

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Energetica

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Energetica e Nucleare**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Ottimizzazione dell'elettrodo positivo di celle ad altissima densità di energia: batterie Litio/Aria**



### **Relatori**

prof. Silvia Bodoardo  
prof. Carlotta Francia

### **Co-relatori**

dott.ssa Julia Amici

**Candidato**  
Luca Bedetti

Aprile 2018



## *Abstract*

Il crescente fabbisogno di energia che caratterizza la società odierna evidenzia la necessità di produrre energia da fonti tradizionali o innovative e del suo possibile accumulo in dispositivi di diversa natura. Esistono diverse tipologie di sistemi di accumulo per diverse applicazioni, ad esempio il PCM (*“Phase Change Material”*) per l’accumulo di energia termica e le batterie per lo stoccaggio di energia elettrica. Tra i vari sistemi di stoccaggio dell’energia per via elettrochimica, la batteria litio-aria è una cella particolarmente interessante per la sua elevata densità di energia. Il sistema è composto da un anodo di litio e da un catodo poroso e conduttivo, che permette la diffusione dell’ossigeno all’interno della cella. La densità di energia teorica espressa in Wh/kg di tale sistema è paragonabile a quella della benzina, per tale motivo, la realizzazione di batterie litio-aria rappresenterebbe un notevole progresso verso la conversione elettrica di molte tecnologie attualmente basate sull’utilizzo di energia da combustibili fossili. Il sistema è caratterizzato da alte sovratensioni di scarica e di ricarica, per questo motivo è necessario promuovere la reazione di riduzione dell’ossigeno (ORR) e la sua evoluzione (OER) nella successiva carica. Inoltre, durante il processo di scarica il principale prodotto della reazione è il perossido di litio solido che si accumula sulla superficie e nei pori del catodo, contribuendo alla sua passivazione. Per questa ragione, l’uso di un catalizzatore al catodo è di fondamentale importanza per aumentare le cinetiche di reazione e migliorare l’efficienza della cella. Il presente lavoro verte nella caratterizzazione di materiali catalitici utilizzati al catodo delle celle litio-aria per migliorare le prestazioni del sistema. In particolare, i materiali considerati sono elettrocatalizzatori a base di ossido di cobalto, cobalto ftalocianine, e materiali compositi a base di ferro e ossido di grafene ridotto. I risultati ottenuti sono stati discussi sulla base dell’attività catalitica dei vari materiali in relazione alle prestazioni elettrochimiche della cella. L’obiettivo di questo lavoro è di considerare ed estendere l’uso di catalizzatori a base di metalli transizione nelle celle litio/aria, riducendo l’utilizzo di catalizzatori a base di metalli nobili, quali il platino o palladio, notevolmente più costosi.



# Indice

<b>1. Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1. Accumulo di energia	3
1.1.1. Accumulo stazionario	4
1.1.2. Accumulo per applicazioni mobili	5
1.2. Batterie al litio	6
1.2.1. Litio-Ione	7
1.2.2. Litio-Zolfo	8
1.2.3. Litio-Aria	9
1.2.4. Comparazione tra Li-ion, Li-S e Li-air	10
<b>2. Caratteristiche delle batterie litio-aria</b>	<b>13</b>
2.1. Meccanismo teorico	15
2.2. Tipologie esistenti di celle litio-aria	19
2.2.1. Batterie Li-Aria con elettrolita acquoso	20
2.2.2. Batterie Li-Aria ibride (con elettrolita misto acquoso/aprotico)	21
2.2.3. Batterie Li-Aria con elettrolita a stato solido	23
2.2.4. Batterie Li-Aria con elettrolita aprotico	25
<b>3. Componenti della cella Litio-Aria Aprotiche</b>	<b>27</b>
3.1. Elettrolita	27
3.1.1. TEGDME	31
3.2. Anodo	31
3.2.1. SEI	32
3.2.2. Dendriti	34
3.3. Catodo	36
3.3.1. Requisiti	37
3.3.2. Formazione di $\text{Li}_2\text{O}_2$	37
3.3.3. Capacità specifica e porosità	39

3.4. Catalizzatori	40
3.4.1. Metalli nobili	41
3.4.2. Ossidi metallici	42
<b>4. Materiali e metodi di laboratorio</b>	<b>45</b>
4.1. Strumentazione di laboratorio	45
4.1.1. Agitatore magnetico	46
4.1.2. Doctor Blade	46
4.1.3. EL-CUT	47
4.1.4. Glove Box	48
4.1.5. Ciclatore e Arbin's Pro	49
4.2. Caratterizzazione elettrochimica	49
4.2.1. Full Discharge-Charge (FDC)	50
4.2.2. Ciclaggio (Cycling)	51
4.3. Materiali per la preparazione del catodo	51
4.3.1. Gas Diffusion Layer: GDL28BA	51
4.3.2. Materiali carboniosi	53
4.3.3. Binder: Nafion e PvDF	53
4.4. Preparazione del catodo	54
4.5. Componenti e assemblaggio cella	55
<b>5. Risultati ottenuti</b>	<b>59</b>
5.1. Comportamento elettrochimico delle celle in assenza di catalizzatore	59
5.2. Comportamento elettrochimico delle celle in presenza di catalizzatore	61
5.2.1. Comparazione celle con PVDF	66
5.2.2. Comparazione celle con Nafion	67
5.3. Cycling	69
<b>6. Conclusioni</b>	<b>79</b>
<b>7. Bibliografia</b>	<b>81</b>
<b>8. Ringraziamenti</b>	<b>83</b>





## ***1. Introduzione***

Con il crescere della popolazione mondiale e dei suoi bisogni primari, il problema di come produrre energia e di come stoccarla quando la domanda è inferiore al quantitativo disponibile, assume importanza sempre maggiore. In una situazione di questo genere, a cui si aggiungono problemi di inquinamento atmosferico con conseguenti effetti sul clima e sulla salute della popolazione mondiale, lo studio relativo all'accumulo di energia diventa un campo di interesse sempre più rilevante.

Oggigiorno un sistema di accumulo di energia elettrica molto comune è la batteria a ioni di litio, entrata in commercio all'inizio degli anni '90 dello scorso secolo, utilizzata per dispositivi mobili come laptop e cellulari, e, per finire, per l'alimentazione di veicoli elettrici. Questi veicoli oramai sono ampiamente diffusi: alcuni esempi possono essere le biciclette mountain bike o city bike con pedalata assistita, e veicoli a quattro ruote per trasporto pubblico (un esempio lo si può trovare nella linea "Star" della GTT di Torino, trasporto pubblico torinese) e per trasporto privato (auto ibride oppure completamente elettriche come quelle prodotte dall'azienda statunitense Tesla). Va inoltre citato l'oramai ampiamente diffuso car sharing elettrico: in molte città italiane (tra cui Torino e Milano) ed europee vi sono servizi di questo tipo completamente elettrici disponibili 24 ore al giorno, per tutti i giorni della settimana. A Torino vi sono alcune compagnie di car sharing elettrico tra cui si può citare BlueTorino di Bollorè.

Uno dei grandi problemi legato alle batterie odierne utilizzate in campo automobilistico è il loro peso: per citare un esempio, la Tesla Model S, auto completamente elettrica, è dotata di batterie agli ioni di litio per garantire una autonomia superiore ai 400 km e queste rappresentano circa il 70% del peso complessivo dell'automobile. Appare chiaro come una nuova tipologia di batterie dal contenuto specifico di energia simile a quella del gasolio possa rappresentare un notevole passo in avanti.

Come spiegato nell'articolo redatto da Girishkumar e altri ricercatori <sup>[1]</sup>, circa un terzo della richiesta mondiale di energia primaria viene soddisfatta dal petrolio e dai suoi derivati, a cui corrisponde quasi la metà dell'anidride carbonica prodotta a livello mondiale. In questo

senso, la realizzazione di veicoli elettrici sembra essere un grande passo in avanti per l'industria dei trasporti, per via del più alto rendimento dei sistemi legati alla produzione di energia elettrica rispetto al rendimento dei motori a combustione interna presenti oggi sui veicoli stradali. Molte aziende del settore si sono mobilitate negli anni per proporre al mercato globale soluzioni alternative ai motori a combustione interna tradizionali, ovvero motori Diesel, benzina e a GPL (gas di petrolio liquefatti, motori che però presentano problematiche di sicurezza legate alla natura del combustibile stesso, si veda ad esempio gli obblighi di sicurezza in garage e posteggi multipiano interrati).

Negli ultimi anni si è vista anche una diffusione di veicoli a metano, veicoli che presentano un notevole passo in avanti dal punto di vista dell'autonomia (la soluzione a metano permette di percorrere all'incirca il doppio dei chilometri percorribili con lo stesso quantitativo di combustibile liquido tradizionale, tenendo presente che il metano gassoso viene quantificato in kilogrammi) e di emissioni di inquinanti in ambiente. Esso infatti non presenta contenuti solfurei ed è caratterizzato da un alto rapporto densità energetica-emissioni di anidride carbonica. Un'ulteriore caratteristica del metano è che può essere prodotto in innovativi impianti di metanazione: questi impianti prevedono la conversione di miscele gassose in metano utilizzando come risorsa primaria la biomassa oppure tramite la gassificazione.

Di conseguenza appare chiaro come il campo relativo ai mezzi di trasporto sia di forte interesse per lo studio e il successivo utilizzo di batterie di nuova generazione. In questo senso, potrebbe essere possibile in un futuro prossimo avere una conversione dei mezzi di trasporto su ruote: si potrebbe passare da un'alimentazione basata su composti ottenuti dalla raffinazione del petrolio a soluzioni basate su batterie leggere ed altamente performanti alimentate da energia elettrica prodotta in impianti altamente efficienti. Una tra le nuove tipologie di batterie ad alta efficienza è quella Litio-Aria.

Va specificato però che la conversione energetica di cui sopra non è, in generale, soluzione del problema relativo al clima e all'inquinamento a livello mondiale: la produzione di energia elettrica successivamente stoccata nelle batterie (o in altro sistema di accumulo) verrebbe in ogni caso generata in centrali per la produzione di energia di grossa taglia: queste sono caratterizzate generalmente da un'efficienza più alta rispetto ai singoli motori a combustione interna presenti nelle automobili odierne. Oltre al discorso dell'efficienza,

anche la modalità di produzione di inquinanti da gas di scarico cambierebbe: si passerebbe da una immissione distribuita sul territorio causata dai singoli autoveicoli, a produzioni “centralizzate”, localizzate in genere al di fuori dei centri abitati, con possibile riduzione dell’impatto ambientale sull’aria delle città. Nel caso, invece, di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, solo allora si può parlare di energia pulita e di “zero emission cycle”.

Oltre al campo automobilistico, un’area in cui l’approdo di sistemi elettrochimici altamente prestanti ed efficienti rappresenterebbe un’importante salto tecnologico è quella relativa allo stoccaggio di energia in surplus. Tali sistemi dovrebbero avere caratteristiche quali altissime densità di energia e capacità: batterie innovative come quelle basate su litio e catodo in zolfo o aria sembrano essere quelle più promettenti.

Il presente lavoro di laurea vuole proporre un confronto tra diversi materiali catodici utilizzati in celle litio aria preparati e testati in laboratorio con prove sperimentali, volte ad indagare il loro comportamento in fase di carica e scarica. In questo senso, la sfida più grande consiste nel produrre catodi in grado di realizzare capacità sufficientemente alte da poter essere sfruttabili in applicazioni energetiche, quali ad esempio l’alimentazione di veicoli elettrici.

### *1.1 Accumulo di energia*

L’accumulo di energia, come precedentemente detto, ha acquisito via via importanza sempre crescente nel panorama energetico mondiale. Infatti con le tecnologie disponibili in commercio si è reso possibile lo sviluppo di sistemi di accumulo di energia basati su diverse tipologie di energia, da quella meccanica a quella elettrica.

Un altro campo di interesse è relativo all’accumulo energetico negli edifici: recentemente Tesla ha avviato la commercializzazione di batterie agli ioni di litio capaci di accumulare un gran quantitativo di energia proveniente, ad esempio, da pannelli solari (Powerwall). Il sistema di accumulo in questo caso è progettato per far fronte ai carichi dell’utenza per determinati periodi (la cui lunghezza varia in funzione dei carichi e delle dimensioni del sistema di accumulo).

Con nuove tipologie di batterie disponibili sul mercato caratterizzate da alte capacità, si potrebbero studiare e realizzare sistemi di accumulo in grado di operare in maniera più importante e con periodi più lunghi di utilizzo. Inoltre, grandi sistemi di accumulo dell'energia elettrica potrebbero essere una soluzione per uniformare i picchi di richiesta dell'energia da parte dell'utenza, i quali creano fluttuazioni di non trascurabile entità.

### *1.1.1 Accumulo stazionario*

Per sistemi di accumulo di energia stazionari si intendono tutti quei sistemi che non prevedono una mobilità del sistema di accumulo stesso. Questa tipologia di accumulo energetico è presente principalmente nel settore dell'energia elettrica e in quello relativo alla produzione di calore per usi residenziali e industriali.

Esempi di accumulo di energia elettrica si possono trovare nel campo dell'idroelettrico (dove di notte l'acqua viene pompata nei bacini idrici per via del basso costo dell'energia elettrica) nell'accumulo magnetico in rotori, accumulo tramite aria compressa o in volani. Oltre all'energia elettrica, anche l'energia termica può essere stoccata in accumuli sensibili, latenti (solare termico, Phase Change Material o PCM) o ad assorbimento, oppure in sistemi geotermici ad uso residenziale sfruttati per ottenere produzione di acqua calda sanitaria (ACS) oppure raffrescamento degli ambienti nei periodi estivi.

Il fine di un sistema di accumulo stazionario è generalmente quello di poter garantire all'utente la copertura del proprio fabbisogno di energia elettrica o termica. Uno dei sistemi di accumulo di energia più diffuso è quello relativo all'energia termica: questi coprono una grande porzione di mercato per via del fatto che sono tecnologie mature e ampiamente commercializzate.

Relativamente all'accumulo di energia elettrica, la forma più comune è l'accumulo di energia prodotta da pannelli fotovoltaici installati sul tetto. Questa soluzione permette di ottenere una sufficiente indipendenza dalla rete poiché l'energia in surplus prodotta dai pannelli non viene ceduta alla rete elettrica a cui l'utenza è connessa, ma viene utilizzata dall'utente stesso quando questi ne ha bisogno. Questa cessione prevede normalmente un compenso economico da parte del gestore della rete verso l'utente (si veda lo "scambio sul posto" introdotto e regolamentato dal GSE). Ciò è molto conveniente per due fattori: dal punto di vista dell'utente, questi ha la possibilità di usufruire di energia elettrica prodotta dal

proprio sistema fotovoltaico senza doverla cedere alla rete, ottenendo di fatto un risparmio economico (nel momento in cui il sistema di accumulo sia carico, l'energia elettrica viene quindi ceduta verso la rete, con un compenso economico); dal punto di vista della rete, minore energia elettrica viene immessa in rete dai singoli sistemi privati, minori sono le fluttuazioni di energia disponibile sulla rete stessa. Queste fluttuazioni, infatti, rendono difficile la conduzione degli impianti di produzione di energia e della rete elettrica.

### *1.1.2 Accumulo per applicazioni mobili*

Nel campo delle applicazioni mobili, l'area di maggior interesse è quella relativa alla trazione in veicoli elettrici. Questi sono di norma alimentati da batterie agli ioni di litio, tecnologia sufficientemente matura da poter essere adattata alle esigenze dei costruttori. In particolare, le sfide maggiori risiedono nell'autonomia di questi sistemi: l'obiettivo è prolungare il tempo tra una ricarica e quella successiva, rendendo questi sistemi competitivi rispetto ai tradizionali motori a combustione interna.

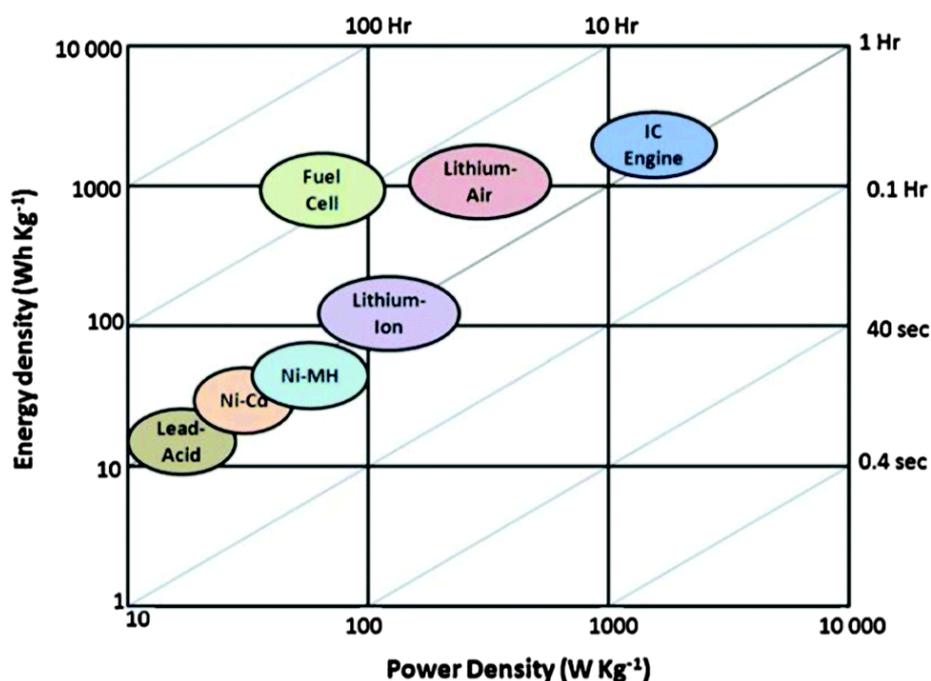
In quest'ottica, molti produttori di batterie finalizzate all'utilizzo in veicoli completamente elettrici si sono posti come obiettivo il raggiungimento di un'autonomia dell'ordine dei 500 km per ricarica completa: ciò permetterebbe di affrontare spostamenti medio lunghi senza l'ausilio di colonnine di ricarica, garantendo sufficiente libertà agli utenti e rendendo competitiva la trazione elettrica rispetto a quella basata su motori a combustione interna.

I problemi maggiori risiedono nell'alto peso del sistema di batterie rispetto al peso dell'intero veicolo (come detto prima, nella Tesla Model S le batterie costituiscono il 40% del peso totale del veicolo) e nel relativamente basso quantitativo di energia stoccabile, come si può osservare nel diagramma di Ragone *in figura 1.1*. In questo diagramma vi sono inserite alcune tipologie di batterie (da quelle piombo acido a quelle litio aria), le fuel cells (celle a combustibile) e i motori a combustione interna. Come si può osservare, il sistema che si avvicina di più alle prestazioni offerte dai motori tradizionali a combustione interna sono proprio le batterie litio aria. Infatti queste presentano una alta densità di energia, comparabile a quella contenuta nel gasolio, e quindi una alta densità di potenza.

In futuro la trazione elettrica potrebbe basarsi proprio su batterie litio aria, riducendo così il peso delle stesse batterie e aumentando il quantitativo di energia specifica disponibile,

dando la possibilità di estendere l'autonomia dei veicoli elettrici, dal momento che l'ossigeno richiesto dalla batteria verrebbe reso disponibile dall'aria ambiente.

I maggiori problemi riscontrati nei diversi studi consistono principalmente nel basso tasso di scarica, basso numero di cicli che la batteria riesce a sopportare, decomposizione dell'elettrolita e prodotti della reazione di scarica depositati nella sezione del catodo.



**Figura 1.1:** Diagramma di Ragone relativo a diverse tipologie di trazione per applicazioni in ambito dell'autoveicolo. [5]

Come detto precedentemente, dal diagramma di Ragone in *figura 1.1* si può vedere come la tecnologia basata sulle batterie litio-aria sia, allo stato attuale dell'arte, la tecnologia più promettente per applicazioni mobili in veicoli elettrici. Infatti, questa tipologia di batteria è caratterizzata da un'alta densità di energia (simile a quella resa disponibile dai tradizionali motori a combustione interna), caratteristica importantissima per applicazioni in EV (electric vehicles) e PHEV (plug-in hybrid electric vehicles).

## 1.2 Batterie al litio

Al giorno d'oggi esistono varie tipologie di batterie, la cui classificazione può essere fatta in base ai materiali utilizzati nella loro composizione, in base alla tipologia di elettrolita al loro

interno, oppure in base al fatto che esse siano primarie (ovvero non ricaricabili) o secondarie (ricaricabili). Le batterie basate su litio oggi sono diffusissime nel mercato dell'accumulo di energia elettrica destinati all'uso in componenti mobili e non.

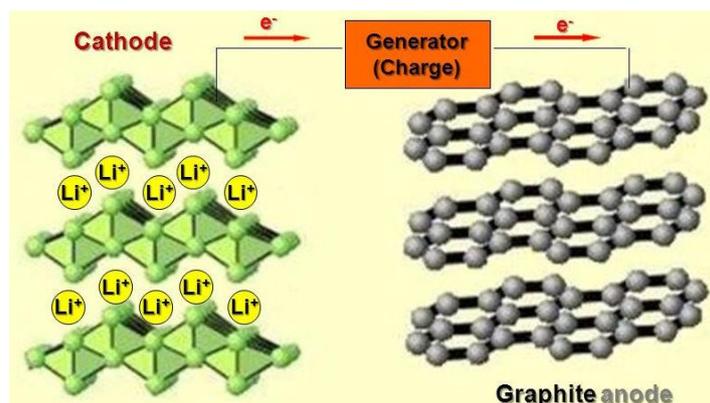
All'inizio degli anni '70 vennero introdotte nel mercato le batterie al litio primarie, commercializzate in forma di batteria bottone. Esse si distinguono da quelle agli ioni di litio per via del fatto che le seconde, oltre ad essere secondarie e quindi ricaricabili, sono costruite in modo tale da permettere la migrazione di ioni litio da un elettrodo all'altro.

Una importantissima caratteristica del litio è il fatto che il suo peso specifico sia molto basso: infatti è il metallo più leggero tra quelli esistenti che possiede un'alta capacità specifica (circa 3860 mAh/g<sub>Li</sub>)<sup>[4]</sup>. Questa caratteristica ha fatto sì che il litio sia stato scelto all'inizio dello scorso secolo da Gilbert Lewis come materiale per la costruzione di una batteria con anodo e catodo diversi da quelle tradizionali Ni-Cd. Ciò ha portato allo sviluppo e commercializzazione all'inizio degli anni novanta della prima batteria agli ioni di litio ricaricabile<sup>[2]</sup>.

