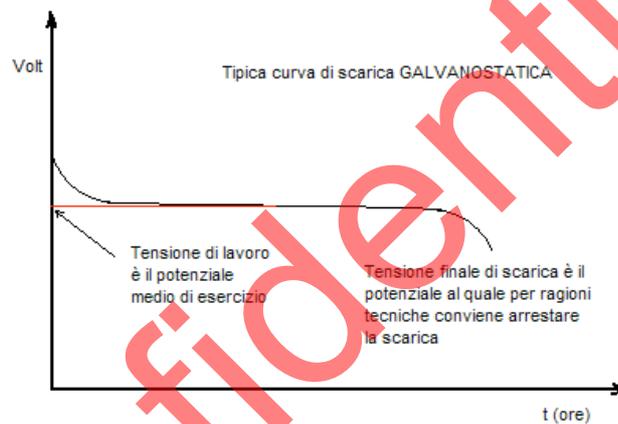


A three-electrode galvanostatic electrochemical cell.  
"A" indicate an ammeter and "V" a voltmeter

Nella seguente figura si riporta lo schema di circuito che si realizza per registrare una scarica di una pila su una resistenza; se in tale circuito la resistenza è variabile, si può controllare la corrente che circola nella cella mantenendola costante (scarica galvanostatica).



Nella figura sottostante viene riportata una tipica curva di scarica galvanostatica, l'integrale della curva fornisce i coulomb che la cella riesce ad erogare (capacità della cella)



Mediante tali dati è quindi possibile ricavare quelle che sono le caratteristiche di merito delle pile.

Prima di analizzare singolarmente le caratteristiche di merito vediamo come si ricava la Capacità specifica teorica di un materiale: per lo scambio di un equivalente di elettroni

$$C_{S(\text{teorica})} = \frac{96500 \frac{q}{mol}}{MF \frac{g}{mol} \cdot 3600 \frac{sec}{h}} = \frac{26.8056}{MF} \frac{Ah}{g}$$

Per quanto riguarda le condizioni di scarica di un materiale (catodico o anodico) possiamo utilizzare il criterio di scegliere la corrente in modo opportuno da richiedere al materiale di fornire la sua capacità teorica in una unità di tempo (espressa in ore).

$$I = \frac{Cap_{teor}}{N}$$

Dove I = corrente di scarica (A)

Cap<sub>teor</sub> = Capacità della cella ad un regime di scarica a bassissima corrente

N = ore di scarica

Tornando alle caratteristiche di merito abbiamo

La **tensione nominale** può essere riferita a ciascun elemento dell'accumulatore o all'intera batteria, se questa è composta da più elementi collegati in serie.

**La capacità** è la quantità di carica elettrica, generalmente espressa in amperora (Ah), che l'accumulatore può erogare al circuito elettrico utilizzatore, durante la sua scarica; essa dipende dalla massa dei materiali attivi. La **capacità specifica** indica la capacità dell'accumulatore per unità di massa (ad esempio Ah/kg) o per unità di volume (ad esempio Ah/dm<sup>3</sup>).

**L'energia**, che l'accumulatore è in grado di erogare, è data dalla capacità moltiplicata per la tensione media di scarica ed è espressa generalmente in wattora (Wh). **L'energia specifica** indica l'energia che può essere erogata dall'accumulatore per unità di massa (Wh/kg) o per unità di volume (Wh/dm<sup>3</sup>).

**La potenza** erogabile dall'accumulatore è data dalla tensione media di scarica moltiplicata per la corrente ed è espressa in watt (W). Corrispondentemente la **potenza specifica** per unità di massa è espressa in watt/chilogrammo (W/kg) e la potenza specifica per unità di volume in watt/decimetro cubo (W/dm<sup>3</sup>).

**La durata (vita) di una batteria** dipende sostanzialmente dalle condizioni di utilizzo dell'accumulatore e quindi può essere assegnata solo per determinati regimi di carica e scarica che vanno specificati. In particolare, quando l'accumulatore è soggetto a successivi cicli di carica e scarica, si considera come **durata di vita il numero di cicli** che un accumulatore può sopportare; quindi la

vita è indicata generalmente con il numero di cicli di carica e scarica che danno luogo ad un abbassamento della capacità di un accumulatore ad una percentuale prefissata (generalmente l' 80%) del valore originario.

Per *il rendimento* si considerano:

il *rendimento amperometrico* (rapporto fra il numero di amperora che attraversano l'accumulatore durante la scarica e durante la precedente carica);

il *rendimento di energia* (rapporto tra l'energia erogata durante la scarica e quella assorbita durante la precedente carica).

Confidential

## 2. BATTERIE (II) AL LITIO E LITIO-IONE

### 2.1 Introduzione:

La rapida diffusione delle apparecchiature portatili basate sull'elettronica digitale è stata resa possibile anche dalla realizzazione di batterie con prestazioni sempre migliori. Fra le nuove fonti di energia per questi dispositivi, merita una citazione particolare le batterie (II) al litio e litio-ione. In termini di ciclabilità ed energia, su base ponderale e volumetrica, questo sistema supera gli altri concorrenti, nichel-cadmio (Ni-Cd) e nichel-metalli idruri (Ni-MH), ciò rende tali batterie particolarmente promettenti per l'uso nell'elettronica di consumo (telefoni cellulari, videocamere, computer portatili), in impieghi stazionari (centrali telefoniche, sistemi di allarme) o in autotrazione (veicoli di vario genere). Tutti i dispositivi sopra citati richiedono batterie che abbiano, in particolare, i seguenti requisiti: un alto valore di energia specifica (misurata normalmente in Wh/Kg) e di potenza specifica (W/Kg), un'elevata ciclabilità (da circa 200 a circa 1500 cicli, in funzione delle applicazioni sopra descritte), un costo moderato, alta sicurezza. E' inoltre altamente desiderabile che, che al procedere dei cicli, l'energia erogata dalla batteria diminuisca in maniera limitata. Le batterie ricaricabili al litio sono prodotte in due principali tipi:

- a) batterie (II) al litio, in cui l'anodo è costituito da litio metallico;
- b) batterie (II) a litio-ione in cui l'anodo è composto di un materiale che è in grado di intercalare reversibilmente ioni litio. Queste ultime sono chiamate litio-ione poiché durante le ciclazioni, il litio è presente in forma ionica e mai è in forma di litio metallico, gli ioni litio sono alternativamente ospitati nel catodo e nell'anodo, e il processo è mosso dal diverso potenziale chimico correlato con il grado di intercalazione del litio nei due materiali. Nella tabella I sono riassunte le attuali caratteristiche dei tre sistemi, dalla quale è evidente che in termini energetici le batterie Li-ione prevalgono.