### *1.2.1 Batterie Litio-ione*

In una cella litio-ione commerciale l'anodo è generalmente composto da grafite litiata, mentre il catodo è composto da un composto da intercalazione. Questo tipo di batterie sono così chiamate per via del fatto che gli ioni di litio si muovono nella struttura dei due elettrodi a seconda che si sia in fase di carica o scarica. Prendendo come esempio una batteria agli ioni di litio con anodo in grafite e catodo litio ferro fosfato (LiFePO<sub>4</sub>), la struttura dei due elettrodi permette l'inserzione e deinsersione degli ioni di litio dalla struttura stessa. Di conseguenza appare chiaro quale sia la differenza strutturale tra una batteria al litio e una agli ioni di litio: i composti di inserzione del litio, ovvero materiali in cui la matrice originaria permette l'inserzione di ioni litio nella propria struttura senza modificare quella dell'ospite, il tutto in modo reversibile.

Durante la fase di scarica, dall'anodo (che in questa fase è grafite litiata) migrano gli ioni litio verso il catodo, i quali si inseriranno nella matrice del catodo stesso formando un composto di inserzione del litio. In fase di carica, applicando una corrente esterna alla batteria, gli ioni litio migrano dal catodo verso l'anodo in grafite, reinserendosi nella sua struttura.



**Figura 1.2:** Schema funzionale di una cella litio ione. <sup>[18]</sup>

Questi sistemi sono caratterizzati dall'assenza di effetto memoria, da basso peso e da elevata efficienza. Inoltre sono largamente utilizzati per alimentare componenti portatili, come ad esempio cellulari e smartphone, nonché molti utensili, dal momento che questa tipologia di batterie, oltre ad essere ricaricabili (garantendo quindi riutilizzabilità e flessibilità d'uso), è molto sicura dal punto di vista del funzionamento e in fase di ricarica.

Nonostante la grandissima diffusione di sistemi litio ione, sistemi elettrochimici alternativi sono attualmente in fase di studio: tali sistemi, non basandosi sul meccanismo dell'inserzione di ioni nelle strutture degli elettrodi, sono caratterizzati da prestazioni e caratteristiche energetiche migliori rispetto alle batterie litio ione. In questo senso, batterie con anodo in litio metallico e aria o zolfo come materiale catodico attivo sono in fase di studio presso numerosi gruppi di ricerca.

### 1.2.2 Batterie Litio-Zolfo

Le batterie Litio-Zolfo, insieme a quelle Litio-Aria, sono al centro di numerosi studi per via delle loro caratteristiche e altissime potenzialità, prima tra tutte la loro altissima energia specifica teorica: con un valore prossimo ai 2600 Wh/kg<sub>s</sub> <sup>[6]</sup>, risultano avere una densità di energia circa sei volte superiore a quella delle moderne batterie agli ioni di litio. Studiate a partire dagli anni '40 dello scorso secolo, risultano particolarmente interessanti anche per altri motivi, tra i quali vi è la facile reperibilità e costo del materiale di cui è composto il catodo attivo (zolfo) <sup>[6]</sup>.

La struttura delle batterie Litio-Zolfo è simile a quella delle batterie Litio-Aria dal momento che in entrambe le tipologie di batterie l'anodo è litio metallico, mentre il materiale attivo che compone il catodo è zolfo. La commercializzazione di tale sistema non è ancora avvenuta per via di alcuni problemi che affliggono il loro funzionamento: tra i tanti noti si possono citare la limitata ricaricabilità raggiunta allo stato dell'arte e la natura isolante dello zolfo e dei prodotti di reazione quali  $\text{Li}_2\text{S}$  e  $\text{Li}_2\text{S}_2$ . Uno dei maggiori problemi che si cerca di superare è la perdita irreversibile di zolfo dovuto alla formazione di composti solubili e insolubili al fine di garantire una adeguata economia nella gestione della quantità di zolfo presente nella struttura della batteria.

### *1.2.3 Batterie Litio-Aria*

L'idea di una batteria che avesse come anodo il litio metallico e come catodo aria venne introdotta da Tsai e Littauer nel 1976, ma solo negli anni novanta ricevette grande attenzione in seguito alla realizzazione di tale batteria con elettrolita acquoso da parte di Abraham. In seguito venne focalizzata l'attenzione anche sull'aspetto di ricaricabilità di tale dispositivo da Bruce all'inizio degli anni 2000 [2].

In generale, una batteria litio-aria è composta da una lamina sottile di litio metallico che costituisce l'anodo, un separatore in fibra di vetro il quale viene imbibito dell'elettrolita organico (TEGDME), e infine dal catodo a struttura porosa. Quest'ultimo è costituito da una base di carbonio (carbon black) a cui viene generalmente applicato un catalizzatore con la funzione di accelerare l'intera reazione di ossido-riduzione (reazione redox): in questo modo la matrice porosa permette al flusso di aria di passare al suo interno. Per via del fatto che il materiale che compone il catodo è l'ossigeno gassoso, la batteria litio-aria viene definita come sistema aperto, in contrapposizione alle batterie (ricaricabili e non) tradizionali che vengono definiti sistemi chiusi.

Nelle celle litio aria, lo stato dell'arte attuale prevede l'utilizzo di un elettrolita non acquoso per evitare pericolose interazioni tra il litio e l'acqua contenuta nell'elettrolita stesso. Questo motivo, la sicurezza di questa tipologia di celle è uno dei temi di studio più importanti

Questa particolare tipologia di celle è molto interessante per applicazioni mobili per via della sua energia specifica ideale molto alta (comparabile con quella del gasolio), anche se

al momento vi sono ancora molti problemi legati al suo funzionamento, quali ad esempio la formazione di dendriti all'anodo metallico.

Alcuni problemi affrontati dai gruppi di ricerca e dalle aziende interessate alle celle litio aria sono incentrati sul migliorare la reversibilità della cella, a ridurre la differenza di potenziale tra la reazione di carica e quella di scarica, allo studio della composizione e del comportamento di varie tipologie di elettroliti e sulla composizione dei catodi.

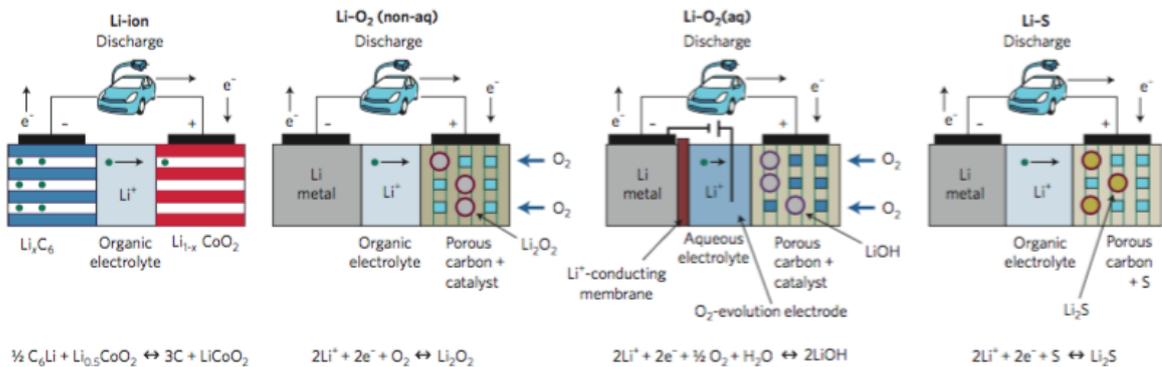
#### *1.2.4 Comparazione tra Li-ion, Li-S, Li-air*

Le batterie litio zolfo (Li-S) potrebbero avere una diffusione molto ampia nel panorama attuale degli accumulatori, subentrando alle batterie litio ione (Li-ion), a causa delle migliori prestazioni energetiche e minor peso, caratteristiche di grandissima importanza per la realizzazione di veicoli a trazione elettrica, dove il peso del sistema di batterie è di fondamentale rilievo.

Le batterie Litio-Aria, al contrario di quelle basate sullo zolfo, attualmente sono lontane dall'essere commercializzate a causa dei problemi insoluti, di cui precedentemente si è parlato, che affliggono la cella durante il suo funzionamento. Infatti, mentre le celle Li-S sono state studiate per molti anni e il loro funzionamento e problematiche sono noti, lo stesso non si può dire per le batterie Li-O<sub>2</sub>: queste ultime sono state studiate a partire dagli anni '90 e in diverse configurazioni e pertanto si tratta di una tecnologia relativamente giovane, il cui comportamento non è noto.

In *figura 1.2* vi è una schematizzazione di una delle possibili applicazioni dei sistemi di accumulo elettrochimici: il veicolo elettrico. Proprio questo campo di applicazione sembra essere quello più sensibile ad una immissione nel mercato di sistemi di accumulo innovativi. Come si può vedere, le tecnologie Li-S e Li-O<sub>2</sub> (sia con elettrolita acquoso che non acquoso) presentano anodo e catodo strutturalmente diversi da quelli che caratterizzano una moderna cella Li-Ione: l'anodo cambia da grafite litiata a litio metallico, con conseguente aumento dell'energia specifica messa a disposizione dalla cella; dal lato catodico, la presenza di una struttura porosa fa sì che le reazioni che coinvolgono l'ossigeno e lo zolfo avvengano con più facilità.

Inoltre, nei sistemi Litio-Aria, per accelerare la cinetica delle reazioni, nella struttura del catodo vengono inseriti dei catalizzatori: questi di norma sono metalli rari come il platino e palladio, che però incrementano in modo considerevole il costo di tali sistemi. Per questo motivo, la strada intrapresa volge verso lo studio dell'utilizzo di materiali innovativi come catalizzatori delle reazioni quali i metalli di transizione, il tutto in un'ottica di riduzione dell'uso di metalli nobili e costosi.



**Figura 1.3:** schemi di funzionamento di quattro tipologie di celle e relative reazioni reversibili di carica e scarica. Da sinistra verso destra: cella tradizionale agli ioni di litio (Li-ion), cella Litio-Aria (Li-O<sub>2</sub>) con elettrolita non acquoso e acquoso, e cella Litio-Zolfo (Li-S). Come si può notare, le ultime tre tipologie di celle hanno anodo in litio metallico e catodo poroso, mentre la cella Li-O<sub>2</sub> con elettrolita acquoso prevede la presenza di una membrana conduttiva per separare l'elettrolita stesso dall'anodo metallico in modo da prevenire reazioni tra di essi. La cella con elettrolita non acquoso, invece, prevede l'utilizzo di un catalizzatore per aumentare la cinetica di reazione ed ottenere un miglioramento dell'efficienza della cella stessa. <sup>[6]</sup>

Nonostante i molteplici problemi che affliggono entrambe le celle Li-S e Li-O<sub>2</sub>, la comunità scientifica sembra essere molto fiduciosa riguardo le loro future applicazioni date le altissime potenzialità, potenzialità che sono di gran lunga migliori di quelle rese disponibili dai sistemi Li-Ione.



## ***2. Caratteristiche delle batterie litio aria***

Nel panorama tecnologico mondiale, il campo degli accumulatori occupa un posto di rilievo, data l'enorme diffusione di dispositivi mobili accessibili ai più e necessari nella vita odierna. Il continuo aumento del quantitativo di energia richiesto per soddisfare il fabbisogno di dispositivi mobili come tablet, computer portatili e smartphone, sino ad accumuli energetici di grandi dimensioni come gli accumulatori elettrici disponibili per le abitazioni, fa sì che la tecnologia basata sugli ioni di litio veda i propri limiti applicativi sempre più marcati. Come già anticipato precedentemente, uno dei campi più suscettibili a tecnologie di accumulo innovative sembra essere il campo dei trasporti, che contribuisce in gran misura all'immissione di inquinanti in ambiente, soprattutto in atmosfera.

In quest'ottica, numerosi gruppi di ricerca hanno lavorato per cercare di risolvere molti dei problemi che affliggono le nuove tipologie di batterie, al fine di ottenerne di nuove performanti e sicure. Nel tempo sono state considerate e studiate molte configurazioni basate non solo sul litio ma anche altri metalli quali zinco, alluminio, cadmio, ferro e cesio, ma anche silicio e magnesio. Fra di esse, una molto promettente e da tempo studiata è quella caratterizzata da un elettrodo negativo costituito da zinco metallico per via della minor facilità di corrosione dello stesso da parte dell'elettrolita. Batterie di questo tipo sono già commercializzate, anche se, per il momento, si tratta soltanto di sistemi non ricaricabili.

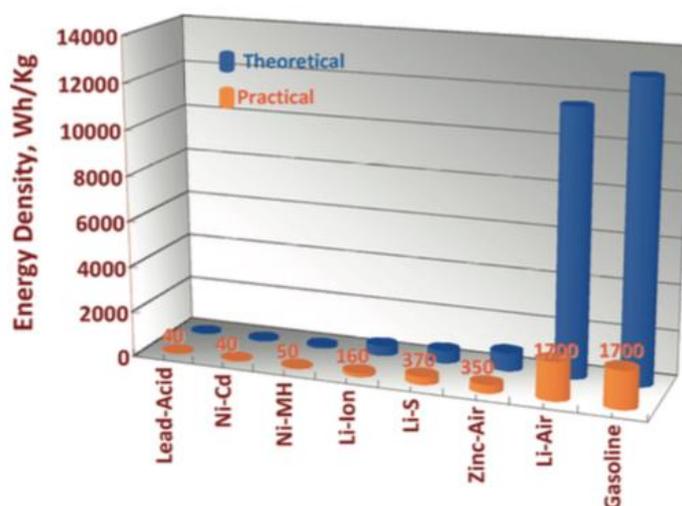
Altre due tipologie di batterie a lungo studiate sono le batterie Li-S e Li-Aria, due tecnologie innovative basate sul litio, tutt'ora in fase di studio. Tra le tante problematiche che riguardano le batterie Li-Aria, la ricaricabilità risulta essere la principale a non essere stata risolta in via definitiva: questa rimane pertanto la sfida più grande dei numerosi gruppi di ricerca coinvolti nello studio di tali sistemi.

La scelta di utilizzare come materiale il litio è stata precedentemente anticipata: è il metallo più leggero con la più alta capacità specifica,  $3,86 \times 10^3$  mAh/g, che corrisponde ad una energia pari a  $1,14 \times 10^4$  Wh/g applicando una tensione di 3 V. <sup>[4]</sup>

Un'altra importante caratteristica delle Li-Aria è il fatto che l'ossigeno è il materiale attivo utilizzato al catodo, il quale viene immesso all'interno della batteria dall'esterno senza quindi comportare alcun impiego di volume all'interno di questa.

Infatti, tale sistema è caratterizzato da una densità gravimetrica di energia teorica molto alta, pari a circa 11680 Wh/kg<sub>Li</sub> [2], comparabile con quella della benzina (pari a circa 13000 Wh/kg). Questa sua caratteristica è molto importante dal momento che le batterie agli ioni di litio esistenti in commercio hanno una capacità gravimetrica reale pari a circa 160 Wh/kg [1], il che pone importanti limiti alla loro applicazione nelle tecnologie odierne. I dati precedentemente citati sono stati estratti dalla seguente tabella (figura 2.1) in cui vengono comparati i valori di alcune batterie ricaricabili esistenti in commercio e in via di sviluppo [1].

Di conseguenza appare chiaro, alla luce dei dati precedentemente riportati, come la batteria Li-Aria sia di notevole interesse per il mercato degli accumulatori: batterie come quelle descritte possono trovare applicazione in molteplici campi poiché caratterizzate dalla più alta energia specifica disponibile tra tutte le tipologie di accumulatori studiati sino ad ora, e da una altissima densità di energia.



**Figura 2.1:** densità di energia (energia specifica) in Wh/kg, dove i kg sono relativi al materiale considerato. Si può osservare come il sistema litio aria abbia una altissima energia specifica reale comparata con gli altri tipi di batterie, e molto simile a quella della benzina. Per ottenere la densità specifica teorica a partire da quella reale si è fatto uso del valore di efficienza di conversione energetica pari a circa il 12,6%. [1]

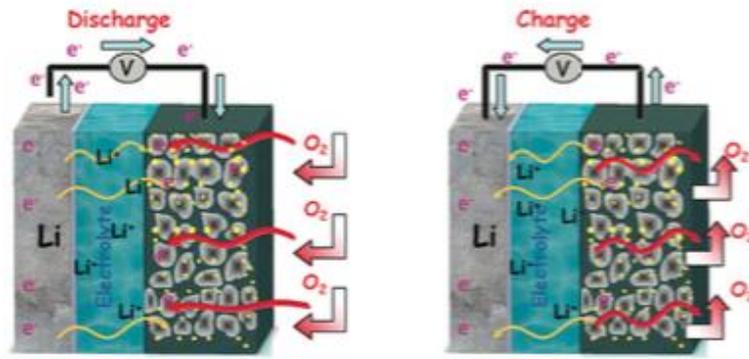
## 2.1 Meccanismo teorico

Come già anticipato, un accumulatore che prevedesse l'utilizzo di litio metallico e aria fu introdotta a metà degli anni '70 e studiata a partire dalla metà degli anni '90: Abraham fu il primo a presentare un sistema di questo tipo che utilizzasse un elettrolita non acquoso, e Bruce nel 2006 ne ha studiato a fondo la ricaricabilità. In seguito ai primi studi effettuati, l'interesse nei confronti di tali sistemi è diventato via via più importante.

Il lavoro condotto da Abraham<sup>[7]</sup> si basa sulla realizzazione di una cella elettrochimica innovativa che utilizza un anodo composto da un sottile strato di litio metallico, un polimero organico come elettrolita che permetta il passaggio soltanto di ioni  $\text{Li}^+$  e un sottile strato in carbonio come catodo. Quest'ultimo ha pertanto una struttura tale da permettere il passaggio di ossigeno, il quale rappresenta il materiale catodico attivo utilizzato per il corretto funzionamento della batteria. L'elettrolita, oltre a permettere il passaggio di ioni litio dall'anodo metallico verso il catodo nella fase di scarica, svolge anche la funzione di separatore per impedire il cortocircuito della cella. L'elettrolita utilizzato nelle prove sperimentali è stato il TEGDME, un etere, Li-Aria per via della sua stabilità all'interno delle celle stesse.

La fase di carica, prevede il cammino di reazione opposto a quello che caratterizza la fase di scarica, con conseguente produzione di  $\text{O}_2$  a seguito di una reazione di ossidazione dell'ossigeno nella al catodo e la riduzione degli ioni litio all'anodo<sup>[7]</sup>. Le reazioni di scarica e carica prevedono, rispettivamente, la formazione e dissoluzione di composti che giocano un importante ruolo nel determinare la ricaricabilità della cella. Le due configurazioni operative posso essere viste in *figura 2.2*.

In fase di scarica della cella, il suo comportamento prevede: ossidazione del litio metallico all'anodo in ioni  $\text{Li}^+$ , successivo transito degli ioni prodotti all'interno dell'elettrolita, reazione di riduzione dell'ossigeno e formazione dei prodotti di reazione nella sezione catodica.



**Figura 2.2:** configurazioni della cella litio aria in fase di carica e scarica. Gli elettroni che messi a disposizione dalla cella in fase di scarica sono quelli relativi all'ossidazione del litio in ioni litio  $\text{Li}^+$ , mentre in fase di ricarica sono quelli necessari alla riduzione degli ioni litio in litio metallico. <sup>[1]</sup>

Durante la fase di carica della cella, invece, la corrente di elettroni ha verso opposto, dal catodo all'anodo. Questo permette la reazione di riconversione degli ioni litio in litio metallico tramite una reazione di riduzione, mentre ossigeno è prodotto nella sezione catodica, dove può lasciare la cella.

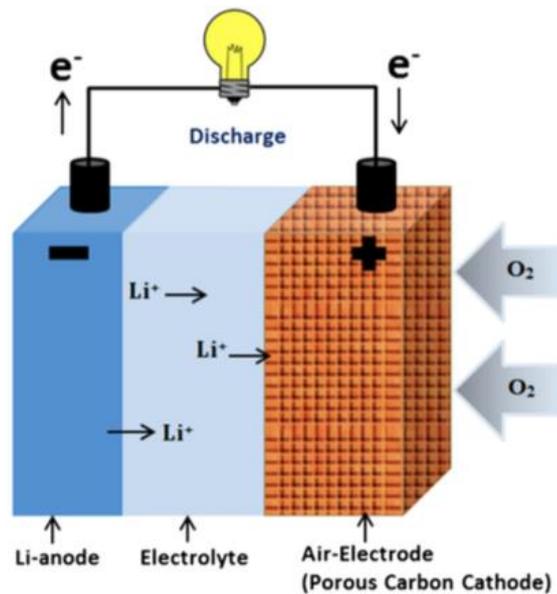
Le due reazioni di riduzione osservate durante il funzionamento della cella in fase di scarica sono le (2.1) e (2.2), con i relativi valori di potenziale standard della cella: queste due reazioni prevedono la formazione di, rispettivamente,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ .



Le reazioni catodiche sono due poiché due sono i possibili prodotti della reazione tra litio e ossigeno: questi due composti, il perossido di litio ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) e l'ossido di litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), sono i composti di cui attualmente si sta studiando il comportamento in fase di carica e scarica al fine di permettere la realizzazione di una batteria ricaricabile. Infatti, durante la scarica, il perossido e l'ossido di litio si accumulano al catodo, occludendo via via i pori della matrice carboniosa del catodo stesso, diminuendo il rateo di reazione a causa della mancanza di siti di interazione. I due valori di potenziale elettrico standard della cella vengono ottenuti con

l'equazione di Nernst a partire dai valori di energia libera di Gibbs per i due prodotti di reazione, pari a  $-145 \text{ kcal/mol}$  per il  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e  $-134 \text{ kcal/mol}$  per il  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Un generico schema di una batteria Li-Aria è rappresentato in *figura 2.3*: in esso vi è un anodo in litio (e non grafite litiata come per nel caso delle Li-ion), un elettrolita e un catodo poroso che possa quindi permettere il passaggio del materiale catodico attivo, l'ossigeno. L'elettrolita può svolgere uno o più funzioni a seconda della tipologia dello stesso: se di tipo "solid state" svolge anche la funzione di separatore tra catodo e anodo, impedendo quindi la formazione di un contatto diretto tra i due elettrodi, e permettendo al contempo il passaggio degli ioni litio al suo interno; diversamente, nel caso sia di tipo acquoso (come nella configurazione proposta da Tsai e Lockheed), il funzionamento della cella richiede la presenza di un separatore in materiale non conduttivo dal punto di vista elettrico, facendo uso di materiali come la fibra di vetro.