**Tabella I.** Corrente stato dell'arte di celle ricaricabili per elettronica portatile.

|                                               | <b>Ni-Cd</b> | <b>Ni-MH</b> | <b>Li-ione</b> |
|-----------------------------------------------|--------------|--------------|----------------|
| Potenziale di scarica (V)                     | 1,2-1,0      | 1,2-1,0      | 3,7-3,0        |
| Energia specifica (Wh/Kg)                     | 60-85        | 80-100       | 90-120         |
| Densità di energia (Wh/l)                     | 140-180      | 240-300      | 300-380        |
| Costo energetico (\$/Wh)<br>(franco fabbrica) | 0,3          | 0,4          | 0,8            |
| Costo per ciclo (\$/ciclo)                    | 0,06         | 0,1          | 0,08-0,05      |
| Cicli                                         | 1000         | 450          | 600-1000       |
| Prestazione a -20°C (% risp.<br>a T amb.)     | 50           | 50           | 40             |
| Autoscarica (%/mese)                          | 15           | 20           | 12             |
| Densità di potenza (W/l)                      | 1000         | 800          | 500            |
| Intervallo di temperatura                     | -40 - +45    | -40 - +45    | -20 - +50      |

Le batterie al litio possiedono molte caratteristiche vantaggiose se paragonate con le convenzionali batterie, tra queste ricordiamo anche un ampio range di temperatura in cui possono lavorare, un potenziale di scarica piatto e costante, possono inoltre essere conservate per lunghi periodi. La ricerca nel settore è molto attiva ed anche in Italia si sono ottenuti risultati espressivi. In questo lavoro di dottorato si è appunto effettuata sintesi e caratterizzazione di materiali speciali da utilizzare come catodi in celle (II) al litio e litio-ione. Parlando delle batterie (II) litio-ione abbiamo accennato al fatto che in questi dispositivi sia anodo che catodo sono costituiti da materiali intercalanti, quindi prima di addentrarci nella discussione è opportuno spiegare cosa sono e come funzionano tali materiali.

## **2.2 Processo di intercalazione:**

Un processo di intercalazione è generalmente definito come una reazione topotattica reversibile, che consiste nell'intrusione di ioni, negli spazi vuoti di una struttura cristallina. Una struttura stratiforme o lamellare si presta benissimo a tale scopo, così come, anche una struttura canaliforme può dare intercalazione. Questo tipo di strutture sono presenti in diversi tipi di materiali, per esempio la grafite o gli ossidi e i solfuri dei metalli di transizione. In questi ultimi materiali i nuclei cristallini formati dal metallo e dall'ossigeno o lo zolfo sono interconnessi tra loro dando luogo a delle cavità vuote di differenti forme, ottaedri, tetraedri o prismi trigonali che essendo interconnessi tra loro, consentono il cammino attraverso loro e l'occupazione di taluni siti da parte di piccoli ioni. Nella seguente figura sono evidenti i canali presenti in quattro forme cristallografiche diverse del biossido di manganese e i piani presenti nel pentossido di vanadio.



Il processo di intercalazione è stimolato dal trasferimento di elettroni dal portacorrente alla struttura cristallina. L'elettrone viene localizzato negli orbitali molecolari dell'ossido creando così siti energeticamente disponibili per l'intercalazione dello ione. In definitiva la reazione di intercalazione provoca una modificazione elettronica e strutturale della struttura cristallina ospitante. Se le modificazioni strutturali non sono eccessive il processo può essere reversibile.

## 2.3 Costituenti essenziali delle batterie (II) al Litio e Litio-ione

### Anodo

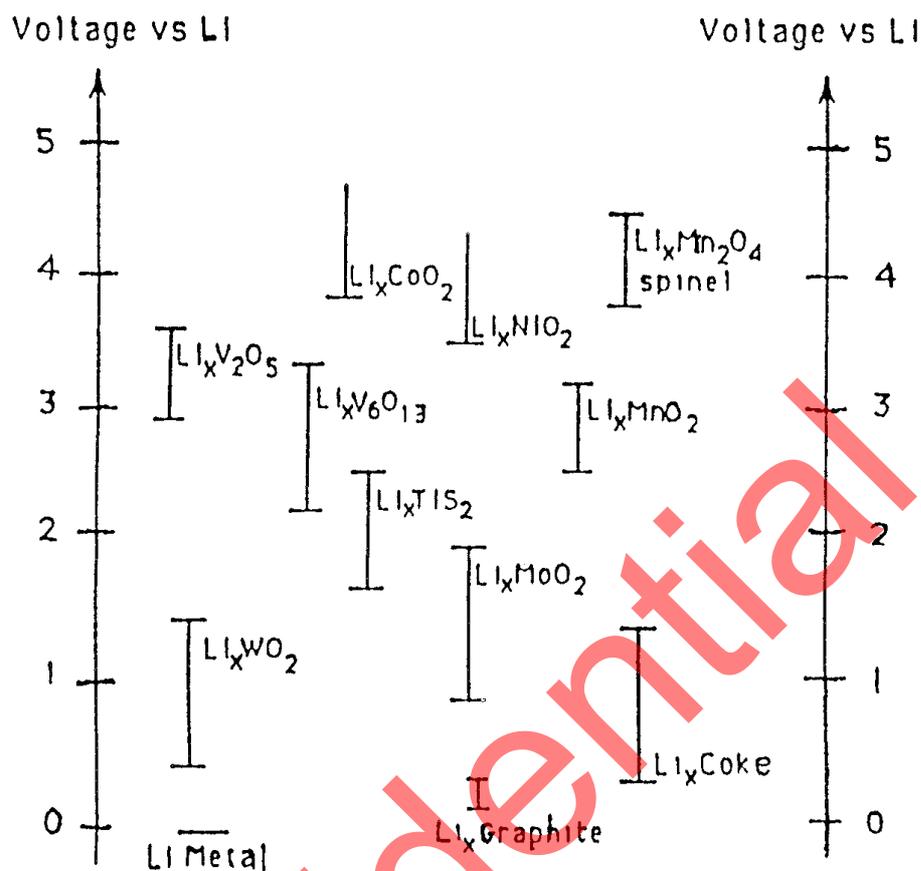
#### Batterie(II) al litio:

Queste batterie sono caratterizzate da un anodo di litio metallico. Nella tabella 2 riportata di seguito sono messe a confronto le caratteristiche fisiche ed elettrochimiche del litio con altri metalli utilizzabili come materiali anodici.