**Figura 2.3:** Schema costruttivo semplificato di una cella litio-aria. In esso si può notare il catodo poroso a base di carbonio ("Porous Carbon Cathode", in arancione), l'anodo composto da litio (in blu) e l'elettrolita con la funzione di permettere il passaggio di ioni di litio ma non di elettroni da un elettrodo all'altro (in azzurro).<sup>[4]</sup>

Il circuito elettrico della cella collega l'anodo al catodo permettendo il passaggio degli elettroni provenienti dalle reazioni di ossidazione che avvengono all'anodo in fase di scarica, e al catodo in fase di carica.

In generale, le reazioni che avvengono all'interno di una batteria litio-aria al catodo e all'anodo metallico sono riportate di seguito [3]:



La riduzione dell'ossigeno al catodo in fase di scarica porta alla produzione di litio perossido e litio ossido come riportato nelle reazioni (2.3) e (2.4). Questi due composti, in fase di scarica della cella si formano all'interfaccia tra catodo ed elettrolita: il loro accumulo via via che la fase di scarica procede può portare al blocco dei pori del catodo attraverso cui l'ossigeno passa, fermando la reazione nel caso in cui questo non riesca più ad entrare in contatto con gli ioni litio in alcuna zona dell'interfaccia stessa.

Un'altra importante questione relativa alla costituzione del catodo è la presenza all'interno della sua struttura di un catalizzatore avente la funzione di incrementare la cinetica di reazione: infatti, secondo Abraham, “la riduzione dell'O<sub>2</sub> in O<sup>-2</sup> avviene soltanto in presenza di un catalizzatore” [7], e spesso il risultato di tale riduzione è la formazione del gruppo perossido O<sup>-2</sup><sub>2</sub>. La scelta del materiale da utilizzare nella composizione del catodo può variare, anche se in genere sono stati utilizzati materiali nobili ed altamente costosi come platino e palladio: questi hanno la funzione di abbassare il quantitativo di energia richiesto dalla reazione per avvenire (nella fattispecie la reazione che coinvolge la riduzione dell'ossigeno), ottenendo quindi come effetto utile un incremento del rateo della reazione stessa. Nel presente lavoro sono stati utilizzati in qualità di catalizzatori elementi diversi da quelli citati precedentemente, ovvero elementi appartenenti alla classe dei metalli transizione quali manganese e cobalto. A differenza di platino e palladio, tali materiali sono meno costosi (aspetto fondamentale in un'ottica di abbattimento del costo di produzione) e possono comportarsi come ottimi catalizzatori catodici.

Una delle aree di studio e sviluppo è, infatti, quella relativa alla completa comprensione dei processi che avvengono nella zona di reazione in modo da poter in futuro ottenere catodi

caratterizzati da alta capacità densità di energia. Di conseguenza potranno essere sviluppati anche catalizzatori molto più efficienti di quelli odierni [3].

Un altro aspetto su cui diversi gruppi di ricerca stanno lavorando è appunto incentrato su come l'ossigeno venga immesso nella cella, per evitare che questa presenti danni immediati o durante il suo funzionamento. Questi studi sono svolti nell'ottica di avere in futuro batterie di questo genere che possano trattare direttamente l'aria, evitando così l'inconveniente di dover avere ossigeno puro in ingresso, e quindi preventivamente separato dagli altri componenti dell'aria.

## 2.2 Tipologie di celle

Allo stato attuale dell'arte vi sono alcune tipologie di celle Li-Aria ed esse si differenziano principalmente per la tipologia di elettrolita scelto e, di conseguenza, variano leggermente anche le reazioni che avvengono al loro interno e la composizione strutturale di tali celle.

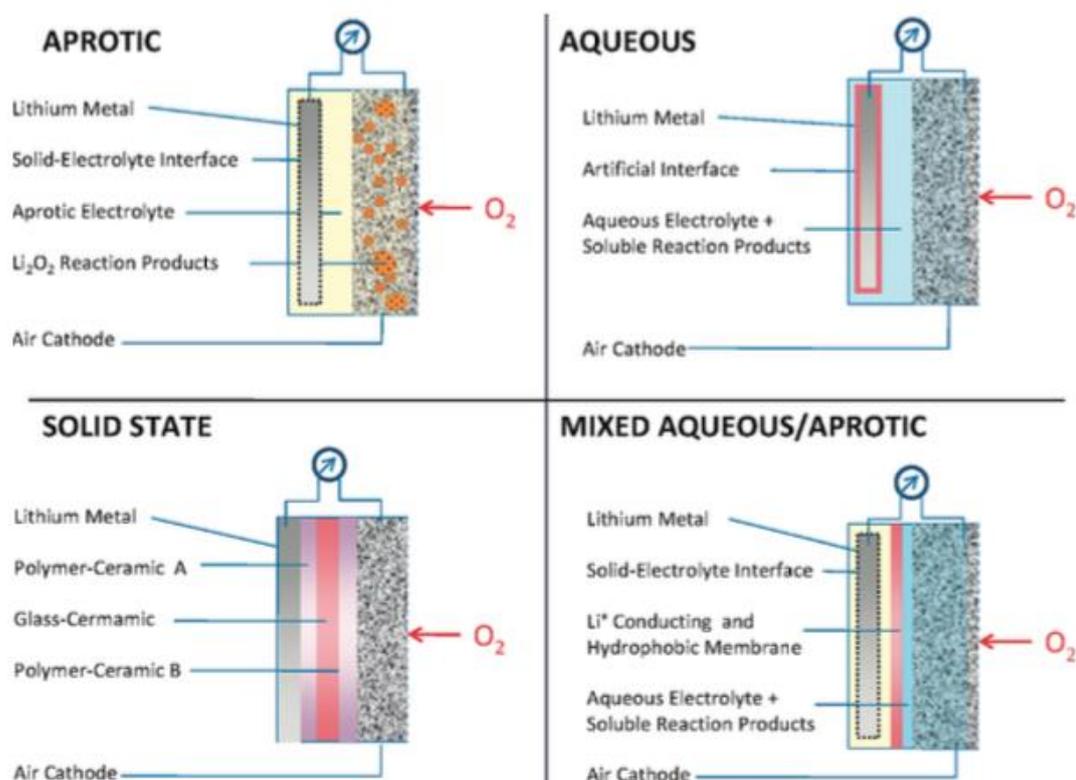
Le celle, pertanto, possono essere differenziate in quattro famiglie, come schematizzato in *figura 2.4*:

- Celle Li-Aria con elettrolita acquoso
- Celle Li-Aria ibride
- Celle Li-Aria con elettrolita a stato solido
- Celle Li-Aria con elettrolita aprotico

Di seguito verranno descritte le quattro tipologie appena citate con riferimento alla loro struttura in modo da dare una panoramica esaustiva delle varie configurazioni. Queste quattro tipologie presentano caratteristiche strutturali molto diverse le une dalle altre, poiché la scelta dell'elettrolita comporta la necessità di studiare le possibili interazioni tra le parti che compongono la cella stessa.

La scelta di una data tipologia di cella comporta determinati vantaggi e svantaggi. Se da un lato la scelta di un elettrolita acquoso comporta caratteristiche vantaggiose come ad esempio l'alta conducibilità elettrica e la solubilità dei prodotti di reazione in acqua, dall'altro il problema principale rimane la decomposizione dell'elettrolita.

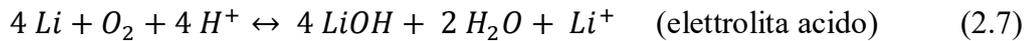
Infine, l'introduzione di due design innovativi quali le celle ibride e le celle "solid state" ha come fine ultimo quello di superare gli attuali limiti delle celle con elettrolita acquoso e aprotico, nell'ottica di rendere più vicina la commercializzazione della tecnologia litio-aria.



**Figura 2.4:** Schema costruttivo delle diverse tipologie di celle litio aria. Esse vengono classificate in base all'elettrolita utilizzato in esse e vengono dunque raggruppate in quattro famiglie: cella con elettrolita aprotico, cella con elettrolita acquoso, cella con elettrolita ibrido, cella con elettrolita a stato solido. <sup>[1]</sup>

### 2.2.1 Batterie Li-Aria con elettrolita acquoso

Questo tipo di celle sono state le prime ad essere studiate e realizzate da Tsai<sup>[1]</sup> a metà anni '70. La struttura della cella è simile a quella che si presenta in una cella aprotica (si veda in *figura 2.4*): questa differisce per le reazioni che avvengono al suo interno a seconda che l'elettrolita stesso sia acido o basico (reazioni 2.6 e 2.7); la reazione che avviene all'anodo, invece, rimane invariata essendo questi ancora composto da litio metallico (2.5).



La scelta della tipologia di elettrolita da utilizzare influisce non poco sulla reazione che avviene all'interno della cella e il criterio di scelta è il pH della soluzione. Infatti, nel caso in cui l'elettrolita sia di alcalino, il potenziale standard della cella è pari a  $E_0=2,982 \text{ V}$ , mentre nel caso di elettrolita acido, il potenziale standard della cella scende a  $E_0=2,72 \text{ V}$ . I problemi principali che affligge tale tipologia di cella sono la decomposizione dell'elettrolita stesso e l'elevato rateo di corrosione dell'anodo in litio metallico: la velocità di questi due fenomeni viene accelerata dalla presenza del catalizzatore presente nella struttura catodica, poiché quest'ultimo incrementa la cinetica di reazione della cella.

Tale tipologia di cella presenta diversi vantaggi tra i quali il basso costo rispetto alle altre tipologie di celle e l'alta conduttività ionica offerta dalla tipologia di elettrolita, a fronte di possibili problemi di sicurezza della cella risultanti dall'utilizzo di un materiale acquoso: in questo senso bisogna prestare molta attenzione ad evitare pericolose interazioni tra acqua e litio, le quali possono essere tanto violente da danneggiare irreversibilmente la cella.

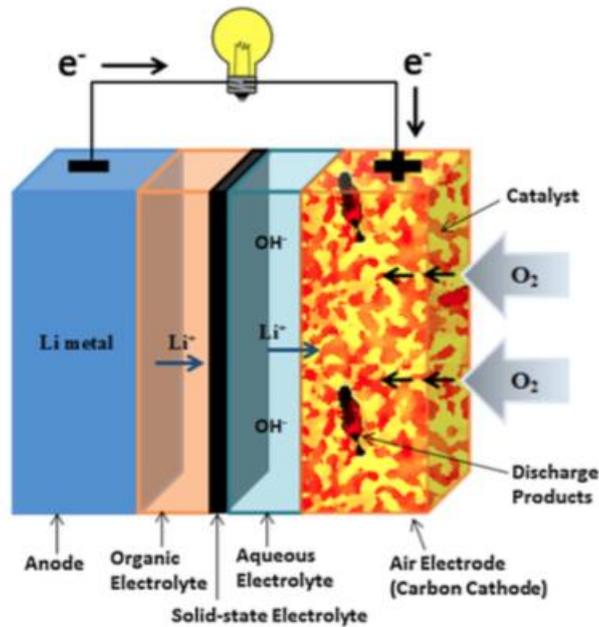
Il vantaggio principale derivante dall'utilizzo di un elettrolita acquoso (o nella configurazione ibrida di cui più avanti, in cui si utilizzano un elettrolita acquoso per la zona catodica e uno organico per la zona anodica) è insito nel fatto che i prodotti di reazione sono solubili in acqua, pertanto gravi problemi che affliggono la cella con elettrolita aprotico come la limitata conduttività elettrica, l'occlusione dei pori e l'aumento di volume del catodo vengono risolti.

### 2.2.2 Batterie Li-Aria ibride (con elettrolita misto acquoso/aprotico)

Le celle denominate ibride hanno una struttura molto particolare per via della presenza di due sostanze usate come elettrolita, come mostrato nella figura seguente (*figura 2.5*).

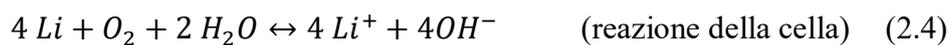
Questa particolare configurazione nasce dall'idea di voler combinare le ottime caratteristiche di una cella con elettrolita acquoso con quelle fornite da una cella con elettrolita organico. Infatti, le celle ibride presentano anch'esse un anodo in litio metallico lambito dall'elettrolita organico, mentre il catodo poroso è lambito da un elettrolita acquoso:

tra essi vi è un sottile separatore. Il separatore a contatto con entrambi gli elettroliti ha il compito di garantire il solo passaggio di ioni  $\text{Li}^+$ , evitando il contatto tra le due sostanze.



**Figura 2.5:** Struttura generale di una cella Li-Aria ibrida con doppio elettrolita: elettrolita organico per la parte anodica, acquoso per la parte catodica: questi due elettroliti sono divise da una membrana separatrice. <sup>[4]</sup>

Le reazioni che avvengono sono leggermente più complesse che nei precedenti casi per via della compresenza dei due elettroliti (reazioni 2.7 e 2.8), mentre la reazione anodica rimane invariata (2.5).



In *figura 2.6* è possibile inoltre vedere come l'ossigeno contenuto nel flusso d'aria fornito alla cella si diffonda all'interno del catodo poroso in modo da poter qui reagire e ridursi formando i prodotti di reazione. Gli ioni litio prodotti dalla reazione di ossidazione nella

sezione dell'anodo passano in un primo momento attraverso l'elettrolita non acquoso, il quale li trasporta fino ad incontrare un elettrolita solido, il quale funge da separatore tra i due elettroliti liquidi: attraversato questo, gli ioni litio proseguono il loro cammino verso il catodo attraversando lo strato di elettrolita acquoso.

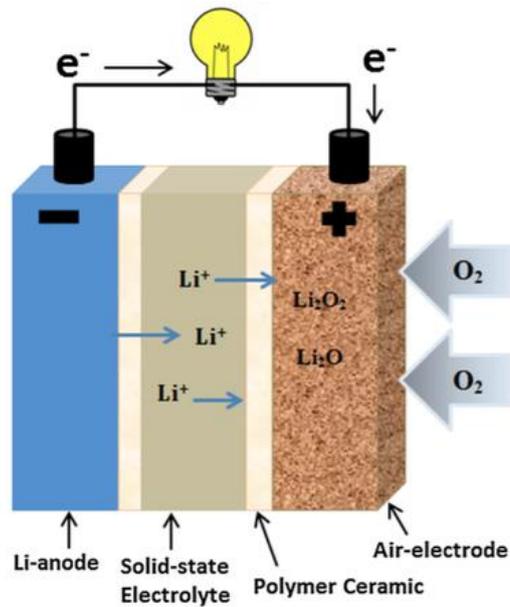
Il principale svantaggio che deriva dall'utilizzo di un sistema di tale tipo è la limitata densità di potenza ottenibile rispetto ad altri sistemi. Tuttavia, un vantaggio è sicuramente l'assenza di problemi relativi all'occlusione dei pori del catodo.

### 2.2.3 Batterie Li-Aria con elettrolita a stato solido

L'ultima tipologia di celle è quella definita come "solid state". La loro struttura è visibile in *figura 2.6* e la particolarità è insita nella tipologia di elettrolita, il quale è allo stato solido anziché liquido.

Questa tipologia di batterie è da molti reputata un'ottima alternativa ai sistemi con elettroliti liquidi, dal momento che le prime hanno il vantaggio di essere meno costose, più sicure e durature. Inoltre, l'assenza del fenomeno dendritico e la possibilità di avere cicli di vita più lunghi fa sì che tale sistema sia molto studiato e interessante, potendo garantire una flessibilità d'uso finora non ancora raggiunta dai sistemi acquosi.

L'anodo metallico e il catodo poroso sono entrambi lambiti da uno strato conduttivo, mentre l'elettrolita solido del tipo "LISICON, polimerico-ceramico, vetro-ceramico o un elettrolita solido organico" (N. Akhtar e W. Akhtar, 2015) permette il passaggio di ioni  $\text{Li}^+$  da anodo a catodo. Quest'ultimo inoltre può essere composto da grafite e polvere di materiale vetroceramico. Più nello specifico, esistono due tipologie di elettrolita utilizzabili in questa categoria di batterie litio-aria: elettrolita inorganico ceramico e polimero organico.



**Figura 2.6:** Struttura generale di una cella Li-Aria solid-state. <sup>[4]</sup>

Essendo l'elettrolita solido, questo è caratterizzato da un'alta stabilità verso fenomeni di degradazione e assenza di fenomeni di evaporazione. Inoltre, il suo utilizzo fa sì che non vi siano problemi riguardanti la sostenibilità della three phase reaction zone, dal momento che l'elettrolita non è in fase acquosa <sup>[8]</sup>.

Per quanto riguarda le reazioni che avvengono al suo interno, queste sono del tutto analoghe alle reazioni (2.3) e (2.4) che caratterizzano la cella con elettrolita aprotico.

I vantaggi principali che derivano dall'utilizzo di tale sistema sono sicuramente la maggior protezione dell'anodo in litio metallico per via della natura solida dell'elettrolita, il minore impatto dell'umidità dell'aria in ingresso al catodo sulla funzionalità dell'intera cella, la stabilità e la sicurezza della stessa.

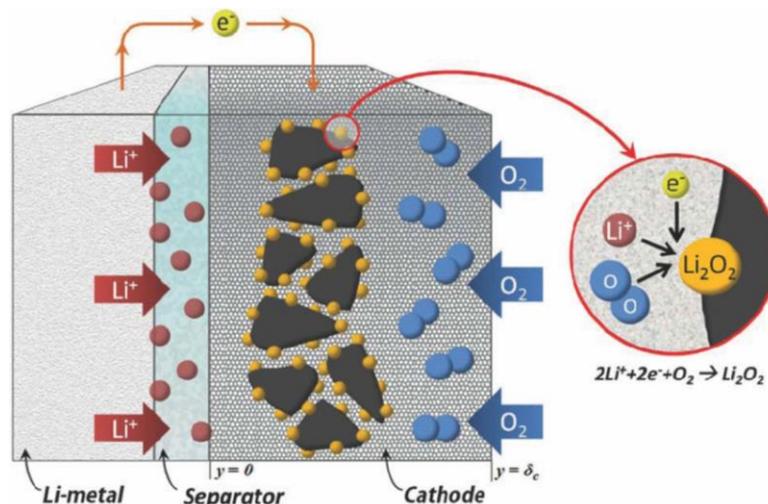
L'utilizzo, però, di elettroliti solid-state comporta alcune problematiche nel funzionamento della cella, primo tra tutti una minore conduttività dell'elettrolita stesso rispetto a celle con elettroliti liquidi. Inoltre, altre problematiche riguardano la sua stabilità in presenza dei composti derivanti dalla riduzione dell'ossigeno, il trasporto dell'ossigeno e l'accumulo di ossidi di litio.

### 2.2.4 Batterie Li-Aria con elettrolita aprotico

Le celle aprotiche vengono definite tali quando al loro interno viene impiegato in qualità di elettrolita una sostanza organica non acquosa: queste sono molto importanti poiché soltanto per questa configurazione ne è stata dimostrata ad ora l'effettiva ricaricabilità. I primi ad occuparsi di una cella di tale tipo furono Abraham e colleghi a metà anni '90. Nelle celle assemblate in laboratorio per le prove sperimentali discusse nel presente lavoro di laurea si è utilizzato, come accennato in precedenza, un elettrolita organico, il TEGDME ("Tetraethylene glycol dimethyl ether"), fornito dalla Aldrich.

Le reazioni che avvengono all'interno della cella sono le (2.3), (2.4) e (2.5): le prime due sono le reazioni che portano alla composizione dei due possibili prodotti di reazione, il  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ , mentre la terza è la reazione di ossidazione del litio (in fase di scarica; di riduzione in fase di carica). Il prodotto di reazione dominante sembra essere il  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e, al contempo, questi sembra avere migliori caratteristiche legate alla ricaricabilità della cella rispetto al  $\text{Li}_2\text{O}$ , dal momento che la formazione di quest'ultimo sembra essere irreversibile e, quando presente in forma stabile, la sua superficie risulta essere isolante.

In figura 2.7 vi è una schematizzazione della struttura della cella: in essa è possibile distinguere l'anodo in litio metallico, l'elettrolita organico, il catodo poroso e il materiale catodico attivo, l' $\text{O}_2$ . Anodo e catodo sono connessi da un circuito elettrico esterno in modo da poter fornire la corrente necessaria all'utilizzatore.



**Figura 2.7:** Struttura generale di una cella Li-Aria aprotica con elettrolita organico: anodo in litio metallico, elettrolita organico, catodo poroso in grafite. Sulla destra vi è, oltre al flusso di  $\text{O}_2$  in ingresso, anche uno dei prodotti di reazione possibili, il  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .<sup>[22]</sup>

Come spiegato precedentemente, le celle con elettrolita acquoso hanno una struttura del tutto simile a quelle con elettrolita aprotico: la differenza si cela dietro al comportamento elettrochimico della cella stessa nella sezione catodica. Infatti, i prodotti di reazione perossido di litio  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e l'ossido di litio  $\text{Li}_2\text{O}$  non sono solubili in soluzioni non acquose come gli elettroliti aprotici. Inoltre l'elettrolita organico, lambendo interamente la superficie porosa della struttura interna del catodo, fa sì che si debba considerare una “two phase reaction zone” (zona di reazione a due fasi) anziché il classico modello “three phase reaction zone” (zona di reazione a tre fasi) <sup>[3]</sup>: a riguardo se ne parlerà più nello specifico nel successivo capitolo, nella sezione dedicata all'elettrolita. L'elettrolita utilizzato in tale configurazione è composto da un sale di litio disciolto in una solvente aprotica.

Nella schematizzazione di cui sopra non è indicata alcuna differenza tra elettrolita e separatore: mentre il primo ha il compito di permettere il solo passaggio di ioni  $\text{Li}^+$  dall'anodo verso il catodo (se in fase di scarica, diversamente il percorso degli ioni è opposto, così come la direzione della corrente), il secondo ha il compito di fornire una separazione fisica tra anodo e catodo, in modo da evitare il cortocircuito della cella stessa. Come già accennato, il separatore che si è utilizzato è in fibra di vetro, di forma circolare e con spessore di pochi millimetri: esso viene imbibito dell'elettrolita durante l'assemblaggio della cella.

### ***3. Componenti cella Li-Aria Aprotiche***

Come visto nel precedente capitolo, le celle Litio-Aria possono presentare molteplici design, differenti tra loro per componenti strutturali, materiali utilizzati, reazioni elettrochimiche, problematiche e vantaggi.

Nel presente capitolo verranno descritti in maniera più approfondita i vari componenti di una batteria Litio-Aria, facendo inoltre riferimento alle problematiche che affliggono il suo funzionamento e alla struttura fisico-chimica dei materiali utilizzati. Va specificato che la trattazione riportata di seguito fa riferimento non solo alle celle aprotiche (i cui risultati verranno trattati di seguito nel capitolo apposito), ma anche alle restanti tre tipologie descritte nella sezione precedente.