Tabella II

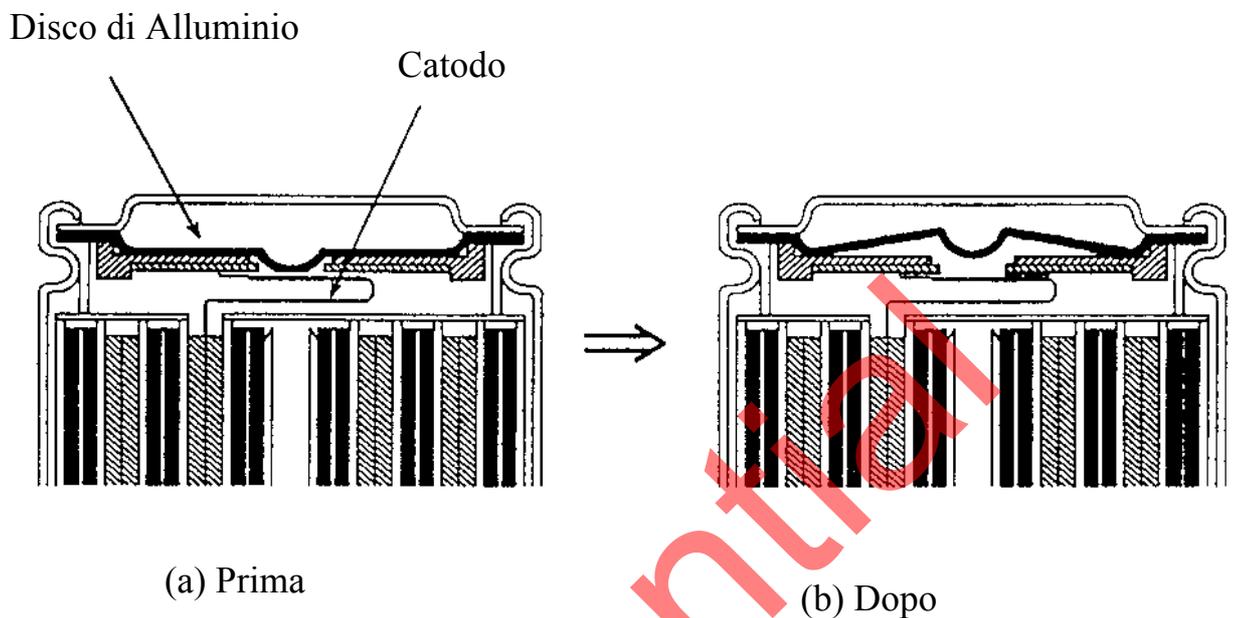
| Elemento | Peso Atomico | Potenz. Standard (25°C) V | Densità g/cm <sup>3</sup> | Punto di fusione °C | Camb. di valenza | Ah/g | g/Ah  | Ah/cm <sup>3</sup> |
|----------|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|------------------|------|-------|--------------------|
| Li       | 6.94         | -3.05                     | 0.54                      | 180                 | 1                | 3.86 | 0.259 | 2.08               |
| Na       | 23.0         | -2.7                      | 0.97                      | 97.8                | 1                | 1.16 | 0.858 | 1.12               |
| Mg       | 24.3         | -2.4                      | 1.74                      | 650                 | 2                | 2.20 | 0.454 | 3.8                |
| Al       | 26.9         | -1.7                      | 2.7                       | 659                 | 3                | 2.98 | 0.335 | 8.1                |
| Ca       | 40.1         | -2.87                     | 1.54                      | 851                 | 2                | 1.34 | 0.748 | 2.06               |
| Fe       | 55.8         | -0.44                     | 7.85                      | 1528                | 2                | 0.96 | 1.04  | 7.5                |
| Zn       | 65.4         | -0.76                     | 7.1                       | 419                 | 2                | 0.82 | 1.22  | 5.8                |
| Cd       | 112          | -0.40                     | 8.65                      | 321                 | 2                | 0.48 | 2.10  | 4.1                |
| Pb       | 207          | -0.13                     | 11.3                      | 327                 | 2                | 0.26 | 3.87  | 2.9                |

Il litio appartiene al I° gruppo del sistema periodico è caratterizzato da un basso peso atomico 6,94 e da un potenziale elettrico molto basso  $E^\circ \text{Li}^+/\text{Li}^\circ = -3,040\text{V}$ , è caratterizzato da una capacità specifica molto elevata (3,86Ah/g in termini gravimetrici o 7,23Ah/cm<sup>3</sup> in termini volumetrici), dato l'alto contenuto energetico. Il litio reagisce violentemente con l'acqua, ossidandosi e producendo idrogeno, pertanto le relative pile devono essere prodotte in camere secche con un contenuto di umidità mantenuto al di sotto del 1% a 20°C e utilizzano elettroliti non acquosi. Il Litio può essere accoppiato con molti materiali catodici per dare pile ad alta densità energetica, anche se la scelta è comunque limitata dalle caratteristiche degli elettroliti i quali oltre un dato potenziale si decompongono, in fig. sono riportati i potenziali elettrochimici di intercalazione del litio, di alcuni materiali utilizzabili nelle celle al litio.



Durante il processo di scarica il litio metallico si ossida a  $\text{Li}^+$  passa attraverso la soluzione al catodo in cui viene intercalato, durante la carica il  $\text{Li}^+$  si riduce a  $\text{Li}^0$  depositandosi sul dischetto di litio metallico con una morfologia dendritica, molto reattiva nei confronti della soluzione elettrolitica organica, caratteristica che ne riduce l'efficienza di ciclazione la quale non supera il 99%. Quindi per ottenere celle che compiano ugualmente diverse centinaia di cicli è necessario un eccesso, di circa sei volte, di litio metallico, tale caratteristica assume una considerevole importanza in termini di sicurezza, vista l'elevata reattività di tale metallo. Il litio dendritico che si deposita durante le ciclazione può crescere tra le maglie dando origine a corti circuiti interni pericolosi, che possono provocare innalzamento della temperatura e della pressione interna, creando seri problemi in termini di sicurezza per l'utente. Per limitare il rischio derivante da tali problemi sono stati

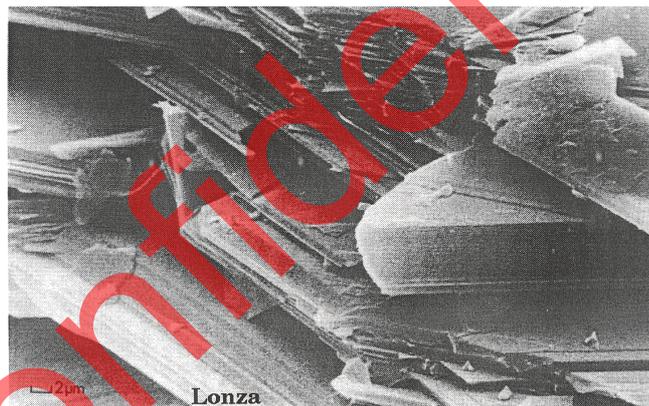
studiati diversi dispositivi di sicurezza, in fig3 è riportato uno di questi in cui l'aumento di pressione provoca l'apertura del circuito.