#### ***3.1 Elettrolita***

L'elettrolita gioca un ruolo importantissimo all'interno della cella elettrochimica: esso permette il trasferimento dal lato anodico a quello catodico di ioni litio durante la fase di scarica (dal lato catodico verso quello anodico in fase di carica), impedendo il contatto diretto tra i due elettrodi.

Come detto precedentemente, la scelta di quale tipologia di elettrolita utilizzare all'interno delle celle elettrochimiche, fa sì che le reazioni che avvengono al loro interno in fase di carica e scarica siano molto diverse, ognuna delle quali ha un diverso impatto sul funzionamento e sulla ricaricabilità della cella stessa.

Secondo quanto descritto nell'articolo redatto da Balaish<sup>[8]</sup>, nel caso di utilizzo di elettrolita non acquoso nella cella, questo forma un sottile strato sulla superficie dell'anodo, che può interferire in alcuni casi nelle reazioni di ossidazioni e riduzione del litio stesso. In questo senso, quindi, lo strato di elettrolita che si va a formare deve avere caratteristiche tali da permettere un corretto funzionamento della cella stessa: nello specifico, il film che si va a formare deve essere aderente e flessibile in tal misura da poter assicurare una adeguata sicurezza dell'anodo. Infatti, il problema maggiore che riguarda il lato anodico della cella è

la formazione di dendriti, strutture solide che nucleano sulla superficie dell'anodo e che, in caso di crescita incontrollata possono arrivare sino al catodo, portando l'intera cella in corto circuito.

Un buon elettrolita deve, una volta formato il film protettivo sulla superficie dell'anodo, concorrere il meno possibile alla formazione di strutture dendritiche per le ragioni di cui si è spiegato in precedenza.

Inoltre, sempre dall'articolo a cui si è fatto riferimento precedentemente <sup>[8]</sup> si evince come l'utilizzo di un elettrolita aprotico porti alla formazione di un SEI ("Solid Electrolyte Interphase"), ovvero uno strato composto dai prodotti delle reazioni di riduzione dell'elettrolita, strato che concorre ad una diminuzione del rateo di corrosione del litio metallico all'anodo.

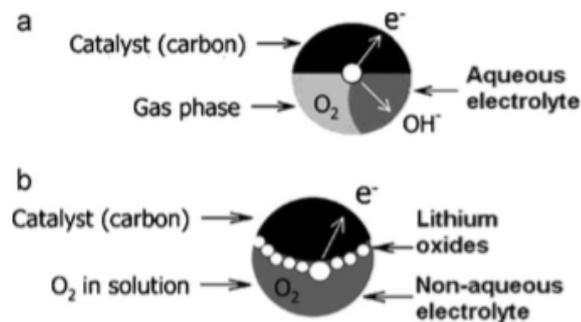
Vista la grande importanza rivestita dal problema delle formazioni dendritiche e del SEI, si è deciso di parlarne dettagliatamente nel prossimo sottocapitolo in due sezioni apposite.

Altre tipologie di elettroliti di tipo non acquoso, invece, hanno caratteristiche tali da impedire il passaggio dei componenti dell'aria sopra citati, evitando quindi fenomeni di degradazione e reazioni indesiderate che possono danneggiare anche in maniera seria la cella. Tali tipologie di elettroliti sono i CSE ("Ceramic Solid Electrolyte") e i SPE ("Solid Polymer Electrolyte"): i primi risultano particolarmente interessanti per via della loro alta impermeabilità all'acqua, caratteristica che interessa prime tra tutte le celle che utilizzano elettroliti acquosi. Inoltre, i CSE risultano particolarmente efficaci nel contrastare le formazioni dendritiche all'anodo per via della loro resistenza meccanica.

Dal lato catodico, invece, i maggiori problemi risiedono nell'interazione tra ossigeno, ioni ed elettroni: dal momento che le reazioni che governano la scarica (e la carica) della cella si basano sulla compresenza di questi tre elementi, il problema principale è costituito dalla relazione tra tipologia di elettrolita e sito ove avvengono tali reazioni. In particolare, nel caso di scarica di una cella in cui si stia utilizzando un elettrolita acquoso e come materiale catodico attivo l'aria, si ha la formazione di un "three phase pore system" <sup>[8]</sup>: questi sono i siti di reazione dove possono coesistere contemporaneamente l'elettrolita, l'ossigeno e gli ioni litio, e gli elettroni provenienti dalla reazione di ossidazione del litio nella sezione anodica. Il sistema di pori nel catodo viene quindi definito come l'unione di due sottosistemi interdipendenti di pori di cui uno è idrofobo, mentre l'altro è idrofilo: l'O<sub>2</sub> viene trasportato

al sito di reazione attraverso i pori idrofobi lambiti dal gas, mentre gli ioni di litio vengono trasportati attraverso pori idrofili. In questo modo si permette all'ORR (Oxygen Reduction Reaction) di avvenire nei siti di reazione in cui vi è anche il catalizzatore.

Nel caso, invece, si utilizzi un elettrolita organico, l'intero processo diviene più complesso poiché l'elettrolita lambisce completamente i pori, causando l'allagamento ("flooding") di tutti i pori disponibili per il trasporto dell'ossigeno: in queste condizioni non si parla più di three phase pore system ma bensì di "two-phase boundary reaction zone" [8], dal momento che all'ORR partecipa unicamente  $O_2$  dissolto. In figura 3.1 è possibile vedere le due configurazioni appena descritte, ovvero il three phase pore system e il two phase boundary reaction zone.



**Figura 3.1:** Schematizzazione della zona catodica di riduzione catalitica della fase gassosa ( $O_2$ ): nella prima configurazione si fa uso di un elettrolita acquoso e quindi la zona di reazione a tre fasi può esistere; nella seconda configurazione, l'utilizzo di un elettrolita non acquoso permette l'esistenza solamente di una zona di reazione a due fasi.<sup>[3]</sup>

In definitiva, il fenomeno del flooding sarebbe per quanto possibile da evitare in quanto porta ad una riduzione della capacità dell'ossigeno di transitare sino alla zona di reazione, comportando una diminuzione della densità di corrente prodotta. Inoltre, dall'articolo [8] si deduce come la disponibilità di ossigeno è determinata dalla sua diffusione nell'elettrolita all'interno dei canali del catodo e dalla sua dissoluzione nell'elettrolita stesso. Ne consegue, dunque, che un'importantissima caratteristica che un elettrolita deve possedere è appunto la sua capacità di dissolvere e trasportare l'ossigeno.

Un ulteriore problema derivante dall'utilizzo di elettroliti non acquosi è quello relativo agli ossidi di litio che accrescono all'interno dei pori del catodo per via delle reazioni che

avvengono all'interno della cella. Questo accumulo di prodotti di reazione porta ad una graduale occlusione dei pori del catodo, limitando via via il trasporto di ossigeno e di ioni litio nei siti di reazione: gli ossidi di litio, infatti, depositano all'interno di tali siti e, essendo elettricamente isolanti, limitano o impediscono l'ORR per via della loro incapacità di trasportare elettroni.

Di conseguenza, appare chiaro come si renda necessaria la presenza di tipologie di elettroliti in grado di permettere la solubilità degli ossidi di litio, i quali si costituiscono a seguito delle reazioni che avvengono all'interno della cella: ciò comporterebbe il beneficio di ottenere un notevole incremento della velocità di carica e una diminuzione della sovratensione di carica. Inoltre, inoltre, elettroliti con le caratteristiche appena descritte porterebbero anche ad una diminuzione dell'occlusione dei pori del catodo.<sup>[8]</sup>

Nel corso degli studi si sono testati elettroliti non acquosi con all'interno composti a base di boro (come ad esempio esteri di boro), potenzialmente in grado di permettere il dissolvimento dei prodotti di reazione, il  $\text{Li}_2\text{O}_2$  e il  $\text{Li}_2\text{O}$  <sup>[8]</sup>.

Dal punto di vista del trasporto di ioni tra i due elettrodi, un buon elettrolita deve poter garantire un'ottima conducibilità ionica e presentare la più alta impermeabilità possibile nei confronti degli elettroni: questo è reso necessario per poter garantire la reazione tra elettroni, ioni e ossigeno esclusivamente nella sezione del catodo, dove vi è il catalizzatore. La conducibilità ionica può essere espressa tramite l'equazione (3.1), dove:  $F$  è la costante di Faraday ( $96\,500\text{ C mol}^{-1}$ ),  $z_{ion}$  è il numero di carica dello ione considerato,  $u_{ion}$  è la mobilità ionica del materiale (ovvero la velocità di migrazione degli ioni sotto l'azione di un campo elettrico) e  $C_{ion}$  è la concentrazione degli ioni nell'elettrolita.

$$\sigma_{ion} = F^2 * z_{ion}^2 * u_{ion} * C_{ion} \quad (3.1)$$

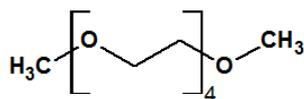
La conducibilità ionica deve essere pertanto la più alta possibile per poter trasportare agevolmente le specie ioniche, mentre quella elettrica deve essere la più bassa possibile per far sì che gli elettroni scorrano nel circuito elettrico anziché attraverso l'elettrolita.

Infine, dallo studio condotto da Xu e colleghi <sup>[9]</sup> è emerso come la polarità dell'elettrolita sia il principale parametro da cui dipende la solubilità dell'ossigeno nello stesso.

### 3.1.1 TEGDME

Come accennato in precedenza, l'elettrolita utilizzato nelle prove sperimentali è stato un etere, più di preciso il TEGDME, ovvero "tetraethylene glycol dimethyl ether".

La struttura chimica del TEGDME è visibile in *figura 3.2*: la sua notevole diffusione in ambito di ricerca riguardo le celle Li-O<sub>2</sub> è dovuta all'alta stabilità, bassa tensione di vapore e stabile sotto alte tensioni (4.5 V, minore se in presenza di Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



**Figura 3.2:** Struttura chimica del TEGDME, appartenente alla classe degli eteri. <sup>[16]</sup>.

Il principale problema relativo al loro utilizzo permane la loro auto ossidazione in condizioni ambiente, seppur in piccola misura: questo fatto è alla base dei problemi relativi ai cicli di vita della cella stessa.

## 3.2 Anodo

Come spiegato precedentemente, l'anodo di un sistema elettrochimico che sfrutti l'interazione tra litio e aria è costituito da litio metallico. Questa composizione del anodo è notevolmente differente dalla composizione dell'anodo di altri sistemi elettrochimici già diffusi commercialmente come ad esempio le batterie litio ione: in tali sistemi, infatti, l'anodo è composto da grafite litiata e ciò fa sì che le reazioni che lo interessano siano radicalmente diverse rispetto a quelle che avvengono in batterie litio aria.

In precedenza si è spiegato in maniera generale due fenomeni che avvengono all'interfaccia tra litio metallico dell'anodo ed elettrolita: SEI e dendriti. Tali fenomeni verranno discussi nella presente sezione nell'ottica di poter dare al lettore una visione completa dei motivi per cui avvengono e, soprattutto, delle conseguenze di tali fenomeni sulle funzionalità della cella.

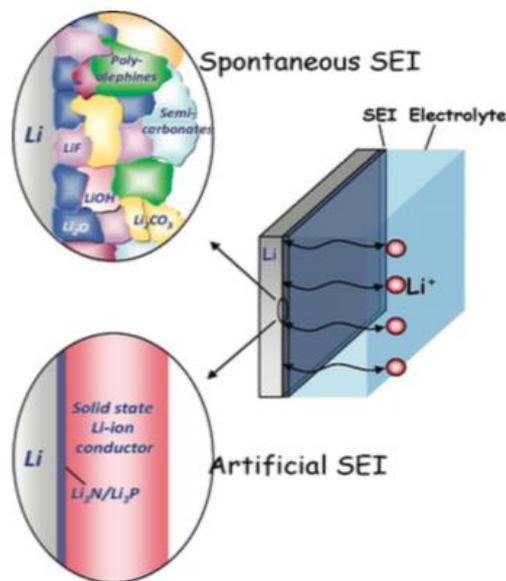
### 3.2.1 SEI

Data la configurazione della cella in cui l'anodo metallico è a diretto contatto con l'anodo metallico, e data l'elevata reattività che possiede il litio metallico con qualunque solvente aprotico polare nella soluzione elettrolitica, l'interfaccia tra questi due componenti non è esente da problematiche. Lo studio e la piena comprensione dell'evoluzione dell'interfaccia anodo-elettrolita è di fondamentale importanza per poter ottenere una cella completamente ricaricabile e che resista a successivi cicli di carica e scarica.

Dallo studio di Peled e collaboratori <sup>[9]</sup> emerge come dall'interazione tra tra elettrolita ed anodo si venga a formare sulla superficie di quest'ultimo una struttura a mosaico di composti non solubili: ciò porta alla costituzione di una struttura solida stabile multistrato denominato Solid Electrolyte Interphase (SEI).

Va inoltre precisato come la superficie dell'anodo sia già in partenza ricoperto da uno strato composto da numerosi composti a base di litio prodotti dall'interazione tra litio e altre specie chimiche quali ossigeno, azoto, anidride carbonica e acqua. Questi componenti possono essere  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$  o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , e possono essere identificati facilmente ricorrendo all'utilizzo di tecniche di analisi come l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Quando anodo ed elettrolita vengono posti in contatto durante l'assemblaggio della cella, si viene a formare un SEI spontaneo (*figura 3.3*): esso si viene a costituire a seguito delle reazioni di riduzione dei solventi organici, sali ed eventuali impurità presenti nell'elettrolita a contatto con l'anodo in litio.



**Figura 3.3:** Schematizzazione di un SEI spontaneo ed un SEI artificiale. [9]

La formazione del SEI protegge il litio metallico da successive reazioni, fermando così la sua degradazione. Il problema sorge a seguito dello stripping elettronico del litio: gli ioni litio che si vengono formare necessari al corretto funzionamento della cella e che devono essere trasportati verso il catodo attraverso l'elettrolita, devono anche attraversare lo strato di SEI.

L'energia richiesta permettere agli ioni di attraversare lo strato di SEI dipende dalla composizione di quest'ultimo. Nel caso che questo strato abbia una alta resistenza ionica (e quindi bassa conducibilità ionica), l'energia di attivazione che gli ioni devono possedere deve essere alta. Il SEI di norma viene schematizzato come avente due strati inorganici: uno formato da composti a base di litio (LiF e altri), e un secondo composto da idrocarburi provenienti dai solventi presenti nell'elettrolita. La struttura del SEI cambia via via che la cella subisce cicli di scarica e carica, e la presenza di questo strato può portare ad una diminuzione dell'efficienza della cella e perdita di capacità. Inoltre, la velocità del processo di trasferimento di carica che avviene all'interfaccia anodica è legata alle conducibilità del SEI la quale, come detto precedentemente, può variare molto a seconda della sua composizione chimica.

Lo strato di SEI può fratturarsi durante la deposizione e dissoluzione del litio: questo, unito alla formazione di strutture dendritiche, porta alla progressiva perdita di materiale

anodico ed elettrolitico, ed eventualmente anche alla degradazione dell'elettrodo in litio. Queste condizioni concorrono a determinare un cattivo comportamento della cella, con distribuzione di correnti disomogenea all'anodo: la sola presenza, quindi, del SEI concorre a determinare il comportamento elettrochimico dell'elettrodo.

Sempre con riferimento alla *figura 3.2*, si può vedere come il SEI possa essere di natura artificiale e direttamente applicato alla superficie anodica: questo ha la caratteristica di essere ionicamente conduttivo, nonché di limitare al minimo la costituzione del SEI spontaneo.

### 3.2.2 Dendriti

Il secondo fenomeno che avviene nella zona superficiale dell'anodo in litio metallico durante il funzionamento della cella è legato alla formazione di dendriti, ovvero strutture solide che accrescono sulla superficie anodica in seguito alle reazioni che avvengono in fase di carica.

Secondo quanto riportato dall'articolo <sup>[10]</sup>, la causa più frequente che porta al guasto della cella è la crescita incontrollata delle strutture dendritiche sulla superficie anodica. Infatti, nel caso in cui i dendriti crescano a tal punto da passare anche la zona di elettrolita, questi possono causare il corto circuito interno della cella dal momento che anodo e catodo sono direttamente collegati elettricamente. Vi possono essere due tipologie di cortocircuiti <sup>[10]</sup>: il "soft short", fenomeno transitorio che porta ad una temporanea condizione di autoscarica della cella; e il "strong short", caratterizzato da un'area di contatto più estesa e stabile che può portare alla completa scarica, guasto e, nel peggiore dei casi, ad una vera e propria esplosione della cella.

Il fenomeno di crescita dei dendriti attraverso l'elettrolita di norma è relativo alla fase di carica della cella possano avvenire dei cortocircuiti durante la fase di scarica, ma solo in particolari condizioni di variazioni di volume sia dell'elettrodo negativo che positivo, e di pressione esterna a cui è sottoposta la batteria.

La superficie anodica, a causa della presenza delle strutture dendritiche su di essa, presenta delle escrescenze più o meno accentuate a seconda delle condizioni di carica. Inoltre, tipicamente la superficie anodica risulta più omogenea e liscia durante la fase di scarica, nonostante alla fine di essa permangano delle irregolarità. La dimensione di queste irregolarità può variare a seconda della profondità di scarica: l'entità di tali strutture dendritiche può aumentare da un ciclo di scarica all'altro.

Si è visto come l'inizio della crescita delle strutture dendritiche possa essere arginato "applicando stress meccanico e scegliendo elettroliti con modulo di taglio dell'ordine dei 10 GPa a temperatura ambiente" <sup>[10]</sup>. In questo modo, l'elettrolita risulta meccanicamente resistente a tentativi di penetrazione da parte delle strutture dendritiche e pertanto, evitando la loro crescita attraverso l'elettrolita stesso, si evita che la cella vada in cortocircuito. Inoltre, è stato dimostrato come la tensione superficiale di molte interfacce metallo-liquido non sia sufficiente a impedire la crescita dei dendriti.

In aggiunta al problema legato alla formazione dei dendriti vi è anche quello relativo alla graduale modificazione della morfologia del litio metallico: l'elettrodo ha la naturale tendenza ad un aumento della sua superficie all'aumentare del numero di cicli subiti dalla cella; si registra anche un aumento del consumo di solvente organico per poter garantire la presenza di nuovi strati di passivazione <sup>[9]</sup>. Il maggiore pericolo in queste condizioni è legato all'elevata reattività e infiammabilità del litio in presenza di solventi organici, con conseguente possibile incendio ed esplosione della cella.

In aggiunta alle situazioni appena descritte, vi è un'ulteriore conseguenza della formazione di dendriti che non è ancora stata presa in considerazione. Le formazioni dendritiche che accrescono all'interno della cella possono venir troncate e isolate dall'anodo durante la fase di scarica: ciò porta alla perdita di materiale anodico e a ridotti cicli di vita dell'intera cella.

Per quanto riguarda la presenza di densità di correnti non omogenee, anche per via della compresenza del SEI, questa disomogeneità può portare ad un forte aumento in densità di correnti localizzate all'interfaccia anodica, causando condizioni esotermiche: il perdurare di queste condizioni può portare a conseguenze disastrose per la cella e molto pericolose per l'utilizzatore.

Per le ragioni descritte appare chiaro come lo studio della fisica che riguarda la nascita e la crescita delle strutture dendritiche sia di vitale importanza per le condizioni in cui opera la cella e la sua vita durante i successivi cicli di carica e scarica.

### 3.3 Catodo

L'elettrodo positivo di una batteria Litio-Aria è, come già accennato in precedenza, l'elemento della cella in cui fa ingresso il flusso di materiale catodico attivo, l'ossigeno: nonostante questi sia contenuto nell'aria ambiente, l'ossigeno viene in molti casi preventivamente separato per poi essere fornito alla cella. Il motivo per cui viene fornito ossigeno puro al catodo è che nell'aria vi sono altre sostanze che possono attraversare lo strato di elettrolita e reagire con il litio metallico all'anodo, dove avvengono fenomeni di degradazione del litio stesso. Inoltre, fornendo soltanto ossigeno si facilitano le reazioni al catodo, reazioni già aiutate dalla presenza di elementi catalitici nella struttura del catodo. Pertanto, nell'ottica di avere risultati sperimentali il più rappresentativi possibile si fa uso di ossigeno puro.

La struttura del catodo in generale è composta da una base in carbonio (solitamente un foglio di grafene), elementi catalitici e un polimero con funzione di binder. Si può già anticipare che i risultati che verranno discussi in seguito fanno riferimento all'uso di due binders, il nafion e il PVdF.

La struttura dell'elettrodo appena descritta è molto simile a quella che si può trovare nei catodi utilizzati per le celle a combustibile: il comportamento delle celle litio aria e delle celle a combustibile è molto simile a livello di reazione <sup>[9]</sup>. Infatti, nel caso delle celle a combustibile che utilizzano idrogeno, gli ioni  $H^+$  vengono trasmessi attraverso l'elettrolita tramite il meccanismo di "hopping" sino ad arrivare nei siti di reazione catalitici in cui reagiscono con gli ossidi derivanti dalla decomposizione dell'acqua; nel caso, invece, delle celle litio aria, l'elettrolita ha la funzione di trasportare gli ioni  $Li^+$  derivanti dall'ossidazione del litio metallico all'anodo sino ai siti di reazione: qui gli ioni si combinano con gli ioni ossidi (derivanti dalla riduzione dell'ossigeno) sulla superficie porosa del catodo, formando  $Li_2O_2$ .

In questi due sistemi <sup>[9]</sup>, la reazione di riduzione dell'ossigeno nelle celle litio aria possono avvenire anche in assenza di elementi catalizzatori. L'accumulo di ossigeno è possibile all'interno delle batterie litio aria: questi viene infatti sotto forma di formazioni solide all'interno dei pori nella struttura catodica.

### 3.3.1 *Requisiti del catodo*

I precisi requisiti che la struttura catodica deve possedere non sono ancora del tutto stati definiti dal momento che non si conosce esattamente il percorso che seguono le reazioni di scarica <sup>[11]</sup>. In generale, si è visto come l'altissima energia specifica delle celle Litio-aria sia correlata alla quantità di litio perossido prodotto dalla reazione tra ioni litio e ioni ossigeno durante la fase di scarica: essa però viene in generale attribuita, almeno in parte, al basso peso che caratterizza la struttura catodica. Un'altra caratteristica che la struttura catodica deve possedere è relativa alla conducibilità elettrica.