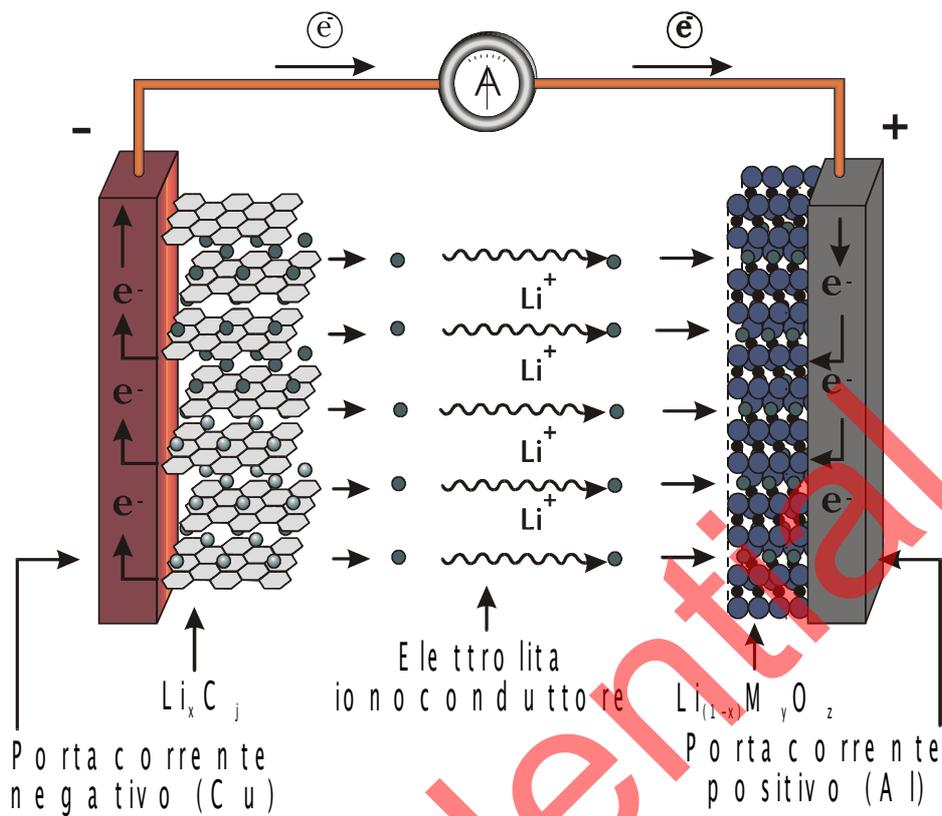
### Batterie(II) a ioni-litio:

Per superare i problemi di sicurezza posti dal litio metallico, prendendo spunto dal meccanismo di funzionamento delle intercalazione, si è pensato di sostituire l'anodo di litio con elettrodi che fossero anch'essi in grado di intercalare, reversibilmente, ioni litio all'interno della loro struttura. Ovviamente il potenziale di intercalazione per i materiali che si vogliono utilizzare come anodi deve essere quanto più diverso dal potenziale di intercalazione dei materiali usati come catodi. Il potenziale di cella risulterà ovviamente dalla differenza dei due potenziali, maggiore sarà questo valore più alta sarà l'energia erogabile dalla batteria. All'inizio degli anni '90 la ricerca è riuscita a rendere operativi anodi basati su materiali elettricamente conduttivi, quali carboni a struttura irregolare (turbostratica) o a struttura altamente cristallina (grafiti naturali o sintetiche). E' appunto la particolare struttura stratificata di tali materiali a fornire i canali attraverso i quali lo ione litio può essere intercalato reversibilmente. In fig.4 sono riportate delle immagini SEM di alcune grafiti naturali e sintetiche, dalle

immagini si evince come le grafiti naturali si presentino più disordinate rispetto a quelle sintetiche.



In fig.5 è mostrato il meccanismo generale di una batteria (II) litio-ione, il litio localizzato nell'elettrodo positivo o catodo, durante la prima carica diffonde dal catodo all'elettrolita attraverso il quale è trasportato all'elettrodo negativo, anodo, dove, durante il processo di ossidazione è intercalato negli strati della grafite, in scarica il processo è invertito.



Si verifica una sorta di movimento "a dondolo" e per questo tali batterie sono chiamate anche "rocking-chair" in allusione al ritmo oscillante con cui lo ione litio viene alternativamente rimosso dall'anodo per essere intercalato nel materiale catodico durante la scarica, e viceversa durante la carica. La scelta del materiale catodico che può essere utilizzato in una batteria litio-ione è condizionata dal fatto che, nell'anodo tal quale non è presente litio all'interno della struttura, quindi si possono utilizzare solo quei materiali catodici che contengono litio e che quindi possono fornire ioni litio in prima carica, tra questi è preferibile ovviamente usare quei materiali stabili all'aria che possono essere trattati facilmente in processi industriali.

Il completo riempimento della struttura grafitica porta ad una composizione  $\text{LiC}_6$ , cui corrisponde una capacità specifica di 372mAh/g. Gran parte dell'intercalazione avviene a potenziali inferiori a 0,2V rispetto al litio, ciò significa che una pila litio-ione ha, rispetto ad una pila al litio con lo stesso

catodo, un potenziale solo leggermente inferiore e quindi la penalizzazione in termini di energia ( $V \cdot Ah$ ) è limitata. In fig.6 è riportato l'andamento del potenziale rispetto al tempo di un ciclo galvano statico, condotto in laboratorio, su una cella litio-ione usando un elettrodo di riferimento di litio.