Inoltre, la capacità ottenuta da tale sistema è di molto inferiore a quanto sperato, come anche il tasso di conversione dell'energia risulta inferiore a molti altri sistemi energetici già disponibili sul mercato. Queste cattive caratteristiche sembrano da accreditare alla presenza di problematiche non ancora del tutto chiare, anche se sembrano essere relative alla riduzione catalitica dell'ossigeno, alla formazione di strutture solide che bloccano i pori della struttura catodica e a fenomeni come il SEI e i dendriti.

Inoltre, un buon catodo dovrebbe avere la caratteristica di diminuire le sovratensioni registrate durante la carica della cella (fase dell'OER), responsabili delle basse efficienze che questa risulta avere.

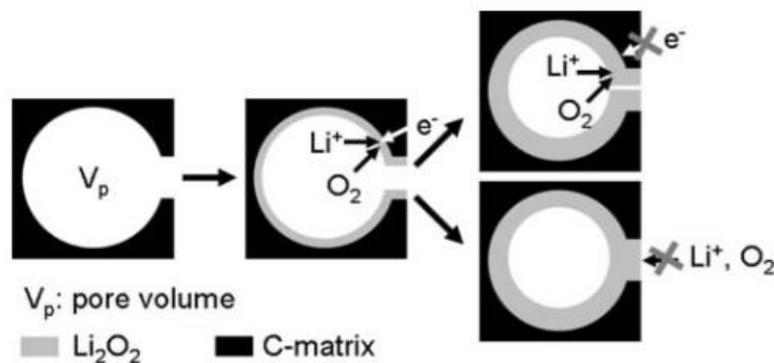
Nel corso degli studi sono state prese in considerazione anche nanostrutture in carbonio come grafene, schiume, tubuli e nanofibre per via della loro alta superficie e conduttività elettrica, in modo da migliorare la cinetica di reazione, e diminuire al contempo la resistenza al trasferimento di carica.

### 3.3.2 *Formazione di $Li_2O_2$*

Il litio perossido è, assieme al litio ossido, uno dei due possibili prodotti di reazione e ha un ruolo fondamentale nel determinare l'energia specifica dell'intero sistema litio/aria, infatti la sua produzione è indice del completamento della combinazione tra ioni ossigeno e ioni litio. L'interazione tra le tre fasi presenti nel sito di reazione (elettroni, ioni litio e ossigeno) all'interno dei pori della struttura fa sì che accrescano sulle pareti interne i prodotti di reazione in fase solida: da questa modalità di crescita derivano i due problemi che affliggono la cella in fase di carica e scarica: pore blocking e isolamento elettrico.

Il primo problema legato alla formazione dei prodotti di reazione è il pore blocking a cui si è accennato precedentemente. Esso consiste in una graduale occlusione dei pori della struttura del catodo da parte del  $\text{Li}_2\text{O}_2$  via via che la fase di scarica prosegue: questa occlusione impedisce all'ossigeno di raggiungere il sito di reazione, compromettendo la capacità specifica e incrementando la resistenza elettrica della cella. Il deposito dei prodotti di scarica, inoltre, ha conseguenze anche sul comportamento della cella in fase di carica: infatti, in seguito all'occlusione progressiva della struttura catodica, l'elettrolita si sposta da quelli occlusi e va ad occupare i pori a cui gli ioni litio sono in grado di avere accesso, limitando la capacità della cella di ricaricarsi. Dal momento che questi depositi non sono reversibili in fase di carica, l'attenzione è rivolta a monitorare la morfologia di questi prodotti di reazione <sup>[11]</sup> e alla ricerca di una struttura catodica tale da poter permettere il ciclaggio delle celle con buone performance.

In *figura 3.4* è possibile vedere una schematizzazione sia del pore blocking che di un'altra problematica che può incorrere durante il funzionamento della cella: l'isolamento elettrico.



**Figura 3.4:** Rappresentazione dell'occlusione dei pori della matrice carboniosa (in nero) da parte del perossido di litio (in grigio). Due possibili effetti sono visibili a destra, ovvero il pore blocking (in basso a destra) e l'isolamento elettrico. <sup>[10]</sup>

Infatti, dal momento che i prodotti di reazione solidificati risultano essere elettricamente isolanti, una volta che il poro carbonioso risulta essere occluso gli elettroni non riescono più a giungere nel sito di reazione: in questo modo risulta impedita ogni ulteriore interazione

con ossigeno e ioni litio ancora presenti all'interno del poro, fermando il processo di scarica in quel determinato punto della struttura catodica.

Essendo il fenomeno del pore blocking fortemente legato alla geometria dei pori che caratterizzano la struttura catodica, moltissimi studi accademici si sono incentrati sulla comparazione di diverse strutture catodiche. Nel corso di vari studi è emerso come l'utilizzo di catodi dalla struttura microporosa abbia effetti positivi sulla capacità specifica della cella, nonostante il fenomeno del pore blocking sia accentuato data la maggiore facilità che hanno i pori di piccole dimensione ad occludersi: questo aspetto verrà discusso nel seguente paragrafo.

### 3.3.3 *Capacità specifica e porosità*

Come detto precedentemente, la capacità specifica è uno dei principali parametri di una batteria elettrochimica: essa viene ottenuta a partire dall'analisi del comportamento della cella in fase di scarica ed è definita come il periodo di tempo a cui essa può essere sottoposta ad un certo valore di corrente, fornendo energia all'utilizzatore, fino a raggiungere la completa scarica. Il valore della capacità può essere calcolato istante per istante durante la fase di scarica, moltiplicando il tempo trascorso dall'inizio dell'utilizzo e la corrente specifica a cui è sottoposta la cella stessa.

Nel corso degli anni molti ricercatori hanno concentrato i loro sforzi nell'ottica di determinare l'effetto che l'area superficiale di diversi materiali catodici abbia sul valore di capacità specifica offerta dalla cella. Dagli studi condotti è emerso come questa sia fortemente dipendente dall'area superficiale della struttura catodica dal momento che a questa è legato il numero di siti di reazione attivi disponibili a formare gli ossidi di litio <sup>[9]</sup>. Ne consegue come un'alta area superficiale messa a disposizione dal catodo sia determinante nel garantire altissimi valori di capacità specifica della cella, nonostante non sia un buon indicatore delle prestazioni della cella. Infatti, dal momento che la capacità specifica della cella dipende dal suo comportamento in fase di scarica, e che la porosità della struttura catodica gioca un ruolo importante nella gestione dei prodotti di reazione per i motivi descritti nel precedente paragrafo, è chiaro come quest'ultimo parametro abbia l'influenza maggiore sulla capacità specifica: in via teorica, essendo una struttura altamente porosa

caratterizzata da una grandissima area superficiale, al crescere della porosità la capacità specifica dovrebbe anch'essa crescere.

Nella pratica, nel caso di pori di dimensioni troppo piccole (come nel caso dei micropori precedentemente citati), questi si occludono con facilità a seguito delle reazioni di scarica e ciò fa sì che il numero di siti di reazione diminuisca velocemente, limitando non poco la capacità specifica della cella. Al contrario, in caso di dimensione dei pori troppo grande la densità volumetrica di energia del catodo diminuisce, rendendo quindi necessario un processo di ottimizzazione delle dimensioni dei pori in modo da trovare le condizioni strutturali migliori atte a garantire un buon comportamento elettrochimico della cella.

Una soluzione innovativa al fine di ottenere alte capacità specifiche potrebbe essere quella rappresentata dall'utilizzo di strutture "dual pore"<sup>[3]</sup>: questa soluzione prevede una prima struttura porosa atta allo stoccaggio dei prodotti di ossidazione, mentre la seconda assicura l'afflusso di ossigeno all'interno siti di reazione. Questa geometria particolarmente complessa della struttura del catodo potrebbe essere risolutiva per via della capacità di impedire l'occlusione dei pori carboniosi.

Inoltre, dallo studio di Beattie<sup>[9]</sup> emerge come la capacità specifica della cella aumenti considerevolmente al diminuire del carico che la struttura in carbonio deve sopportare.

### *3.4 Catalizzatori*

L'utilizzo di catalizzatori all'interno delle celle litio-aria, come nel caso delle celle a combustibile, si rivela di fondamentale importanza per aumentare la cinetica di reazione dell'intera cella. Infatti, nonostante sia stato dimostrato che la presenza del carbonio nella struttura catodica abbia discrete proprietà catalitiche nei confronti dell'OER, l'aggiunta nella struttura di un materiale catalizzatore ha dimostrato un'ottima influenza sul comportamento elettrochimico della cella.

Più nello specifico, l'utilizzo di un catalizzatore ha importanza fondamentale nella reversibilità della cella andando a facilitare la dissociazione del  $\text{Li}_2\text{O}_2$  <sup>[11]</sup>. L'utilizzo di catalizzatori può dunque migliorare la cinetica di reazione della cella, incrementando la capacità agendo sulla reversibilità dei prodotti di reazione e abbassando la differenza di potenziale tra carica e scarica (aumentando l'efficienza generale della cella).

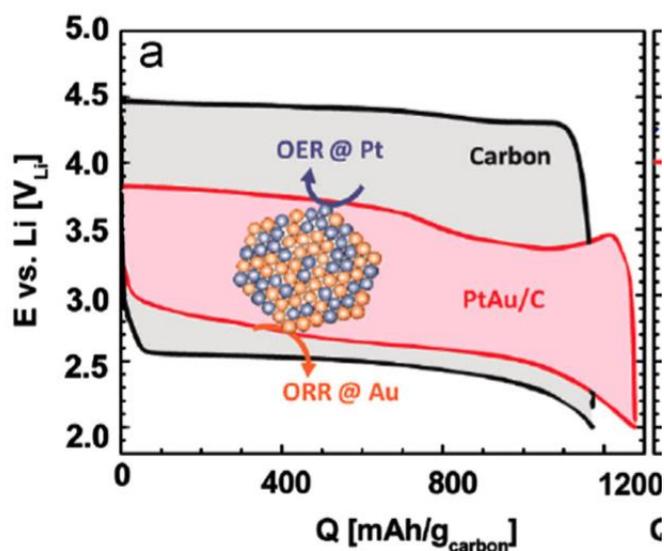
Nonostante non si sia ancora pienamente compreso come il catalizzatore vada ad aumentare le performance generali della cella: ciò sembra essere dovuto ai problemi relativi alla decomposizione dell'elettrolita. Sembra che l'utilizzo di un catalizzatore, comportando un miglioramento sia dell'ORR durante la fase di scarica, sia durante l'OER in fase di carica, incrementi l'efficienza della cella e quindi delle performance della stessa.

I materiali più comuni utilizzati come catalizzatori sono metalli nobili e ossidi metallici: di seguito verranno discusse queste due soluzioni.

#### 3.4.1 *Metalli nobili*

Molti metalli nobili quali oro, platino e palladio possono essere inseriti chimicamente nella struttura catodica per ottenere un vistoso miglioramento nel funzionamento e nella ricaricabilità della cella.

Dallo studio condotto da Shao-Horn e colleghi <sup>[2]</sup> su diverse configurazioni catodiche in batterie litio-aria emerge come l'utilizzo di oro aiuti l'ORR durante la scarica, mentre il platino favorisca l'OER durante la fase di carica. Un successivo studio ha dimostrato come una lega composta da questi due materiali, oro e platino, possa essere utilizzato come catalizzatore bi-funzionale: in questo modo si ottiene un miglioramento del comportamento della cella elettrochimica sia in fase di carica che in fase di scarica, alzando l'efficienza complessiva del sistema sino a circa il 77%. Aggiungendo un ossido di manganese alla composizione del catodo si è osservato un ulteriore aumento dell'efficienza fino a toccare l'82% <sup>[2]</sup>. Altri studi hanno analizzato l'effetto della combinazione di altri materiali nobili e ossidi metallici, come ad esempio palladio e ossido di manganese.



**Figura 3.5:** Confronto tra le prestazioni offerte con e senza lega oro-platino come catalizzatore (corrente specifica utilizzata pari a  $0.04 \text{ mA cm}^{-1}$ ). [2]

In *figura 3.5* si può osservare come la presenza del catalizzatore migliori drasticamente il comportamento elettrochimico della cella abbassando in maniera sostanziale la differenza tra potenziale di carica e scarica: in particolare, il Platino risulta molto efficace nella fase di OER (minore potenziale richiesto), mentre l'Oro permette di sostenere la fase di OER con un potenziale maggiore. Di conseguenza appare chiaro come l'utilizzo di tali materiali nobili sia di grande importanza nell'ottenimento di celle altamente prestanti: il problema derivante nell'uso di tali materiali è insita nel loro altissimo costo e disponibilità. In quest'ottica di abbattimento dei costi si fanno strada gli ossidi metallici, i quali si sono dimostrati valide alternative come catalizzatori.

### 3.4.2 Ossidi metallici

Gli ossidi metallici rappresentano allo stato dell'arte attuale una valida alternativa all'utilizzo di metalli nobili come catalizzatori. In particolare, gli ossidi di manganese attraggono molto per via della loro buonissima capacità di favorire l'ORR in fase di carica, ma soprattutto per il loro basso costo e l'alta capacità specifica. Molti altri ossidi metallici sono stati utilizzati, come ad esempio ossido di cobalto, ossidi di rame e ossidi di ferro, ottenendo risultati positivi. Inoltre, gli ossidi metallici sono stati studiati in una configurazione che prevedesse

l'utilizzo combinato di questi con platino, ottenendo un catalizzatore al tempo stesso funzionale e con un costo ridotto.

Uno dei problemi legati all'uso degli ossidi metallici è legato alla scelta del binder da utilizzare nella produzione del catodo: come verrà mostrato nel capitolo relativo ai risultati, e come riportato da numerosi studi del settore, molti leganti disponibili soffrono di fenomeni di decomposizione a seguito dell'interazione con l'elettrolita, come nel caso del PVDF. In questo senso la scelta del catalizzatore non è legata soltanto alle sue funzioni catalitiche, ma è connesso anche alla gestione delle problematiche derivanti dalla scelta di binder.

Alcuni studi <sup>[15]</sup> hanno comparato l'implementazione nella struttura catodica di catalizzatori quali platino e l'ossido di cobalto: ciò che è emerso indica come l'utilizzo di Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> permetta di ottenere una capacità in grado di mantenersi al crescere del numero di cicli, mentre l'ossido di cobalto sia più instabile ma permetta il raggiungimento di capacità molto più alte. In questo senso, si può dunque osservare come l'implementazione di un catalizzatore del tipo Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> permetta di sfruttare le proprietà elettrochimiche fornite dai due materiali, permettendo di ottenere un ottimo catalizzatore dal costo minore rispetto all'uso di soli materiali nobili e di più facile sintesi.

Dagli ultimi studi del settore emerge come ossidi di rutenio e iridio abbiano ottime capacità nel favorire l'OER se utilizzati in insieme a carbonio e altri materiali come base <sup>[13]</sup>.

Nel presente lavoro si è deciso di concentrare gli esperimenti in laboratorio alla caratterizzazione di strutture catodiche con all'interno ossido di cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ossido di manganese (MnO<sub>2</sub>) e ftalocianina di cobalto (PcCo).



## ***4. Materiali e metodi di laboratorio***

Nel presente capitolo verranno presentati i materiali e le metodologie utilizzate in laboratorio per lo svolgimento delle prove sperimentali eseguite sulle celle litio-aria. Le prove realizzate sono state svolte all'interno del laboratorio di elettrochimica situato nel DISAT, il Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia, presso il Politecnico di Torino.

Le prove sperimentali effettuate sulle celle sono state due, il Full Discharge-Charge (FDC) e il ciclaggio (Cycling): la prima ha come obiettivo quello di determinare la capacità della cella effettuando una completa scarica, seguita da una carica; la seconda prova, invece, consiste nel sottoporre la cella a successivi cicli di scarica e carica, con l'obiettivo di investigare il suo comportamento all'aumentare del numero di cicli. Dal momento che i risultati presentati si basano sulle prove appena presentate, si è deciso di descriverle in maniera dettagliata nel paragrafo 4.3.

Nel corso delle prove di laboratorio sono stati utilizzati diversi strumenti, a seconda della fase sperimentale: preparazione dei catodi, assemblaggio celle e, infine, fase di test. Una quarta fase, invece, prevede l'analisi dei catodi al FESEM, in modo da ottenere una caratterizzazione chimico-fisica delle celle.

### ***4.1 Strumenti di laboratorio***

Nella presente sezione la descrizione della strumentazione utilizzata nelle varie fasi sperimentali. Nei successivi paragrafi verranno descritti i diversi strumenti utilizzati, fornendo per ognuno una breve trattazione e, quando possibile, alcune immagini al fine di dare al lettore una conoscenza esaustiva a riguardo in termini di funzionalità e caratteristiche.

#### 4.1.1 *Agitatore magnetico*

In seguito alla preparazione delle soluzioni di binder e materiale catalizzatore, queste subiscono un processo di mescolamento tramite l'utilizzo di un agitatore magnetico: questo crea un campo magnetico che mette in rotazione un piccolo magnete contenuto nel becher dove vi è la soluzione da mescolare. La fase di mescolamento dura alcune ore, a seguito delle quali la soluzione agitata deve essere sufficientemente omogenea da poter essere stesa.

L'agitatore magnetico permette una regolazione di velocità del campo magnetico, in modo da agitare la soluzione a diverse velocità e ottenere diversi gradi di mescolamento. Anche la dimensione e del magnete inserito nel becher ha un suo ruolo nel determinare l'efficacia e il grado di agitazione della soluzione. Alcuni modelli di agitatori magnetici, come quelli presenti in laboratorio, permettono inoltre di riscaldare la soluzione tramite l'utilizzo di una resistenza elettrica al loro interno. Ciò risulta utile in seguito al processo di stesa, poiché il foglio di carbonio con lo strato di binder e catalizzatore ha bisogno di essere posto a cottura per alcune ore.

#### 4.1.2 *Doctor Blade*

Il doctor blade è uno strumento che permette di realizzare stese di varie sostanze preventivamente sottoposte ad agitazione al fine di renderle omogenee, e di spessore a scelta, con un'altissima precisione. Questo è composto da una struttura di sostegno metallica con alla base una lama, utilizzata per stendere il materiale sulla base in carbonio (*gas diffusion layer*). La regolazione dell'altezza della lama viene ottenuta tramite la rotazione di due pomelli situati nella parte superiore del doctor blade, dopo aver preso il valore di riferimento pari allo spessore della base carboniosa.

Esistono in commercio numerosi modelli di doctor blade: in *figura 4.1* è mostrato il modello utilizzato in laboratorio per creare le stese. Le due regolazioni di altezza della lama consentono regolazioni nel range 10-5000 micron.



**Figura 4.1:** Doctor Blade utilizzato in laboratorio. <sup>[17]</sup>

#### 4.1.3 *EL-CUT*

Questa taglierina ad alta precisione, prodotta dalla EL-CELL, è stata utilizzata durante la preparazione in laboratorio dei campioni di catodi. Il modello utilizzato è visibile in *figura 4.2*.



**Figura 4.2.** EL-Cut. <sup>[21]</sup>

L'utilizzo di tale taglierina garantisce la produzione di catodi di alta qualità. Infatti, i risultati delle prove sperimentali eseguite sulle celle dipendono, oltre che dalla qualità dei materiali utilizzati, anche dalle caratteristiche geometriche, meccaniche e fisiche.

Nello specifico, la taglierina utilizzata permette la fabbricazione di catodi di forma perfettamente circolare, senza creare increspature nei bordi o sulla superficie. In questo modo si evita la presenza di distribuzioni di correnti o accumuli di prodotti anomali, permettendo di svolgere i test sui catodi nelle migliori condizioni possibili.

#### 4.1.4 *Glove Box*

La Glove Box, visibile in *figura 4.3*, consente la manipolazione di materiali e strumenti in atmosfera inerte e controllata. Questo si rivela di fondamentale importanza mentre durante l'assemblaggio delle celle in quanto, come spiegato in precedenza, il litio è fortemente suscettibile alla presenza sia di acqua e umidità atmosferica, sia di sostanze quali CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, e altri componenti dell'aria.

La glove box utilizzata in laboratorio è munita di quattro guanti, consentendo quindi il suo utilizzo in parallelo da parte di due persone. La camera in cui si lavora è pressurizzata e contiene un'atmosfera di Argon, un gas inerte, per limitare al massimo le contaminazioni da parte di agenti esterni contenuti nell'aria.



**Figura 4.3.** Glove Box della MBRAUN Labstar, presente nel laboratorio di elettrochimica del DISAT.

L'accesso alla camera può avvenire tramite i due ingressi presenti sul lato della glove box: ognuno è composto da una camera intermedia pressurizzabile e presenta due chiuse, una apribile dall'interno e una dall'esterno. Questa, una volta inseriti gli oggetti da far entrare in glove box, viene svuotata dell'aria presente al suo interno, e successivamente viene riempita con Argon.

La centralina della glove box è in grado di monitorare in tempo reale la concentrazione misurata in ppm di inquinanti, principalmente O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. In caso di un'alta presenza di questi inquinanti, il sistema consente di diminuirne la concentrazione tramite i filtri presenti nella glove box. In casi estremi in cui la concentrazione degli inquinanti rende impossibile qualunque tipologia di lavoro, si può decidere di eseguire un completo lavaggio della camera interna della glove box: l'atmosfera contenuta in essa viene aspirata e sostituita con un'atmosfera vergine di Argon.

#### 4.1.5 Ciclatore e Arbin Pro

Il ciclatore consente di erogare tensione o corrente ad un valore costante impostato dall'utente ad un massimo di otto canali: in questo modo si possono progettare ed eseguire cicli di carica e scarica delle celle elettrochimiche.

Durante queste prove sperimentali, le celle vengono monitorate tramite il software Arbin's MIT Pro: questo permette di impostare un programma di test, composto generalmente da una fase di carica, una di scarica e una fase di riposo ("rest"). Le potenzialità programma sono di molto superiori a quelle citate, rendendo disponibile ulteriori impostazioni e configurazioni, ma non sono state richieste per le prove citate nel presente lavoro.

Completata la fase di test, il software fornisce in output un documento Excel con tutti i dati di interesse per i successivi calcoli e studi.

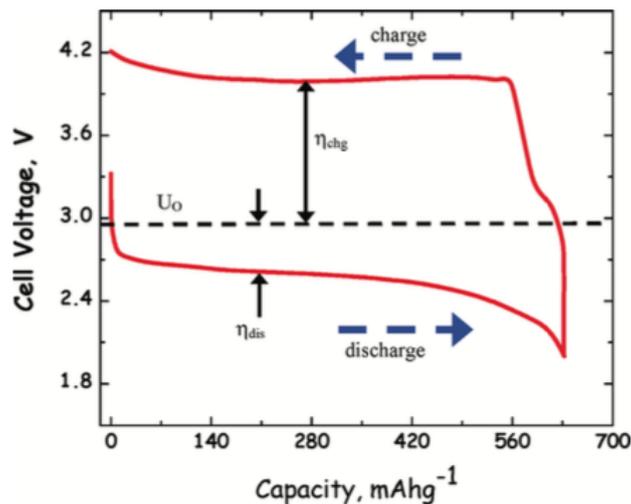
Infine, i dati Excel vengono opportunamente trattati e inseriti nel programma Origin Pro per poter ottenere comparazioni dettagliate con l'ausilio di grafici dei vari campioni di materiali testati.

## 4.2 Caratterizzazione elettrochimica

Il presente lavoro di tesi propone di studiare e caratterizzare catodi composti da differenti materiali: la caratterizzazione elettrochimica è stata ottenuta tramite l'esecuzione di due prove sperimentali volte ad indagare il comportamento delle celle in fase di carica e scarica: *full discharge-charge* e *cycling*.

#### 4.2.1 Full Discharge-Charge (FDC)

Il test di *full discharge-charge* permette di ottenere una valutazione quantitativa del comportamento della cella a seguito di una scarica completa, seguita da una fase di completa ricarica. In questo modo è possibile determinare la capacità della cella, nonché valutare le sue prestazioni in fase di ricarica. La capacità viene misurata in mAh, e può essere determinata a partire dai dati Excel ottenuti dalla prova stessa gestendo la cella con il software Arbin's MIT Pro. Un andamento tipico di questa prova è mostrato in *figura 4.4*.



**Figura 4.4:** curva di scarica e carica di una cella litio aria aprotica: in ascissa vi è la capacità specifica misurata in mAh/g (riferita al quantitativo in grammi di carbonio presente nel catodo), mentre in ordinata vi è il voltaggio ai capi della cella. Come si può notare vi sono due limiti, uno inferiore e uno superiore: questi due valori sono i valori che il voltaggio della cella non deve superare in modo da evitare problemi irreversibili nella cella stessa. <sup>[1]</sup>

Questo tipo di prova permette di esaminare chiaramente il comportamento della cella sottoposta a scarica e successiva ricarica: in condizioni eccellenti, la cella presenta un plateau durante la fase di scarica e uno durante la fase di ricarica. Sebbene nel normale svolgimento delle prove su diversi materiali componenti il catodo il primo plateau è nel maggior numero dei casi ben delineato e visibile, non si può dire lo stesso per quello in fase di ricarica a causa dei numerosi problemi ancora presenti nella ricaricabilità delle celle.

#### 4.2.2 *Cycling*

La prova di ciclaggio (*cycling*) consiste in cicli successivi di fasi di scarica e carica, intervallati da brevi periodi di riposo della cella: lo scopo è investigare il comportamento della cella sottoposta a cicli di carica e scarica che si susseguono nel tempo, per un numero di cicli preventivamente scelto. Va specificato che in questa tipologia di test non si permette la completa scarica della cella, in quanto questo porterebbe prematuramente a comportamenti anomali della cella stessa, con risultati della prova inutilizzabili. Durante i vari esperimenti sono connesse ad una bombola di ossigeno (con il relativo distributore), e al ciclatore.

#### 4.3 *Materiali per la preparazione del catodo*

I catodi prodotti in laboratorio sono il frutto di alcuni processi a seguito dei quali si ottiene una struttura a stati composta da *gas diffusion layer* e *binder*. Come già accennato in precedenza, i binder utilizzati sono stati due, il Nafion e il PVdF, mentre, per quanto riguarda il *gas diffusion layer* (GDL), il materiale utilizzato è stato il GDL24BA.

Nella presente sezione verranno presentati i componenti della struttura catodica, facendo inoltre riferimento a quanto utilizzato in laboratorio durante il lavoro sperimentale. In aggiunta, per completezza della trattazione, vi è una sezione riguardante l'utilizzo di materiali carboniosi per la produzione dei catodi, nonostante ve ne sia fatto uso.

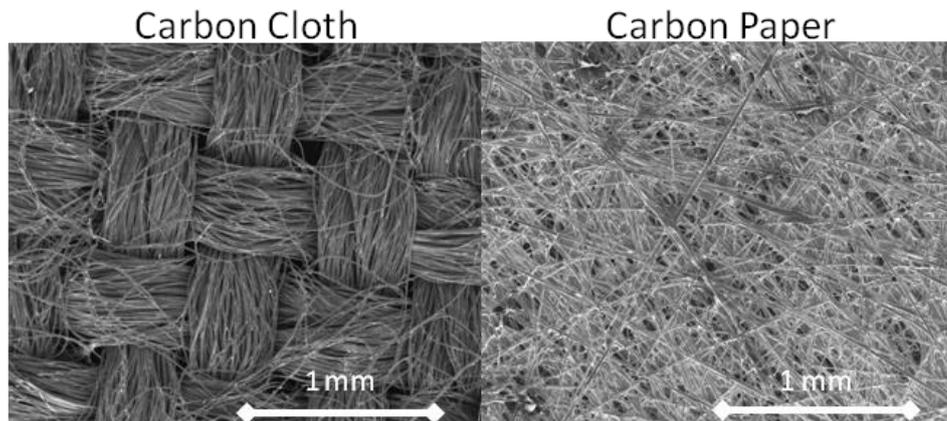
##### 4.3.1 *Gas Diffusion Layer*

Il *gas diffusion layer* (abbreviato GDL) è un componente catodico con la funzione di supporto e di collettore di corrente, caratterizzato da una struttura altamente porosa e composto da carbonio, permettendo il passaggio di ossigeno (materiale catodico attivo) attraverso di essa, sino ad arrivare nei siti di reazione catalitica.

I GDL hanno trovato applicazione in molte tecnologie elettrochimiche, quali per esempio le celle a combustibile. In esse un buon GDL deve essere in grado di permettere la diffusione dell'idrogeno fino alla sezione di reazione, e di operare da collettore elettronico, permettendo quindi un flusso di corrente verso il circuito esterno: appare chiaro come questi materiali

debbano presentare un'ottima conducibilità elettrica. Inoltre, il GDL riveste anche il compito di supporto e protezione per lo strato di catalizzatore.

La struttura del GDL può essere di varie tipologie, due delle quali sono mostrate in *figura 4.5*: in essa vengono mostrate due geometrie particolarmente diffuse, il *carbon cloth* e il *carbon paper*. La tipologia di GDL utilizzata per la preparazione dei catodi fa parte della seconda delle due categoria appena elencate.



**Figura 4.5:** Due tipologie di strutture di GDL: il carbon cloth e il carbon paper. <sup>[19]</sup>

In generale, il GDL carbon cloth offre maggiore flessibilità e resistenza meccanica, a scapito di spessori di norma più grandi di quelli che si ritrovano nei carbon paper. Queste caratteristiche lo rendono idoneo in applicazioni che richiedono una struttura compressa, nel quale il GDL agisce come se fosse una molla comprimibile.

Per quanto riguarda il GDL carbon paper, questi presenta un minore spessore e una fragilità più alta che nel caso del carbon cloth. Inoltre, il GDL carbon paper si colloca perfettamente in applicazioni in cui la struttura è poco compressa, e dove è richiesto un basso spessore dello stesso. Data la fragilità, questa tipologia di GDL va trattata opportunamente e, di norma, per il suo utilizzo è previsto l'uso di un legante: questo permette una corretta applicabilità dello strato di materiale catalitico.

Il GDL utilizzato per l'assemblaggio dei catodi in laboratorio è stato il GDL 24 BA: ha un'alta densità di fibre di carbonio e il suo spessore è di circa 200  $\mu\text{m}$  (SIGRACET GDL-24BA, SGL Technologies).

#### 4.3.2 Materiali carboniosi

Allo stato dell'arte attuale esistono alcune alternative all'utilizzo del GDL per la sintesi del catodo poroso, come ad esempio strutture mesoporose, nanotubi in carbonio, grafene e carboni con ossidi metallici o metalli nobili.

I primi materiali ad essere studiati per la sintesi del catodo delle batterie litio aria furono le polveri di carbonio: da alcuni studi è emerso come l'uniformità della dimensione dei pori abbia un importante ruolo nel determinare il comportamento elettrochimico della cella. Xia<sup>[12]</sup> hanno, invece, sintetizzato strutture mesoporose in carbonio, ottenendo risultati elettrochimici migliori rispetto all'utilizzo delle polveri di carbonio. Ciò sembra essere legato al fatto che la struttura mesoporosa è costituita da pori di dimensioni maggiori, rendendo più semplice il processo di deposito dei prodotti.

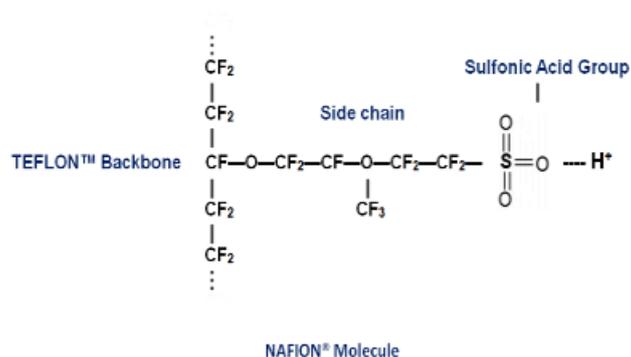
Oltre alle strutture mesoporose, nanomateriali in carbonio come nanotubi e nanofibre sono stati oggetto di numerosi studi riguardanti le celle a combustibile, supercapacitori e batterie, per via delle loro migliori performance. Infatti, i loro punti di forza sono la loro alta conduttività elettrica, alto grado di vuoto e una struttura porosa altamente interconnessa.

In ultimo, un materiale molto studiato è il grafene, il quale si è dimostrato superiore agli altri materiali catodici anche nel campo delle batterie litio aria: sono stati sintetizzati nanofogli in grafene in grado di aumentare considerevolmente la capacità della cella.

#### 4.3.3 Binder: Nafion e PVDF

Il binder è un legante aggiunto in fase di preparazione del composto contenente il catalizzatore: nel corso della fase di laboratorio sono stati utilizzati due binder diversi, il Nafion litiato e il PVDF.

Il primo composto è largamente utilizzato nelle celle a combustibile PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*): in queste, il Nafion (in figura 4.6) viene utilizzato come elettrolita, conducendo protoni di idrogeno tramite un meccanismo denominato *hopping*, procedimento per cui gli ioni  $H^+$  saltano da un gruppo  $SO_3^{2-}$  all'altro.



**Figura 4.6:** molecola di Nafion. <sup>[20]</sup>

Il Nafion è un composto derivante dal Teflon, ottenuto aggiungendo alla molecola di quest'ultimo un ramo laterale terminante con un acido solfonico: in questo gruppo, il legame che lega il  $\text{SO}_3^{2-}$  e  $\text{H}^+$  è debole, permettendo un'alta mobilità del protone di idrogeno.

Il Nafion viene di norma utilizzato per via della sua ottima capacità di condurre protoni, resistenza termica, meccanica e chimica, e permeabilità all'acqua.

Il secondo binder considerato è il difluoruro di polivinilidene (PVDF), un composto ottenuto da un processo di polimerizzazione della molecola di fluoruro di vinilidene. Il PVDF, dal punto di vista chimico, è un composto caratterizzato da un'alta inerzia, è stabile fino a temperature dell'ordine dei  $150^\circ\text{C}$ , ed inerte dal punto di vista biologico.

I principali problemi derivanti dal suo utilizzo risiedono nella sua tendenza a reagire con l'elettrolita presente nella cella durante il *cycling* della stessa, subendo un processo il cui risultato è produzione di acqua ossigenata (perossido di idrogeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e fluoruro di litio (LiF) in fase solida, un sale. Questi due prodotti derivanti dall'interazione tra binder ed elettrolita si depositano nella sezione dell'elettrodo positivo, concorrendo all'occlusione dei pori della struttura e compromettendo, quindi, sia l'efficienza che la vita della batteria.

#### 4.4 Preparazione del catodo

Il processo di preparazione del catodo inizia con la pesatura del carbonio, del catalizzatore e del legante considerato: questi composti costituiranno lo strato che verrà applicato successivamente sul GDL, e vengono pesati per rispettare delle precise proporzioni.

La miscela così ottenuta composta da questi tre costituenti viene in seguito posta sull'agitatore magnetico per circa quattro ore, aggiungendo delle gocce di NMP (1-metil-2-pirrolidinone) per ottenere una sufficiente omogeneità. Infatti, la sola miscela di binder, eventuale catalizzatore e carbonio risulta essere in prima battuta eccessivamente densa e disomogenea, rendendo impossibile qualunque tentativo di stesa sul GDL. Il solvente aggiunto, l'NMP, si è dimostrato essere un solvente molto valido in applicazioni in batterie al litio per via delle sue ottime proprietà, quali bassa viscosità, bassa infiammabilità e tossicità [12].

A seguito del processo di agitazione, la sospensione omogenea ottenuto è stata stesa con l'ausilio del Doctor Blade sul GDL carbon paper precedentemente tagliato. Lo strato attivo applicato che si viene ad ottenere ha uno spessore di circa 300  $\mu\text{m}$ .

Successivamente, il GDL carbon paper con lo strato attivo viene messo ad essiccare a circa 55°C per un periodo di 12 ore al fine di permettere l'evaporazione del solvente NMP precedentemente aggiunto alla miscela: in questo modo si ottiene un film sottile essiccato con una sufficiente porosità.

Il foglio di GDL carbon paper con lo strato attivo essiccato viene quindi tagliato utilizzando il perforatore EL-CUT: i catodi che in genere si ottengono sono di perfetta forma circolare, non presentano irregolarità ai bordi, e hanno un diametro di circa 18 mm.

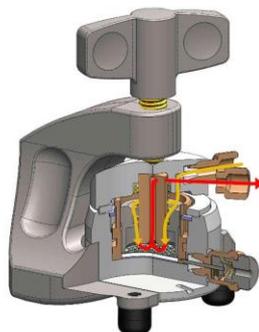
L'ultimo passo prima dell'assemblaggio della cella consiste in un'ulteriore essiccazione a vuoto ad una temperatura di circa 120°C per un periodo di 6 ore.

#### *4.5 Componenti e assemblaggio della cella*

L'assemblaggio delle celle Litio-Aria avviene in glove box in atmosfera inerte (Argon), al fine di evitare qualunque genere di interazioni tra litio e sostanze quali acqua, azoto, anidride carbonica, e altri componenti dell'aria ambiente.

L'assemblaggio della cella Litio-Aria comincia con la fase di preparazione dell'anodo in litio metallico: tramite un perforatore manuale si possono ottenere dei dischi di 18 mm di diametro da un rotolo di litio di circa 0,2 mm di spessore e circa 20 mm di larghezza (Chemetall S.L.).

Una volta ottenuto l'anodo di litio metallico, questo viene inserito sul fondo della cavità presente nella cella EL-Cell, come visibile nella schematizzazione in *figura 4.7*.



**Figura 4.7:** EL-Cell assemblata e pronta alla fase di test (EL-Cell).

Nella schematizzazione appena riportata è possibile inoltre osservare il percorso che i flussi di aria percorrono all'interno della cella: l'aria in ingresso (flusso in giallo in figura) entra dalla parte superiore, attraversa gli elettrodi e viene infine convogliata nella zona centrale cava dove, proseguendo verso l'alto, può uscire dal canale apposito (flusso in rosso).

Sopra al litio metallico viene posizionato il separatore in fibra di vetro: questi hanno uno spessore di circa 0,65 mm e diametro 18 mm (ECC1-01-0012-A / L). I separatori vengono imbibiti dell'elettrolita organico utilizzato, composto da TEGDME (presentato in precedenza) e da 0,5 M di  $\text{LiClO}_4$ .

I campioni di celle sono state assemblate utilizzando le celle di test prodotte dall'azienda tedesca "El Cell" (<https://el-cell.com>). Queste sono state sviluppate appositamente per caratterizzare le batterie litio-aria con elettrolita aprotico e sono costruite con acciaio inossidabile, al fine di garantire l'assenza di ruggine nella struttura, e PEEK, ovvero un polimero termoplastico.

Infine, la cella può essere sigillata e appare come in *figura 4.8*.



**Figura 4.8:** EL-Cell assemblata e pronta alla fase di test: i due tubicini verdi permettono l'entrata e l'uscita di ossigeno. <sup>[21]</sup>

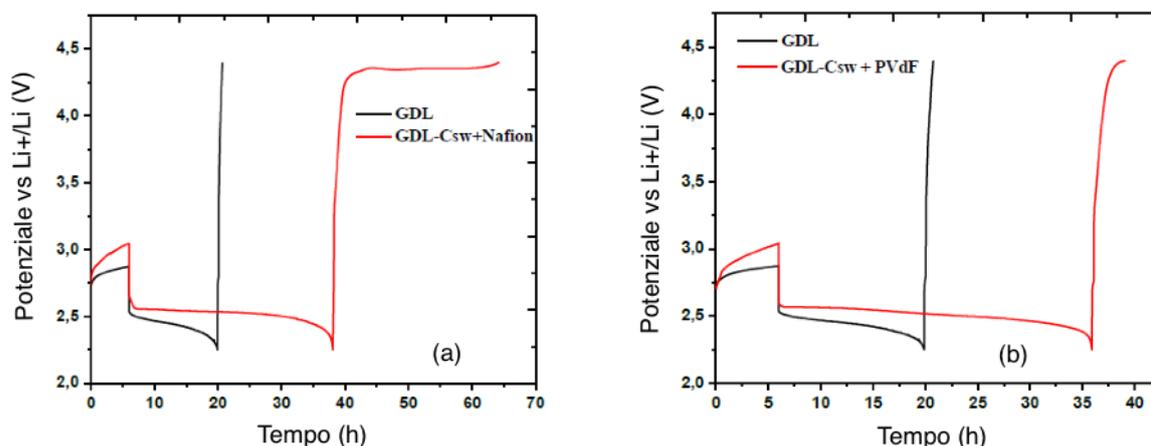
A questo punto la cella può essere estratta dalla glove box, e viene connessa ad una bombola contenente ossigeno, pronta per la fase di test. Questo è necessario dal momento che, allo stato attuale dell'arte, non si è ancora in grado far funzionare al meglio la cella alimentandola con aria allo stato ambiente. Pertanto si cerca di facilitare l'intero processo di funzionamento fornendo soltanto la sostanza che partecipa alla reazione, ovvero l'ossigeno: in questo modo si evitano anche possibili problemi legati agli altri componenti dell'aria che potrebbero compromettere la funzionalità dell'intera cella. Prima di far partire il test (cycling o FDC), le celle sono sottoposte per 6 ore ad un flusso di ossigeno per far sì che il sistema sia completamente saturo (flusso dell'ordine dei 3,5 ml/min di ossigeno).



## 5. Risultati ottenuti

### 5.1 Comportamento elettrochimico delle celle in assenza di catalizzatore

La prima fase sperimentale è relativa alla caratterizzazione del comportamento della cella sottoposta a FDC con un valore di corrente impostato a  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ : in questo modo è stato possibile ottenere i grafici mostrati in *figura 5.1* (a) e (b), i quali permettono di evidenziare il comportamento della cella in presenza o meno dei due binder utilizzati. I seguenti dati verranno successivamente confrontati con i risultati ottenuti da celle in cui è stato inserito il catalizzatore nell'elettrodo positivo.



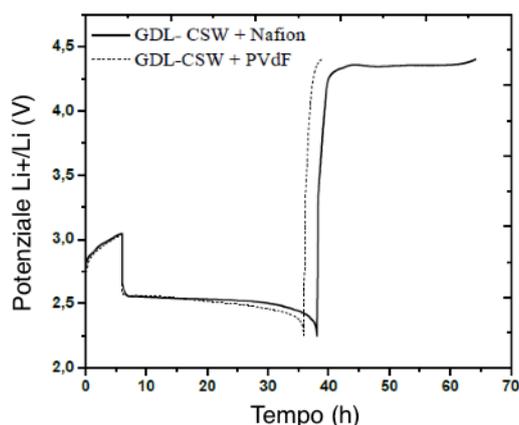
**Figura 5.1:** Comparazione del comportamento elettrochimico in full discharge-charge: nel grafico a sinistra (a) si è utilizzato il nafion litiato come binder, nel grafico (b) si è utilizzato il PVDF (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).

Come si può notare, la presenza del CSW/Nafion litiato permette di ottenere un marcato aumento nelle prestazioni della cella, rispetto al caso di solo GDL. I catodi sono stati ottenuti utilizzando il *carbon acetylene black* (Shawinigan Black AB50, Chevron Corp., USA, indicato successivamente come Csw), catalizzatore e binder come indicato in *tabella 1*.

<i>CSW/Nafion</i>		<i>CSW/PVDF</i>	
<b>Carbonio (%)</b>	<b>Binder (%)</b>	<b>Carbonio (%)</b>	<b>Binder (%)</b>
90 %	10 %	90 %	10 %

**Tabella 1:** Composizione catodi di prova.

In particolare, la capacità della cella risulta essere raddoppiata, mentre nella fase di carica si può osservare un plateau. Per quanto riguarda la cella con PVDF, si osserva nuovamente un decisivo aumento della capacità rispetto al caso di utilizzo di solo GDL, ma, al contrario che nel caso del Nafion, non si osserva alcuna fase di carica (*figura 5.2*): l'efficienza del processo è dunque più alta utilizzando come binder il Nafion litiato.



**Figura 5.2:** Comparazione del comportamento elettrochimico tra cella con PVDF e cella con Nafion Litiato (corrente specifica imposta: 0,1 mA/cm<sup>2</sup>).

Si può dunque dedurre come la scelta del binder influenzi in maniera importante il comportamento elettrochimico dell'intera cella. L'effetto della degradazione del binder si ripercuote sulle caratteristiche dell'elettrodo positivo, riducendo la conduttività superficiale, impedendo la ricarica della cella a causa del potenziale più alto rispetto alla fase di scarica. Infatti, il fenomeno di degradazione del PVDF è legato alla formazione di  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , come dimostrato dall'articolo <sup>[14]</sup>: i radicali superossido reagiscono con il binder, rendendolo instabile e producendo composti come perossido di idrogeno e fluoruro di litio. In aggiunta,

il litio perossido non risulta essere il solo elemento che interagisce con i radicali ossigeno, e ciò comporta una riduzione della ricaricabilità della cella.