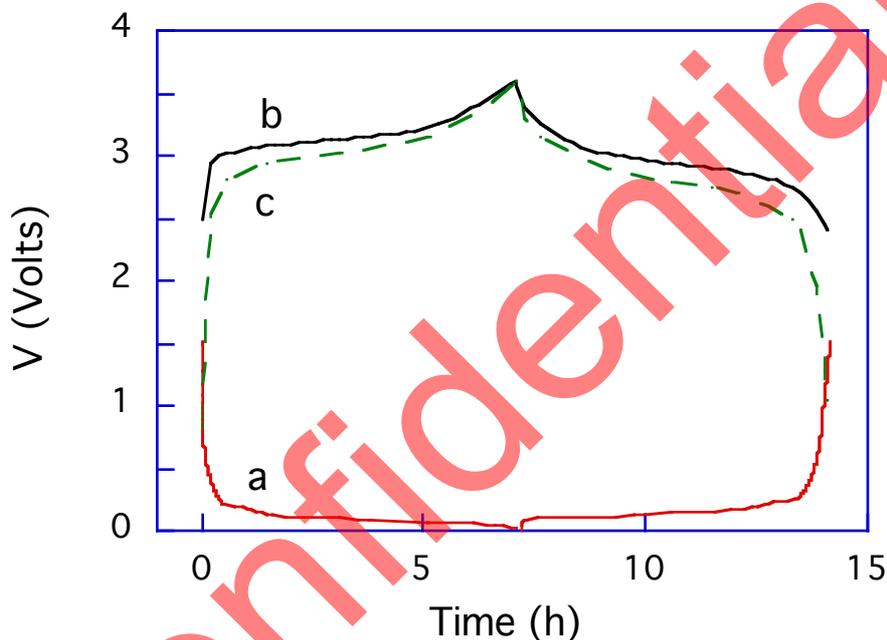


Fig. 6

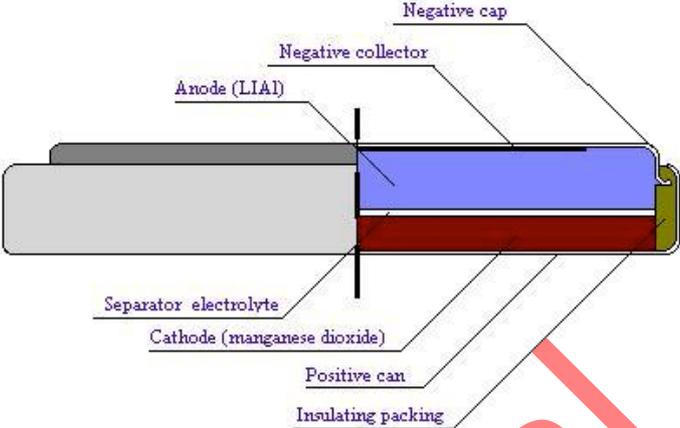
Il profilo rosso e blu indica rispettivamente il voltaggio del materiale catodico e anodico rispetto all'elettrodo di riferimento di litio, la linea tratteggiata indica la differenza di potenziale della cella ( $E_c - E_a$ ); come è possibile vedere si ha una minima penalizzazione tra il potenziale di cella e quello dello stesso materiale catodico rispetto al litio (linea Rossa).

Le batterie a ioni litio sono oggi utilizzate in numerosi dispositivi portatili e sono disponibili nei formati: cilindrico (ad esempio  $18 \cdot 65 \text{mm}$ ,  $1300 \text{mAh}$  di capacità) e

prismatico (ad esempio 7,7\*22\*49mm, 550mAh). Dato il potenziale d'esercizio 3,54V, una batteria litio-ione può sostituire tre batterie Ni-Cd. Quindi un telefono cellulare alimentato da sei batterie Ni-Cd può funzionare con due litio-ione. L'evoluzione dei circuiti elettronici utilizzati in telefonia cellulare consente oggi l'alimentazione con una sola batteria litio-ione (ad esempio prismatica da 400-500mAh), con ovvi vantaggi in termini di miniaturizzazione. La costruzione di una batteria litio-ione si basa sull'utilizzo di tecnologie sofisticate. In particolare, per la realizzazione degli elettrodi si sfrutta la tecnica di produzione dei nastri magnetici. Sia l'anodo che il catodo vengono depositati sotto forma di film sottili, il materiale anodico (film di 80-100 $\mu$ m) viene stratificato su supporti di rame, la pasta catodica, su cui daremo maggior approfondimenti viene stratificata (film di 20-30 $\mu$ m) su nastri di alluminio. Dopo l'interposizione di un separatore microporoso, i nastri elettrodici vengono avvolti a spirale (celle cilindriche) o a fisarmonica (celle prismatiche), in fig.7 è riportato un esempio di assemblaggio.

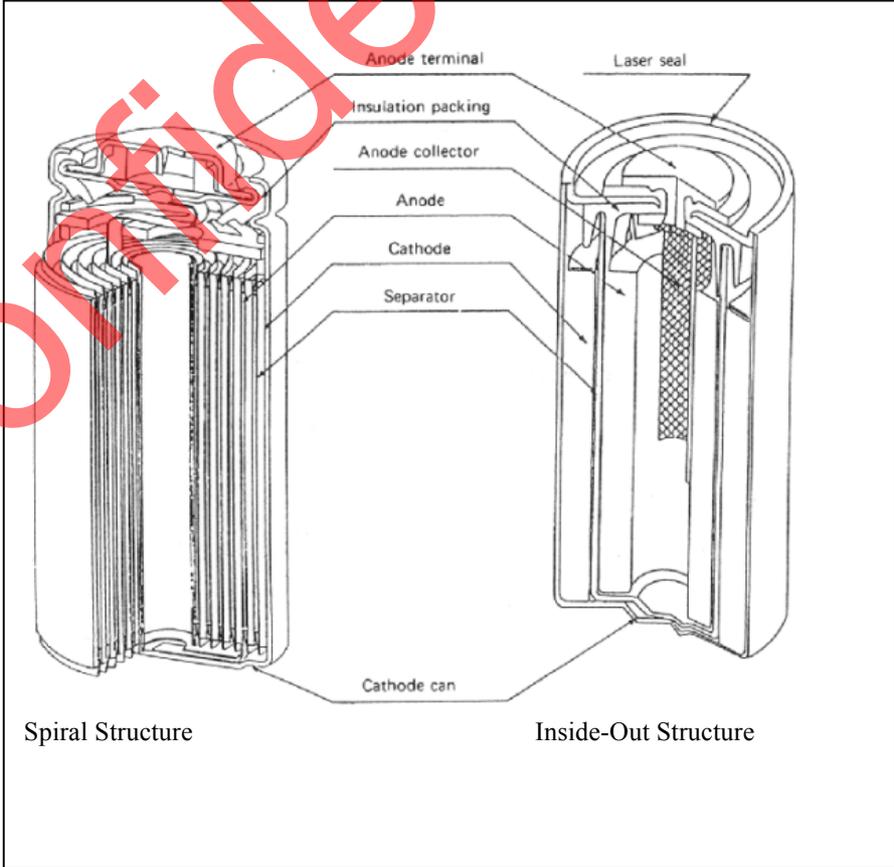
Confidential

**Battery structure**



**Fig. 12**

**Cylindrical Type Lithium Battery**



**Fig. 7** tipiche geometrie di celle al litio-ione

L'involucro è tipicamente di acciaio inox, ma si producono ora batterie con involucri di alluminio plastificato che le rendono più leggere. Per qualsiasi tipo di batteria ricaricabile si rende inoltre necessaria una gestione "intelligente" per prolungare la vita e sfruttare al meglio le potenzialità. Ciò è particolarmente vero per le litio-ione che richiedono alcuni accorgimenti come: limiti dei potenziali di carica e scarica, bilanciamento dei potenziali di carica per celle in serie, e un dispositivo di sicurezza contro i corti circuiti. Questo tipo di gestione si ottiene con:

- a) carica-batteria dedicati
- b) elettronica di controllo montata sulla batteria
- c) per quanto riguarda la sicurezza ci sono dei dispositivi che innalzano la resistenza interna in caso di corto circuiti o altri che interrompono il contatto elettrico se si innalza in maniera elevata la temperatura interna, in fig. 3 ne era stato già mostrato un esempio di tale dispositivo.

Confidential

Nel seguente schema sono messe a confronto le caratteristiche principali delle batterie(II) al litio e litio-ione.

| <b>Batterie al LITIO</b> |                  | <b>Batterie LITIO-IONE</b> |                                  |
|--------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------------|
| ANODO                    | CATODO           | ANODO                      | CATODO                           |
| Li                       | MnO <sub>2</sub> | Coke                       | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|                          |                  |                            |                                  |
| Sviluppo di dendriti     |                  | COKE                       | LiNiO <sub>2</sub>               |
| Litio metallico          |                  | 185mAh/g                   |                                  |
| LITIO                    |                  | (140mAh/g)                 |                                  |
| CMD                      |                  | GRAFITE                    | LiCoO <sub>2</sub>               |
| 3.86Ah/g                 | (130-            | (370mAh/g)                 |                                  |
| 160mAh/g)                |                  | (140mAh/g)                 |                                  |
|                          |                  |                            | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|                          |                  | (120mAh/g)                 |                                  |
|                          |                  |                            | LiMnO <sub>2</sub>               |
|                          |                  | (148mAh/g)                 |                                  |

## LITIO-IONE

| CARATTERISTICHE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | RISULTATI                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"><li>* Assenza Litio metallico</li><li>* Non usa materiale tossico</li><li>* Può ciclare molte volte</li><li>* Elevato potenziale-elevata densità di energia</li><li>* Non richiede chiusura ermetica</li><li>* Composto intercalante</li><li>* Chimicamente stabile, anche oltre 85°C</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>* Sicurezza</li><li>* Buon impatto ambientale</li><li>* n° di cicli 2-3 volte più del Ni/Cd</li><li>* n° di cicli 4-5 volte più delle Pb/acido e 1,5-2 volte più delle Ni/MH</li><li>* Basso costo</li><li>* Indicazione dello stato di carica</li><li>* Buono per usi militari</li></ul> |

Confidenziale

## Soluzione elettrolitica

In generale una buona soluzione elettrolitica per essere considerata tale deve essere un buon conduttore ionico, per avere una resistenza interna della cella bassa, deve essere stabile nei confronti del litio e del materiale catodico, il suo potenziale di decomposizione deve essere appropriato al range di lavoro della cella e come già è stato detto non è acquosa.

I solventi utilizzati per preparare le soluzioni da utilizzare nelle celle litio-ione hanno le seguenti caratteristiche:

Aprotico

Termodinamicamente e cineticamente stabile rispetto al litio

Bassa viscosità

Alta costante dielettrica

Alto potere solvatante

Finestra elettrochimica tra 0 e 5.0V

Non tossico

Facilmente disponibile

Basso costo

Buona conducibilità

Termicamente stabile (sopra i 70°C)

Compatibile con i componenti della cella

I solventi utilizzati sono dipolari-aprotici, è importante l'assenza di idrogeni acidi, tali atomi reagiscono con litio e sviluppano idrogeno gassoso con conseguente innalzamento della pressione interna alla cella, sono quindi da escludere, acqua, acidi organici, alcoli, chetoni con  $\alpha$ -idrogeni, ammine primarie e secondarie, il dipolo è invece necessario per la solvatazione del soluto. Nella seguente tabella sono riportati i principali solventi utilizzati nelle batterie (II) al litio e litio-ione con le loro principali caratteristiche (materiale issue).

| <b>SOLVENTE</b>              | <b>Pe<br/>°C</b> | <b>Pf<br/>°C</b> | <b>Densità<br/>g/cm<sup>3</sup></b> | <b>Cost.diel.<br/>ε</b> | <b>Dipolo<br/>Debye</b> | <b>Viscosità<br/>cP</b> |
|------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| γ-Butirrolattone<br>γ-BL     | 204              | -44              | 1.13                                | 39.1                    | 4.12                    | 1.75                    |
| Tetraidrofurano<br>THF       | 65               | -103             | 0.89                                | 7.39                    | 1.71                    | 0.46                    |
| Etilen Carbonato<br>EC       | 248              | 39               | 1.41                                | 89.6                    | 4.80                    | 1.85                    |
| Propilen<br>Carbonato<br>PC  | 242              | -49              | 1.2                                 | 64.4                    | 5.21                    | 2.53                    |
| Dimetil<br>Carbonato<br>DMC  | 90               | 4                | 1.07                                | 3.12                    | -                       | 0.585                   |
| Dietilen<br>Carbonato<br>DEC | 126              | -43              | 0.97                                | 2.082                   | 0.90                    | 0.748                   |
| Dietil Etere<br>DEE          | 34               | -116             | 0.71                                | 4.265                   | 1.18                    | 0.224                   |
| 1,2<br>Dimetossietano<br>DME | 83               | -58              | 0.859                               | 7.20                    | 1.07                    | 0.455                   |
| Diossolano<br>DIOX           | 78               | -98              | 1.07                                | 7.13                    | 1.47                    | 0.589                   |

A miscele, in genere binarie di tali solventi viene aggiunto come elettrolita, un sale di litio. I principali elettroliti utilizzati sono:

**LiPF<sub>6</sub>**                      **Esafluoro fosfato di litio**

**LiBF<sub>4</sub>**                      **Tetrafluoro borato di litio**

**LiClO<sub>4</sub>                      Perclorato di litio**

**LiAsF<sub>6</sub>                      Esafluoro arseniato di litio**

La reattività della soluzione nei confronti del litio (o qualsiasi altro materiale anodico utilizzato nelle litio-ione) e del materiale catodico, è un problema delicato, questi materiali restano in contatto tra loro, per molto tempo prima che le batterie vengano utilizzate, inoltre molti dispositivi elettronici richiedono lunghi tempi di scarica (es. pace-maker) e questo comporta che il sistema deve essere particolarmente stabile per non avere perdita di capacità con l'immagazzinamento. Spesso cambiando materiale catodico bisogna effettuare tutti i tests di stabilità delle soluzioni con il nuovo materiale e la cosa si complica ulteriormente quando si deve studiare la stabilità in relazione alla temperatura di esercizio. Poche combinazioni solvente-soluto risultano stabili rispetto al litio e ai materiali elettrodi utilizzati, e questa stabilità spesso è dovuta alla formazione di un film protettivo all'interfaccia elettrodo-soluzione elettrolitica. Le caratteristiche di formazione di tale film sono fondamentali ai fini dell'andamento della cella, esso deve formarsi rapidamente per evitare che gli elettrodi reagiscano troppo con la soluzione elettrolitica, ma la sua consistenza deve essere tale da permettere la conduzione elettrochimica che garantisce l'ulteriore evolversi dei processi di carica e scarica.

Questo aspetto è fondamentale per le batterie litio ione con anodi carboniosi. Infatti il carbone in particelle micrometriche o nano strutturate è un ottimo catalizzatore per molte reazioni, per esempio, durante la prima intercalazione del Li<sup>+</sup> nella grafite (prima carica della pila litio-ione, detta anche formazione della pila) si ha una serie di reazioni di riduzione dell'elettrolita che portano alla formazione di specie gassose (idrocarburi leggere) e un composto poco solubile che si forma dalla reazione dei prodotti di decomposizione del solvente e lo ione Li<sup>+</sup>, che vanno a formare un film sulla superficie dell'elettrodo. Questo film passivante che è stato chiamato SEI (Solid Electrolyte Interphase) ha un ruolo importantissimo per il buon funzionamento della pila nei cicli successivi. La

reazione di decomposizione dell'elettrolita si arresta quando lo spessore del film sarà tale da evitare fenomeni di tunneling elettronico.