## 5.2 Comportamento elettrochimico delle celle in presenza di catalizzatore

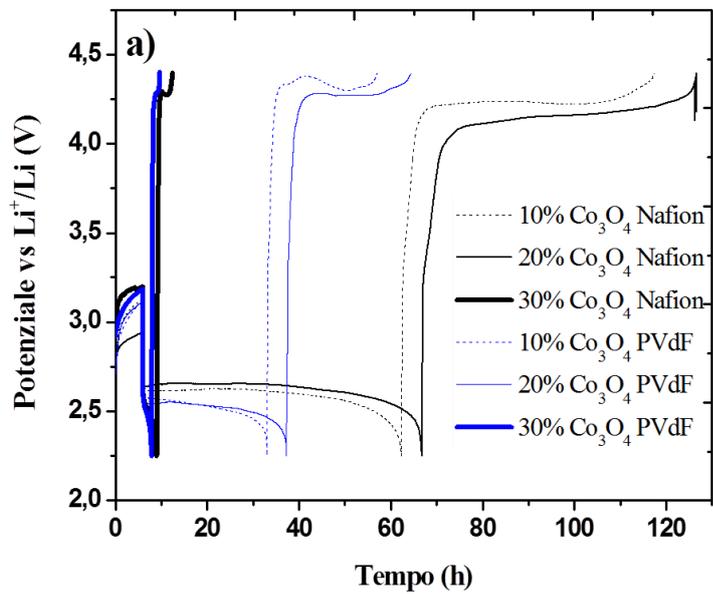
Per analizzare come le percentuali di catalizzatore influenzassero il comportamento elettrochimico della cella, sono state preparate differenti miscele di componenti del catodo.

In *tabella 2* sono contenute le composizioni in massa dei catodi realizzati utilizzando come binder sia Nafion litiato che PVDF. Va precisato che le diverse miscele sono state ottenute inserendo nella composizione il 20% di binder, sia per il caso di Nafion litiato che PVDF.

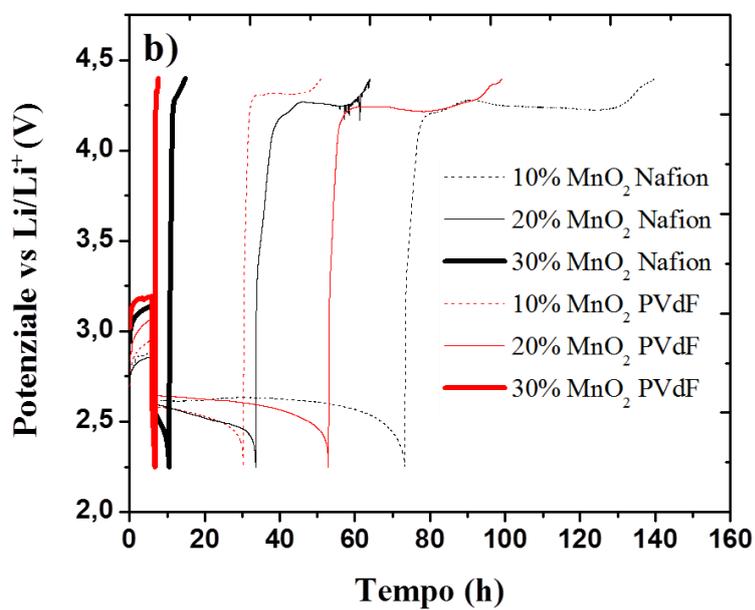
<i>Nafion (20 %)</i>		<i>PVDF (20 %)</i>	
<b>Catalizzatore (%)</b>	<b>Carbonio (%)</b>	<b>Catalizzatore (%)</b>	<b>Carbonio (%)</b>
10 %	70 %	10 %	70 %
20 %	60 %	20 %	60 %
30 %	50 %	30 %	50 %

**Tabella 2:** composizione in massa dei catodi realizzati utilizzando come catalizzatori il  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e il  $\text{MnO}_2$ .

I catodi realizzati con le composizioni mostrate in *tabella 1* sono stati quindi sottoposti a FDC, impostando una corrente specifica pari a  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ . Come catalizzatori si è deciso di utilizzare l'ossido di cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e l'ossido di manganese ( $\text{MnO}_2$ ): i risultati ottenuti sono presentati nelle *figure 5.3* e *5.4*, dove vengono messi a confronto i profili di carica e scarica delle configurazioni binder/elettrolita.



**Figura 5.3:** Profili di scarica e carica per celle con  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nafion}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PVdF}$  a diverse percentuali in massa (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).



**Figura 5.4:** Profili di scarica e carica per celle con  $\text{MnO}_2/\text{Nafion}$  e  $\text{MnO}_2/\text{PVdF}$  a diverse percentuali in massa (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).

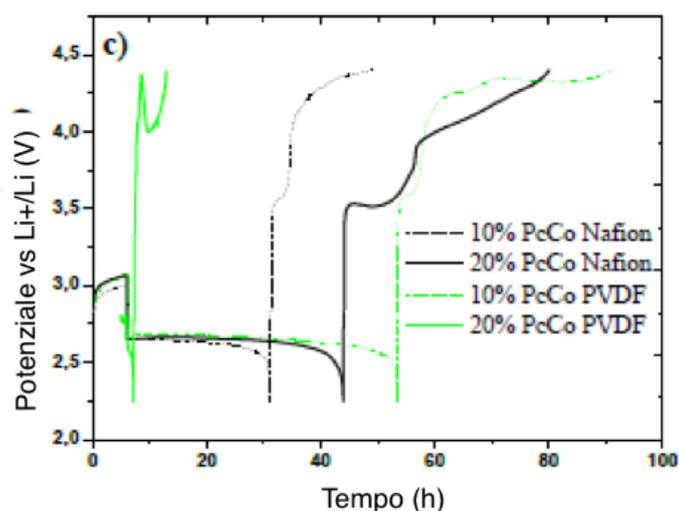
Per quanto riguarda l'utilizzo dell'ossido di cobalto, il comportamento migliore si è osservato utilizzando una quantità di catalizzatore pari al 20%, con prestazioni migliori che nel caso di catodi con il 10% in massa di catalizzatore. Le prestazioni peggiori si hanno avute, sia nel caso di ossido di cobalto che di ossido di manganese, quando nella composizione del catodo vi era il 30% in massa di catalizzatore. Il drastico peggioramento del comportamento elettrochimico della cella per quantità di catalizzatore maggiori al 20%, non sembra essere legata alla tipologia di binder utilizzato.

Utilizzando, invece, come catalizzatore l'ossido di manganese, il comportamento elettrochimico migliore si è avuto per una quantità di catalizzatore pari al 10% e binder Nafion, con prestazioni nettamente migliori a catodi con il 20% in massa di ossido di manganese. Se si esclude, dunque, questo caso (10%  $\text{MnO}_2$ /Nafion), il comportamento elettrochimico migliore si è sempre registrato con quantità di catalizzatore pari al 20%.

Come già anticipato nel corso del precedente paragrafo, il comportamento elettrochimico delle celle è stato migliore nel caso si sia utilizzato come binder il Nafion litiato e non PVDF: infatti, utilizzando il PVDF si incorrono nei problemi di interazione tra questo e l'elettrolita, riducendo la capacità specifica e la ricaricabilità della cella.

Successivamente si è pensato di utilizzare di utilizzare la ftalocianina di cobalto (PcCo), un composto eterociclico utilizzato in molti campi tecnologici e elettrochimici.

Si è evitata la configurazione con 30% catalizzatore/binder visti i pessimi risultati è utilizzando manganese ossido e cobalto ossido, e i risultati ottenuti dal test FDC sono contenuti in *figura 5.5*: in essa sono comparati i comportamenti in carica e scarica di celle aventi come binder Nafion e PVDF.



**Figura 5.5:** Profili di scarica e carica per celle con PcCo/Nafion e PcCo/PVDF a diverse percentuali in massa (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).

Come si può osservare, l'utilizzo della ftalocianina come catalizzatore fa sì che si verifichino due plateau di carica, incrementando l'efficienza della cella. Inoltre, il miglior comportamento elettrochimico si verifica nel caso di quantità di catalizzatore pari al 20% e binder PVDF: ciò potrebbe essere legato ad una migliore gestione delle interazioni tra PVDF ed elettrolita nel caso vi sia presente la ftalocianina nella struttura del catodo.

A seguito delle prove sperimentali appena presentate, i dati relativi a capacità specifica e OCV (*Open Circuit Voltage*) sono stati riportati in *tabella 3* e, per ciascuna configurazione, si è calcolata l'efficienza del processo di carica e scarica.

<i>Catodo</i>	<i>OCV (V)</i>	<i>Capacità in scarica (mAh/g)</i>	<i>Capacità in carica (mAh/g)</i>	<i>Efficienza (%)</i>
<b>CSW/PVDF</b>	2,90	6350	370	5,8
<b>CSW/Nafion</b>	3,04	3175	2579	81
<b>20% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVDF</b>	3,10	4101	3571	87
<b>20% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Nafion</b>	2,94	4120	4053	98
<b>20% MnO<sub>2</sub>/PVDF</b>	3,07	5145	5036	98
<b>10% MnO<sub>2</sub>/Nafion</b>	2,87	3487	3435	99
<b>10% PcCo/PVDF</b>	3,07	4979	4021	81
<b>20% PcCo/Nafion</b>	3,07	3175	3007	94,7

**Tabella 3:** Comparazione delle prestazioni delle celle testate: sono state considerate soltanto le celle dalle prestazioni migliori, con le relative quantità in massa di catalizzatore.

I valori di capacità in fase di carica, scarica ed efficienza coulombica sono stati ottenuti utilizzando il modello di calcolo presentato di seguito. A partire dai valori geometrici della cella si è potuto calcolare la sua area (5.2) e, di conseguenza, la corrente che la attraversa (5.4).

$$d = 1,8 \text{ cm} \quad (5.1)$$

$$A(\text{cm}^2) = \pi \frac{d^2}{4} = 2,54 \text{ cm}^2 \quad (5.2)$$

$$i_{\text{specifica}}(\text{mA}) = 0,1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \quad (5.3)$$

$$i(\text{mA}) = i_{\text{specifica}} * A = 2,54 \text{ mA} \quad (5.4)$$

La capacità specifica per unità di massa viene calcolata, invece, con la (5.5), mentre l'efficienza coulombica con la (5.6).

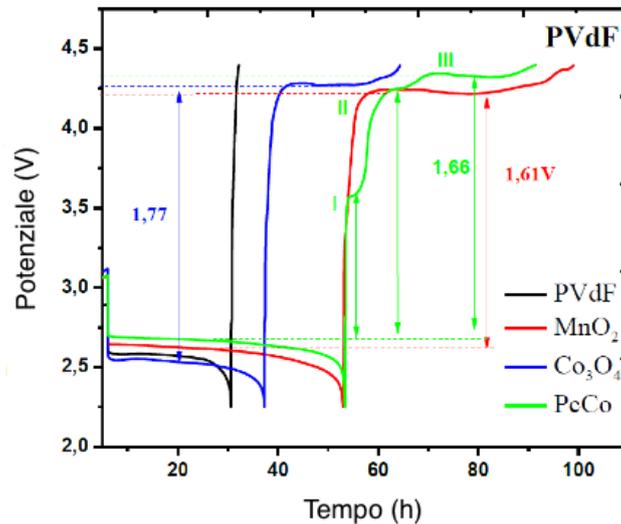
$$\text{capacità specifica} \left( \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) = \frac{i(\text{mA}) * \text{tempo}(\text{h})}{\text{massa}_{\text{catodo}}(\text{g})} \quad (5.5)$$

$$\text{Efficienza coulombica} = \frac{\text{capacità specifica}_{\text{carica}} \left( \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right)}{\text{capacità specifica}_{\text{scarica}} \left( \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right)} * 100 \quad (5.6)$$

Si può dunque notare come l'efficienza coulombica rappresenti la percentuale di capacità recuperata in fase di carica rispetto alla fase di scarica.

### 5.2.1 Comparazione celle con PVDF

Il confronto tra i profili di carica e scarica delle diverse configurazioni di catalizzatore con il PVDF è mostrato in *figura 5.6*.



**Figura 5.6:** Confronto tra i profili di carica e scarica ottenuti con assenza di catalizzatore (in nero), con  $\text{MnO}_2$  come catalizzatore (rosso), con  $\text{Co}_3\text{O}_4$  come catalizzatore (blu), con  $\text{PcCo}$  come catalizzatore (verde). (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ )

Come si può dedurre dalla *tabella 2*, i dati indicano come la capacità specifica in fase di scarica sia ordinata come  $\text{CSW} > \text{MnO}_2 > \text{PcCo} > \text{Co}_3\text{O}_4$ , mentre per nella fase di carica la capacità specifica come  $\text{MnO}_2 > \text{PcCo} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CSW}$ . Ne consegue che le migliori condizioni di lavoro della cella con PVDF come binder si ottengono utilizzando come catalizzatore l'ossido di manganese ( $\text{MnO}_2$ ), ottenendo capacità specifiche in fase di scarica e carica pari a, rispettivamente,  $5145 \text{ mAh/g}$  e  $5036 \text{ mAh/g}$ : il rendimento coulombico che si ottiene in queste condizioni è molto alto e pari a circa il 98%.

Nel caso di assenza di catalizzatore, la presenza del PVDF come binder porta alla formazione di prodotti di reazione dati dall'interazione tra il binder stesso e l'elettrolita: con molta probabilità è questa la ragione che si cela dietro ad una altissima capacità specifica in fase di scarica ( $6350 \text{ mAh/g}$ ) e ad una bassissima capacità specifica in fase di ricarica ( $370 \text{ mAh/g}$ ).

Inoltre, si può vedere come l'utilizzo dei catalizzatori comporti un lieve peggioramento della capacità specifica in fase di scarica, permettendo però alla cella di ricaricarsi con grande efficienza, riuscendo ad ottenere capacità specifiche in fase di ricarica molto vicine a quelle osservate in fase di scarica. Inoltre, si può notare come la presenza del catalizzatore nella struttura del catodo limiti le problematiche derivanti dell'uso del PVDF come binder.

In *figura 5.7* è stato indicato inoltre la differenza di potenziale tra le fasi di carica e scarica: si può notare come la configurazione con  $\text{MnO}_2$  come catalizzatore presenti il minore valore di  $\Delta V$  (1,61 V), che si traduce in un valore di efficienza molto alta. Infatti, in generale, a minore  $\Delta V$  corrisponde efficienza coulombica più alta. Ciò non viene riscontrato nel caso della ftalocianina, poiché il suo profilo di scarica e carica presenta delle variazioni rispetto a quello presentato dalle altre configurazioni.

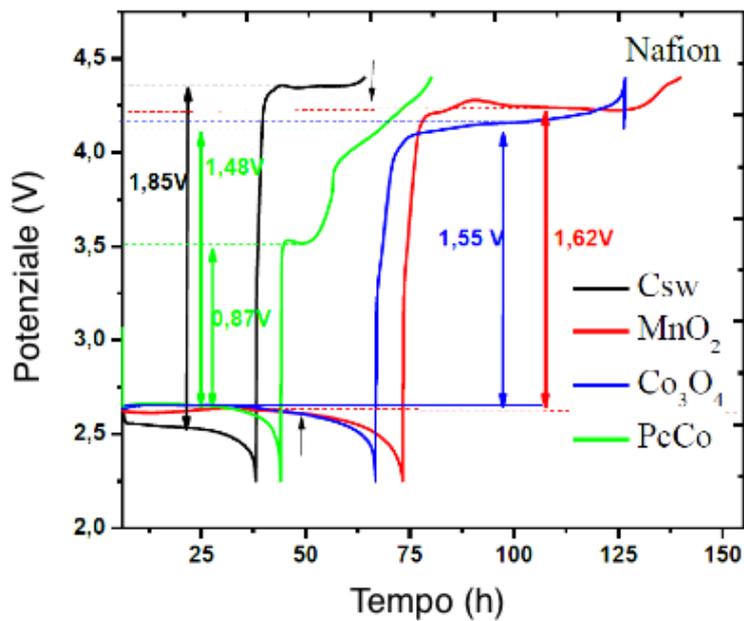
La curva relativa alla ftalocianina di cobalto presenta un profilo nettamente differente rispetto alle altre curve: vi sono infatti tre zone in fase di carica con potenziale pari a 3,55 V (I), 4,25 V (II), 4,34V (III), con due plateaus di carica.

La differenza di potenziale più alta tra carica e scarica, dunque, si riscontra nella configurazione con  $\text{MnO}_2$  (1,61 V), seguito dalla ftalocianina di cobalto nella zona III (1,66 V) e da  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1,77 V).

### 5.2.2 Comparazione celle con Nafion

I risultati sembrano essere migliori utilizzando il Nafion come binder rispetto al caso di PVDF come legante: in *figura 5.7* sono mostrati i profili di scarica ottenuti in assenza e presenza di catalizzatore nella struttura catodica.

In prima battuta, confrontando i dati in *tabella 2* si può notare come in genere si siano ottenute capacità specifiche utilizzando il PVDF, a scapito dell'efficienza del processo ottenuta. Infatti, nel caso del  $\text{PcCo}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , la differenza di efficienza tra la configurazione con Nafion e quella con PVDF è stata, rispettivamente, del 13,7 % e 11 %. Inoltre, riguardo alla capacità specifica in carica e scarica, nel caso della  $\text{PcCo}$  si è osservato un lieve incremento, mentre per il  $\text{Co}_3\text{O}_4$  si è osservata una diminuzione dell'ordine del 20%.



**Figura 5.7:** Confronto tra i profili di carica e scarica ottenuti con assenza di catalizzatore (in nero), con  $\text{MnO}_2$  come catalizzatore (rosso), con  $\text{Co}_3\text{O}_4$  come catalizzatore (blu), con PcCo come catalizzatore (verde). (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ )

Dai dati contenuti in *tabella 2* si può notare come le capacità specifiche in scarica e carica più alte siano state ottenute utilizzando il  $\text{Co}_3\text{O}_4$  come catalizzatore (4120 mAh/g, 4053 mAh/g), seguito da  $\text{MnO}_2$  (3487 mAh/g, 3435 mAh/g), PcCo (3175 mAh/g, 3007 mAh/g) e infine CSW (3175 mAh/g 2579 mAh/g), corrispondente alla configurazione senza catalizzatore. Per quanto riguarda l'efficienza, il valore migliore è stato ottenuto utilizzando  $\text{MnO}_2$  (circa 99 %), seguito da  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (circa 98 %), PcCo (94,7 %) e CSW (81 %).

Si può da subito notare come l'utilizzo del Nafion porti vistosi miglioramenti nel comportamento della cella, a partire dalla configurazione con assenza di catalizzatore: infatti, utilizzando il Nafion, anche senza alcun catalizzatore la cella riesce a ricaricarsi, raggiungendo l'81 % della capacità presentata in scarica.

Inoltre, si può osservare dai dati presentati, nella configurazione con il Nafion come binder, come presenza di catalizzatori quali  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{MnO}_2$  permetta di incrementare la capacità sia in scarica che in carica, mentre in presenza della ftalocianina di cobalto, si vede un aumento della capacità soltanto in fase di scarica.

Per quanto riguarda i potenziali di carica e scarica, sempre in *figura 5.8* vengono indicati quelli relativi alle varie configurazioni. Nel caso di solo CSW, il potenziale di carica è pari a circa 4,35 V, in scarica 2,5 V, con una differenza di potenziale tra le due fasi di circa 1,85 V. Nel caso del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , il potenziale in fase di carica è pari a circa 4,2 V, circa 2,65 V in scarica, e una differenza di potenziale tra le due fasi di circa 1,55 V, il valore più basso registrato. Il  $\text{MnO}_2$ , invece, presenta un potenziale di carica di poco superiore a 4,25 V, circa 2,63 V in scarica, e  $\Delta V$  tra le due fasi di 1,62 V.

Come nel caso del PVDF, la ftalocianina presenta un profilo di carica completamente diverso rispetto agli altri casi: si osservano nuovamente due plateaus a circa 3,5 V (I) e 4,10 V (II), con una tensione di scarica di 2,64 V. I  $\Delta V$  registrati in I e II sono pari, rispettivamente, a circa 0,86 V e 1,46 V. Al termine del profilo di carica, inoltre, non si osserva come negli altri casi una situazione asintotica, bensì la curva cresce continuamente, fino a toccare i 4,4 V di tensione.

Si osserva infine come la presenza del catalizzatore agisca sul comportamento elettrochimico della cella: comparando i vari profili, si osserva come i catalizzatori intervengano sul potenziale di carica della cella abbassandolo, mentre il potenziale di carica aumenti. Inoltre, si può notare come il  $\text{MnO}_2$  agisca in maniera migliore sull'ORR della cella rispetto al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{PcCo}$ , ma, confrontando le capacità ottenute, si osserva come il  $\text{Co}_3\text{O}_4$  si dimostri essere il catalizzatore dalle migliori prestazioni. Inoltre, il  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dimostra avere un ottimo comportamento anche durante l'OER, migliore di quello offerto dalla ftalocianina, risultando complessivamente il catalizzatore dalle performance migliori.