Il SEI si comporta come una interfase solida tra l'elettrodo e l'elettrolita che risulta essere un buon conduttore ionico, un buon isolante elettronico, ed evitando il contatto diretto del carbone con la soluzione che provocherebbe ulteriore decomposizione dell'elettrolita.

Gli ioni  $\text{Li}^+$  riescono dunque a raggiungere gli strati della grafite e ad intercalarsi in essa senza che vi siano ulteriori decomposizione dell'elettrolita.

La formazione della pila richiede quindi un controllo particolare infatti se il SEI viene formato troppo velocemente (corrente di carica troppo alta) il film si presenta poroso alla soluzione, se viene formato lentamente (corrente di carica bassa) il film è troppo compatto riducendo la mobilità degli ioni  $\text{Li}^+$  in esso, e aumentando la resistenza al trasferimento di carica; a questi problemi di compattezza del film si aggiungono i problemi di sviluppo del gas.

Quindi i problemi legati alla soluzione è la sua decomposizione dovuta all'elevato potenziale di lavoro, alla presenza di impurezze e tracce di acqua presenti nei solventi e nei soluti, e per le pile litio-ione con la grafite, la formazione del SEI.

Il problema viene affrontato utilizzando soluzioni preparate con solventi e soluti con elevato grado di purezza o "battery grade". In effetti sono state studiate e si continua a studiare molte soluzioni elettrolitiche, sia in termini di stabilità in cella che di conducibilità.

Inoltre in vista di uno sviluppo industriale di queste batterie e quindi per semplificare la loro procedura di assemblaggio, sono state anche studiate delle soluzioni alternative, come l'utilizzo di matrici polimeriche su cui supportare le soluzioni liquide o l'utilizzo di veri propri elettroliti polimerici che possono apportare miglioramenti anche in termini di sicurezza, deprimendo la formazione di dendriti. Di seguito sono riportate alcune delle soluzioni utilizzate da alcune delle principali industrie produttrici di celle litio-ione:

$\text{LiPF}_6$  (1M) PC/DEC                      Sony

|                                |          |
|--------------------------------|----------|
| LiPF <sub>5</sub> (1M) EC/DMC  | Sanyo    |
| LiPF <sub>6</sub> (1M) PC/DME  | Rayovac  |
| LiAsF <sub>6</sub> (1M) PC/DME | Saft     |
| LiPF <sub>6</sub> (1M) EC/DMC  | Bellcore |

### **Catodo**

Il materiale catodico rappresenta il 40% del peso della cella, quindi le caratteristiche di tale materiale influenzano notevolmente la densità energetica erogata dalla stessa. In generale un buon materiale catodico per essere considerato tale deve essere in grado di poter sostenere alte correnti di carica e scarica. Per le batterie (II) al litio e litio-ione, rispondono bene a questo requisito i materiali ad intercalazione. Tali composti possiedono orbitali liberi per ospitare gli elettroni, durante il processo di riduzione, e contemporaneamente possiedono siti in cui il litio può essere intercalato; durante il processo ossidativo naturalmente avviene la reazione inversa, gli elettroni e ioni litio vengono contemporaneamente espulsi dalla struttura.

Tali materiali devono avere un alto coefficiente di diffusione e devono poter rimuovere rapidamente il litio senza che la struttura ne risulti alterata in generale possono esibire una alta densità di energia, sia gravimetrica che volumetrica, se possiedono l'abilità di accomodare grandi quantità di litio, un basso peso molecolare e un basso volume molare. Gli ossidi dei metalli di transizione rispondono ai requisiti richiesti per un buon materiale catodico. Tali materiali sono caratterizzati da strutture stratificate o comunque canaliformi, attraverso i quali gli ioni litio sono in grado di muoversi e di essere ospitati in siti energeticamente favoriti. I siti energeticamente stabili, hanno origine dall'acquisizione di elettroni da parte dei metalli di transizione, che riducendosi ridistribuiscono la carica elettrica sugli atomi di ossigeno ad essi legati.

Tra i materiali catodici stabili all'aria che possono fornire  $\text{Li}^+$  nella prima carica della batteria litio-ione, e che hanno un elevato potenziale vi sono  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

$\text{LiCoO}_2$  e  $\text{LiNiO}_2$  sono isostrutturali, caratterizzati da una struttura cubica compatta, struttura stratificata in cui i siti degli ottaedri tra gli strati adiacenti di ossigeno sono occupati alternativamente da  $\text{Li}^+$  e  $\text{Co}^{+3}$  (o  $\text{Ni}^{+3}$ ). In fig 8 è mostrata la struttura del  $\text{LiCoO}_2$ .

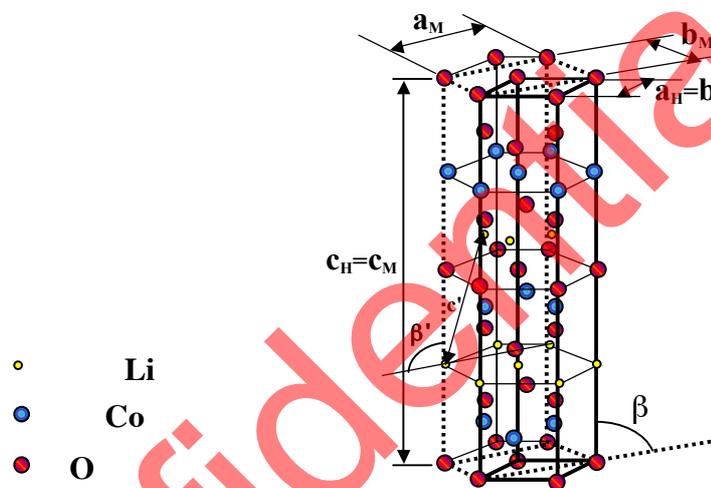


Fig. 8 Struttura cristallina dell' $\text{LiCoO}_2$

$\text{LiCoO}_2$ , è il materiale più usato nelle batterie litio-ione commerciali di prima generazione.

La cobaltite presenta però una serie di svantaggi:

- \* alto costo;
- \* limitata quantità di litio che può essere stabilmente ciclata approssimativamente tra  $\text{LiCoO}_2$  e  $\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$ , (0.55 eq  $\text{Li}^+$ /mol);
- \* possibilità che intercali solvente tra gli strati;
- \* tossicità dei composti del cobalto.

$\text{LiNiO}_2$  possiede una capacità maggiore, però richiede molti accorgimenti nelle condizioni di sintesi, in quanto presenta una struttura più disordinata.

Lo spinello di manganese,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , viene ritenuto il materiale catodico con le maggiori possibilità di applicazione pratiche, in ragione di fattori come il basso costo, il minor impatto ambientale, l'alto voltaggio, l'alta potenza, può essere inoltre utilizzato sia a 4V che a 3V (potenziale rispetto alla coppia  $\text{Li}^+(1\text{M})/\text{Li}^0$ ). Tutti e tre questi materiali sono comunque caratterizzati da capacità decrescenti in funzione del numero dei cicli erogati dalla batteria, e gli studi teorici condotti a riguardo sembrano convergere sull'ipotesi che ciò sia legato a variazioni strutturali degli stessi quando gli ioni litio vengono inseriti/disinseriti in e da essi. Molti sono gli studi fin ora eseguiti per meglio comprendere, e cercare di eliminare o almeno minimizzare questo indesiderato inconveniente. Nella seguente tabella è riportato un confronto tra questi materiali catodici utilizzabili in batterie ricaricabili litio-ione:

| <b>Materiale Catodico</b>           | <b>LiCoO<sub>2</sub></b> | <b>LiNiO<sub>2</sub></b>      | <b>LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> |
|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Capacità Specifica Teorica (mAh/g)  | 274                      | 274                           | 148                                  |
| Densità del Catodo                  | 5.16                     | 4.78                          | 4.28                                 |
| Potenziale Medio rispetto al Li (V) | 4.0                      | 3.7                           | 4.0                                  |
| Range di potenziale (V)             | 3.0÷4.3                  | 2.8÷4.1                       | 3.5÷4.3                              |
| Capacità Specifica Pratica (mAh/g)  | >140                     | >140                          | ≈110                                 |
| Ciclabilità                         | Buona                    | Buona                         | Buona                                |
| Sintesi                             | Facile                   | Difficile                     | Difficile                            |
| Impatto ambientale                  | Contiene Co tossico      | Contiene Ni altamente tossico | Buono                                |
| Disponibilità Commerciale           | SI                       | NO                            | NO                                   |
| Costo                               | Molto alto               | Moderato                      | Basso                                |

## L'Anodo

Negli ultimi anni un elevato numero di materiali carboniosi è stato investigato con lo scopo di esplorare le possibilità di usarli come elettrodi negativi e alternativi nelle celle al litio secondarie. Fra i materiali nuovi studiati, i nanotubi di carbone multiwall (MWNTs) sono particolarmente interessanti in quanto in essi si combinano le caratteristiche strutturali della grafite e del fullerene mostrando così modi diversi di interagire con altri atomi e molecole.

I nanotubi posseggono proprietà fisiche e chimiche uniche essendo un materiale uno-dimensionale. Le proprietà elettroniche dei nanotubi sono metalliche o semi metalliche, e dipendendo dalla geometria con la quale i fogli di grafene sono arrotolati formando appunto strutture filiformi. È stata studiata l'intercalazione electrochimica del litio nei nanotubi di carbone tal quali, nanotubi di carbone aperti, e loro sottoprodotti. La relativa grande porosità dei nanotubi di carbone confrontata con la grafite produce un deposito irreversibile e spesso di Li dovuto alla formazione di un'interfaccia di elettrolita solido sulla superficie dei nanotubi proporzionale al volume mesoporoso.

Infatti è mostrato che per queste applicazioni le proprietà elettrochimiche dei nanotubi multiwalled (MWNTs) e singolwalled (SWNTs) sono dominate essenzialmente dal loro carattere mesoporoso. E' stata osservata, durante l'inserzione del litio nei nanotubi, dopo il primo ciclo, un'alta capacità irreversibile  $C_{irr}$  (da 460 a 1080 mAh/g) e una tendenza a favorire la decomposizione dell'elettrolita con i cicli che fa aumentare lo strato mesoporoso. Penetrazione di ioni di litio solvatati nello strato mesoporoso accessibile è all'origine di questo fenomeno; una dipendenza quasi lineare è stata trovata tra il volume dello strato mesoporoso e la  $C_{irr}$ . La capacità reversibile per inserzione del litio  $C_{rev}$  varia tra 220 e 780 mAh/g.

Anodi costituiti da leghe di Li per le batterie al litio a temperatura ambiente sono stati studiati fin dagli anni '70. Per evitare i problemi legati alla formazione di depositi dendritici di litio durante la carica delle batterie, diverse matrici metalliche sono state utilizzate al fine di formare leghe stabili  $Li_xM$ . Il metallo che è stato più allungo investigato è l'alluminio anche se molti studi hanno riguardato altri metalli come Sn, Pb, In, Bi e alcuni materiali multifasici tipo composti MM'.

L'uso dei metalli garantisce delle buone proprietà di trasporto dello ione  $Li^+$  così come un buon impacchettamento e il potenziale di ciclazione del litio per queste leghe ( $Li_xM$ ) era anche abbastanza soddisfacente, comunque i drastici cambiamenti di volume legati all'inserzione e la deinsersione del litio causava una rapida "polverizzazione" del materiale anodico con conseguente perdita di capacità. Una delle ragioni principali che causa questo infragilimento del materiale è senz'altro dovuto all'elevato carattere ionico presente nei legami della fase intermetallica  $Li_xM$ .

I composti multifasici, infatti vennero studiati proprio per superare questi problemi. Dei due metalli M e M' solo uno si lega con il litio l'altro è inerte all'alligazione. Questi materiali hanno fornito migliori prestazioni alla ciclazione rispetto alla singola fase, e questo è stato attribuito alla formazione di una matrice "inattiva" M' che circonda il materiale alligante M ed aiuta a mantenere l'integrità della microstruttura durante le ciclazioni. Molti lavori hanno proposto l'uso di metalli di transizione (Cu, In, Fe) come metalli inattivi e vi sono una serie di altri metalli (Al, Si, Sn, Sb) che invece vengono usati come alliganti per il litio. Un altro approccio è quello basato sull'uso di una matrice di ossidi dei metalli compreso Li<sub>2</sub>O che si forma all'atto della riduzione che rimane come componente inattivo della matrice che contiene (circonda) il metallo alligante [32]. Tra i materiali anodici più promettenti sono SnO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> (anatase). Considerando la SnO<sub>2</sub> possiamo scrivere una prima reazione irreversibile legata alla conversione dell'ossido di stagno in ossido di litio e stagno metallico:  $\text{SnO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{Li}^+ \rightarrow \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$ ; seguita da una reazione reversibile che risulta essere:  $\text{Sn} + x\text{e}^- + x\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Li}_x\text{Sn}$ ,  $0 \leq x \leq 4.4$ . La capacità teorica di quest'ultima reazione, per x uguale a 4.4, risulta essere di 781 Ah/kg rispetto alla capacità della grafite che è di 372 Ah/kg. Studi successivi hanno mostrato come materiali aventi particelle sempre più piccole hanno aumentato le prestazioni dell'elettrodo. In effetti l'utilizzo di materiali nanostrutturati hanno fornito al momento i migliori risultati sia in termini di capacità a vari regimi di scarica (a 50 C si ha il 60% della capacità teorica). I risultati citati sono stati ottenuti con materiali di dimensioni di 100 nm.