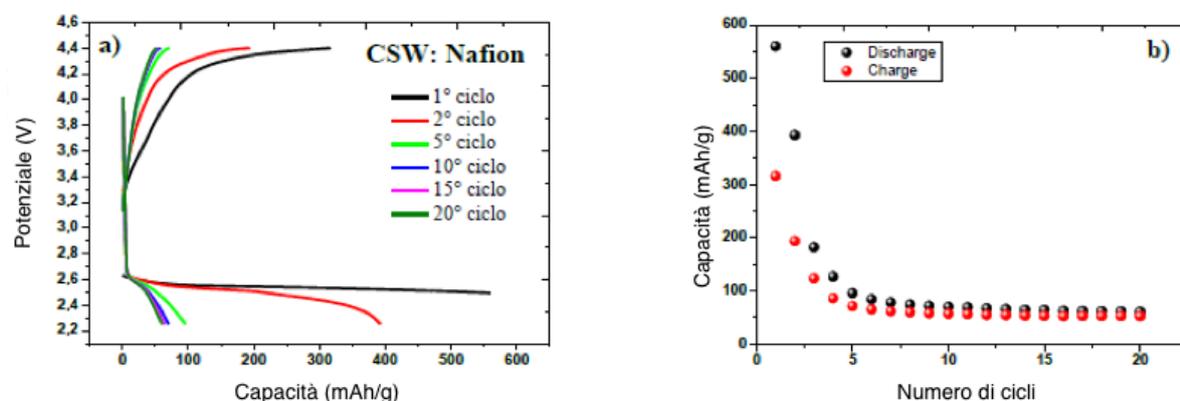
### 5.3 Prove di Cycling

Successivamente ai test di FDC, sono stati eseguiti i test di cycling sulle celle con le configurazioni precedentemente proposte, al fine di poterne indagare il comportamento elettrochimico e verificarne la ricaricabilità all'aumentare del numero di cicli. L'analisi di cycling è stata condotta limitando il tempo di scarica al 20% di quello ottenuto dalle prove di full discharge-charge: in questo modo l'analisi risulta consistente in quanto le celle vengono testate in maniera proporzionale. Infatti, durante la fase di scarica, i prodotti di reazione si accumulano nei siti di reazione e, nel caso si proceda alla completa scarica, si potrebbe incorrere in fenomeni di completa occlusione dei pori della struttura catodica,

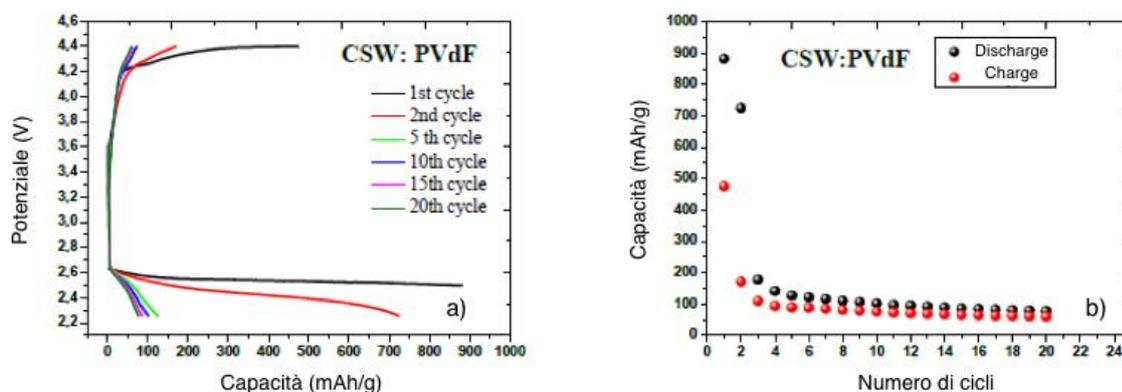
rendendo sempre più difficile ogni processo di ricarica della cella. Limitando la fase di scarica ad un certo tempo, quindi, equivale chiaramente a limitare tale fase ad un valore percentuale di capacità.

Si sono impostati i limiti superiore e inferiore di potenziale, pari a 2,5 V (scarica) e 4,5 V (carica), mentre la corrente è stata mantenuta a 0,1 mA/cm<sup>2</sup>, come durante i test di FDC.

In *figura 5.8a e b* sono mostrati, rispettivamente, nella prima il potenziale della cella con Nafion/CSW in funzione della capacità, mentre nella seconda la capacità al crescere dei numeri di cicli. In *figura 5.9a e b* complessive complessive, invece, sono mostrati i grafici ottenuti per la configurazione CSW/ PVDF.



**Figura 5.8:** Cicli di scarica e carica per la cella con Nafion /CSW (corrente specifica imposta: 0,1 mA/cm<sup>2</sup>).



**Figura 5.9:** Cicli di scarica e carica per la cella con PVDF/CSW (corrente specifica imposta: 0,1 mA/cm<sup>2</sup>).

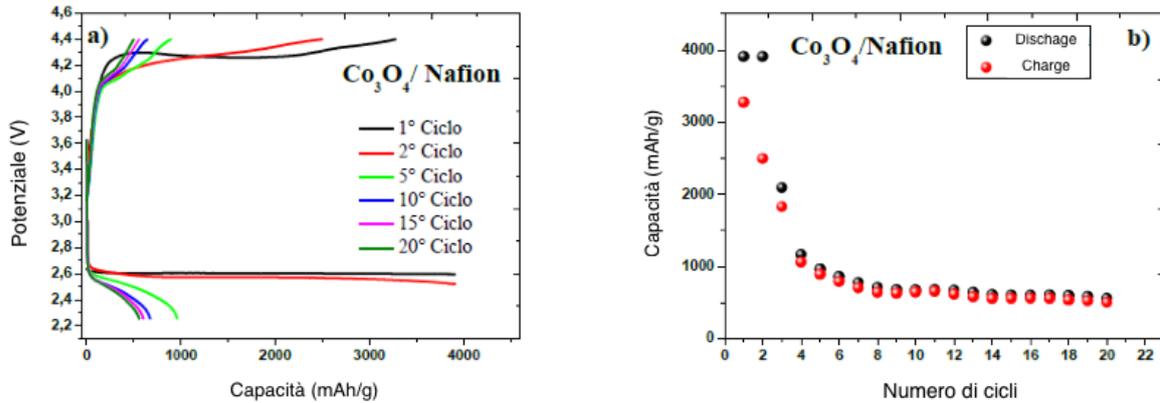
Confrontando i grafici 5.8a e 5.9a si può vedere come la cella con il Nafion riesca a far fronte ai primi cinque cicli di scarica, mentre successivamente il comportamento è sempre peggiore via via che la prova di cycling procede; nella configurazione con il PVDF come binder si osserva come si raggiunga una buona ricaricabilità al primo ciclo, ma dal secondo peggiora drasticamente. È interessante notare, comparando i dati contenuti nei grafici 5.8b e 5.9b, come la configurazione con il PVDF permetta di ottenere in un primo momento capacità specifiche più alte rispetto alla configurazione con il Nafion, unito però ad un drastico peggioramento a partire dal secondo ciclo. In generale, utilizzando il PVDF rispetto al Nafion si ottengono capacità specifiche maggiori ed efficienze di poco inferiori.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti, questi sono stati calcolati a partire dai dati grafici appena discussi, e i valori di capacità specifica ed efficienza per le due configurazioni sono contenute in *tabella 4*.

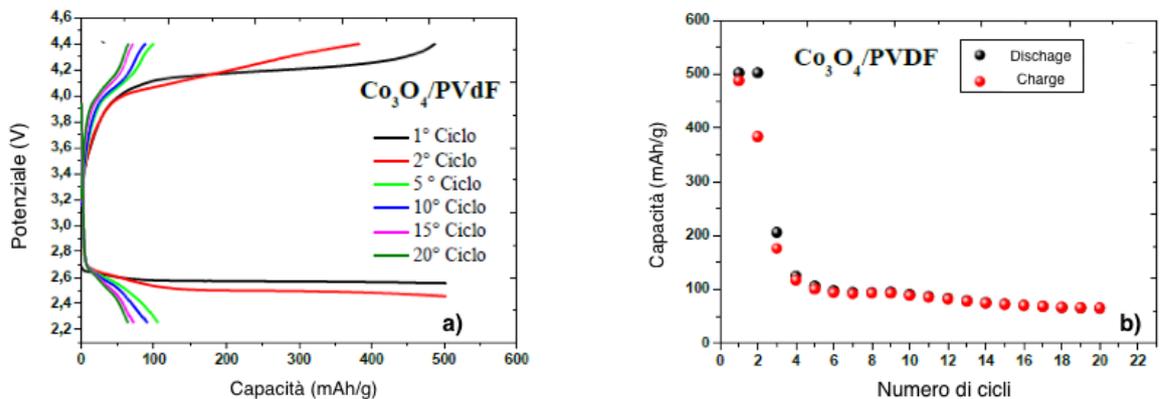
<i>Numero cicli</i>	CSW/ Nafion		CSW/ PVDF	
	<i>Capacità scarica/ricarica (mAh/g)</i>	<i>Efficienza Coulombica (%)</i>	<i>Capacità scarica/ricarica (mAh/g)</i>	<i>Efficienza Coulombica (%)</i>
<b>1</b>	530/316	56	882/475	54
<b>2</b>	392/194	49	724/171	24
<b>5</b>	96/72	75	127/89	70
<b>10</b>	70/57	81	101/75	74
<b>15</b>	64/53	83	86/65	75
<b>20</b>	61/52	85	77/60	78

**Tabella 4:** Comparazione delle prestazioni delle celle testate con la prova di cycling: per il numero di ciclo indicato sono stati calcolati la capacità specifica in ricarica/carica (mAh/g) e l'efficienza ottenuta.

Successivamente sono state testate le celle nel cui catodo è stato inserito il  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , per entrambe le configurazioni Nafion e PVDF: i risultati sono mostrati in *figura 5.10a e b* e *figura 5.11a e b*.



**Figura 5.10:** Cicli di scarica e carica per la cella con  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nafion}$  (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).



**Figura 5.11:** Cicli di scarica e carica per la cella con  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$  (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).

Osservando il grafico 5.10a si nota subito come l'uso di Nafion e catalizzatore migliori il comportamento della cella, permettendo di ottenere fino al quinto ciclo capacità superiori ai  $1000 \text{ mAh/g}$ , scendendo in seguito a valori sempre più bassi, rivelando un'incapacità nel mantenere tale caratteristica all'aumentare del numero di cicli. Infatti al primo ciclo si registrano capacità pari a  $3914 \text{ mAh/g}$  in scarica e  $3279 \text{ mAh/g}$  in carica, mentre al secondo ciclo la capacità in carica scende a  $2498 \text{ mAh/g}$ , diminuendo di circa il 20%.

Per quanto riguarda la configurazione con il PVDF come binder, si può vedere come si siano ottenute prestazioni inferiori rispetto al caso CSW/PVDF presentato precedentemente, ottenendo capacità di poco superiori ai 500 mAh/g.

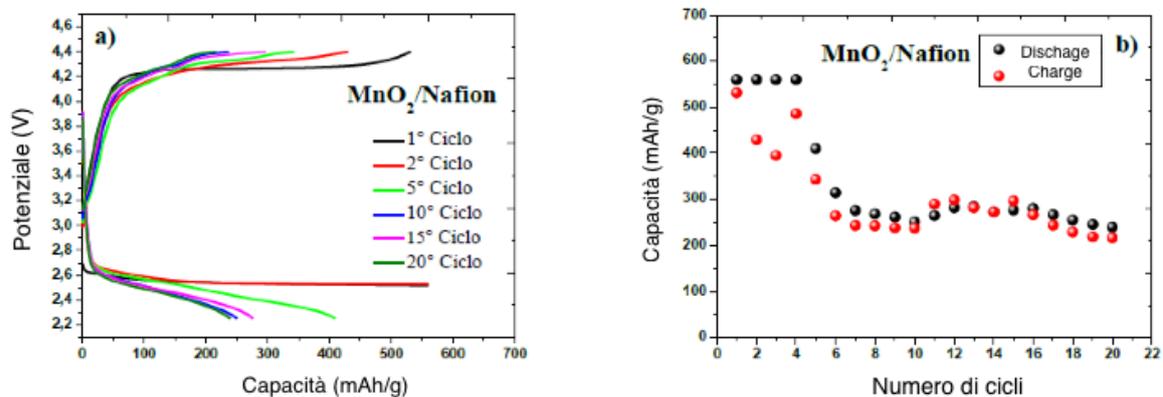
I valori di capacità ed efficienza per le due configurazioni sono stati quindi calcolati e inseriti in *tabella 5*.

<i>Numero cicli</i>	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nafion}$		$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PVDF}$	
	<i>Capacità scarica/ricarica (mAh/g)</i>	<i>Efficienza Coulombica (%)</i>	<i>Capacità scarica/ricarica (mAh/g)</i>	<i>Efficienza Coulombica (%)</i>
<b>1</b>	3914/3280	83	502/490	97
<b>2</b>	3914/2498	64	502/383	76
<b>5</b>	985/896	93	105/100	95
<b>10</b>	674/648	96	90/88	98
<b>15</b>	601/561	93	73/72	99
<b>20</b>	561/504	90	65/64	99

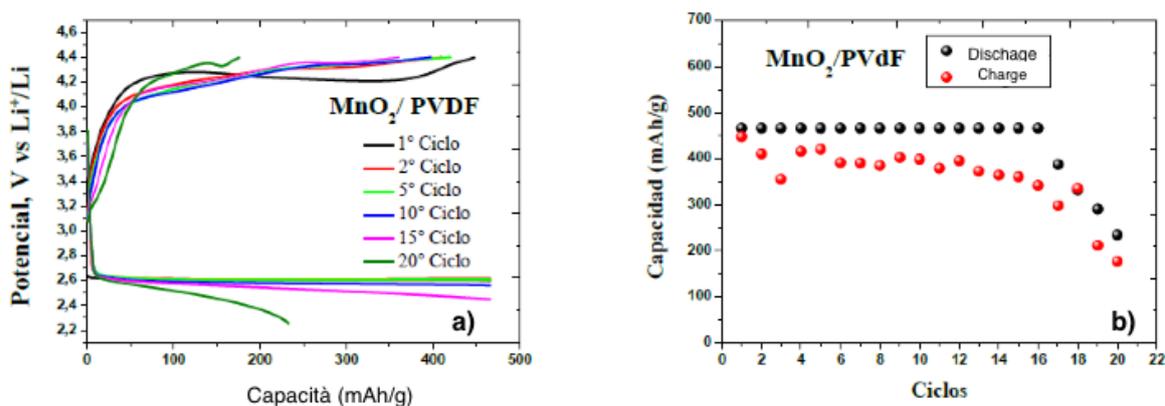
**Tabella 5:** Comparazione delle prestazioni delle celle testate con la prova di cycling: per il numero di ciclo indicato sono stati calcolati la capacità specifica in ricarica/carica (mAh/g) e l'efficienza ottenuta.

Come si può osservare dai dati in tabella, la configurazione con il PVDF riesce a raggiungere fin dai primi cicli un elevato valore di efficienza rispetto alla configurazione con Nafion, con valori di capacità molto bassi e dell'ordine del 25 % rispetto alle capacità realizzata nell'altra configurazione.

I risultati ottenuti, invece, dalle prove di cycling effettuate sulla cella con catalizzatore  $\text{MnO}_2$  sono contenuti nei grafici in *figura 5.11a e b* e *figura 5.13a e b*.



**Figura 5.12:** Cicli di scarica e carica per la cella con  $\text{MnO}_2/\text{Nafion}$  (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).



**Figura 5.13:** Cicli di scarica e carica per la cella con  $\text{MnO}_2/\text{PVdF}$  (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).

Come si può notare, il comportamento elettrochimico a cycling presentato dalle celle con catalizzatore  $\text{MnO}_2$  risulta di gran lunga migliore rispetto ai casi finora proposti. Infatti, con entrambi i binder, la cella riesce a superare il quinto ciclo di scarica-carica, presentando buone caratteristiche fino al quindicesimo ciclo nel caso del Nafion (figura 5.12a e 5.13a, linea rosa). L'analisi della capacità all'aumentare del numero dei cicli proposta nel grafico

5.13a mostra chiaramente come la cella con configurazione MnO<sub>2</sub>/PVDF mantenga costante la capacità in scarica, mentre quella in fase di carica scenda gradualmente, sino a calare drasticamente a partire dal decimo ciclo. La cella con NMnO<sub>2</sub>/Nafion, come mostra il grafico 5.13a, mantiene circa costante la sua capacità fino al quinto ciclo, per poi dimezzarsi e oscillare intorno ad un valore prossimo ai 250 mAh/g.

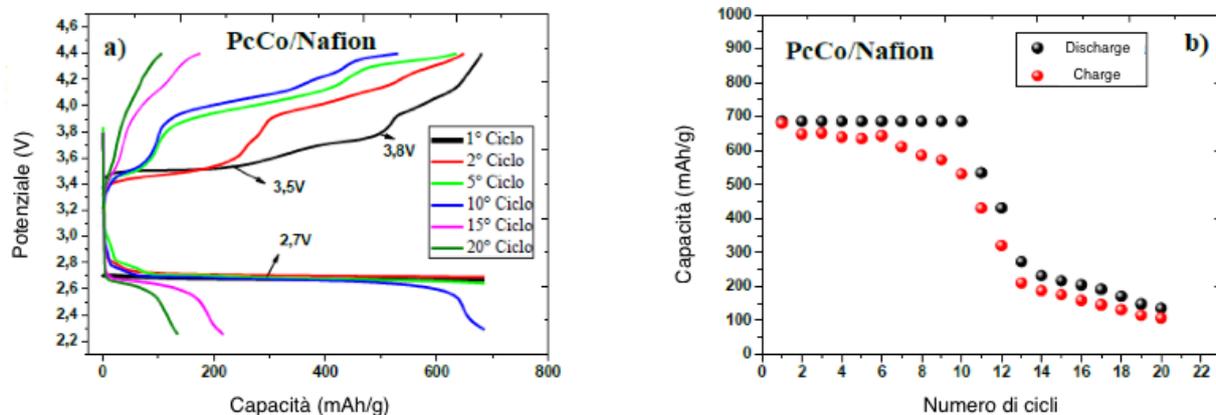
In entrambi i casi, però, come si può notare in *tabella 6*, non si ottengono netti miglioramenti rispetto al caso con Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dimostrandosi quest'ultimo come la configurazione migliore finora analizzata.

Numero cicli	MnO <sub>2</sub> /Nafion		MnO <sub>2</sub> /Nafion	
	Capacità scarica/ricarica (mAh/g)	Efficienza Coulombica (%)	Capacità scarica/ricarica (mAh/g)	Efficienza Coulombica (%)
1	560/531	95	466/448	96
2	560/429	77	466/410	88
5	409/342	84	466/420	90
10	250/237	95	466/398	85
15	276/296	93	466/360	77
20	293/215	73	234/177	76

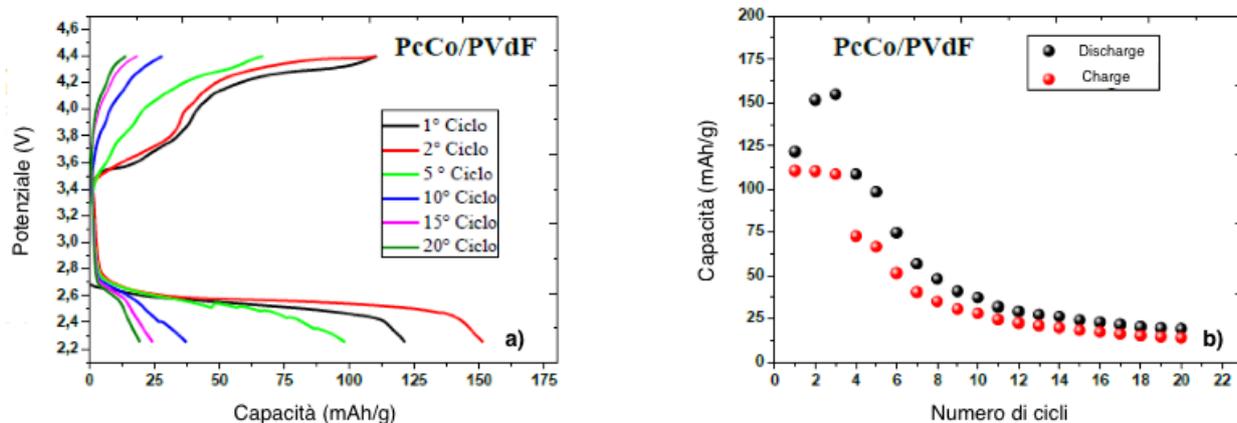
**Tabella 6:** Comparazione delle prestazioni delle celle testate con la prova di cycling: per il numero di ciclo indicato sono stati calcolati la capacità specifica in ricarica/carica (mAh/g) e l'efficienza ottenuta.

Si può inoltre notare come la cella con il Nafion realizzi efficienze coulombiche migliori che nel caso della cella con PVDF: dal punto di vista analitico questo viene spiegato dalla capacità in scarica della cella con PVDF costante per la maggior parte dei cicli, abbinato ad una capacità in fase di carica sempre minore.

In ultimo è stata analizzato il comportamento elettrochimico durante il cycling della cella con il PcCo come catalizzatore:



**Figura 5.14:** Cicli di scarica e carica per la cella con Nafion-litiato/PcCo (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).



**Figura 5.15:** Cicli di scarica e carica per la cella con PcCo/PVdF (corrente specifica imposta:  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ).

Come si può osservare nei grafici appena proposti, la cella con PcCo/PVdF presenta il peggiore comportamento finora osservato, con capacità realizzate di molto inferiori alla configurazione con il CSW. La cella con PcCo/Nafion, invece, presenta caratteristiche migliori, riuscendo a raggiungere capacità in scarica dell'ordine dei  $700 \text{ mAh/g}$  fino al decimo ciclo. Inoltre, nel grafico 5.14a sono indicati i valori di potenziale relativi alla scarica

e ai due plateaus osservati in fase di carica: il PcCo si rivela essere un ottimo catalizzatore dal punto di vista della minimizzazione della differenza di potenziale tra fase di carica e scarica, presentando il minor valore registrato nei test.

In *tabella 6* sono contenuti i dati circa capacità ed efficienza relativi a entrambe le configurazioni testate.

<i>Numero cicli</i>	PcCo/ Nafion		PcCo/PVDF	
	<i>Capacità scarica/ricarica (mAh/g)</i>	<i>Efficienza Coulombica (%)</i>	<i>Capacità scarica/ricarica (mAh/g)</i>	<i>Efficienza Coulombica (%)</i>
<b>1</b>	686/680	99	121/110	96
<b>2</b>	686/648	94	151/110	73
<b>5</b>	686/635	93	98/66	67
<b>10</b>	686/530	77	37/28	76
<b>15</b>	216/175	81	24/18	75
<b>20</b>	135/107	79	19/14	74

**Tabella 6:** Comparazione delle prestazioni delle celle testate con la prova di cycling: per il numero di ciclo indicato sono stati calcolati la capacità specifica in ricarica/carica (mAh/g) e l'efficienza ottenuta.



## ***6. Conclusioni***

I dati ottenuti mostrano come l'utilizzo di materiali catalizzatori siano in grado di aumentare considerevolmente le prestazioni della cella Litio-Aria: in particolare, l'uso di composti a base di ossidi metallici confermano le loro ottime prestazioni, ponendosi come valida alternativa a catalizzatori a base di metalli rari, dal costo molto più alto e dalla minore reperibilità. Inoltre, la loro sintesi risulta più semplice che nel caso di utilizzo di metalli rari, poiché si evita la necessità di dover sintetizzare geometrie e strutture complesse come quelle che caratterizzano le membrane bifunzionali descritte nel corso del capitolo 3.

I risultati suggeriscono, inoltre, come le prestazioni della cella risultino ottimizzate quando il catalizzatore sia presente nella struttura catodica in quantità in massa comprese tra il 10% e il 20%: al di fuori di questo intervallo, infatti, il comportamento elettrochimico della cella peggiora in modo drastico, rendendo inutile la presenza del catalizzatore stesso. Oltre alla quantità di catalizzatore all'interno della struttura catodica, un altro elemento di grande importanza per il corretto design della cella è il binder: la comparazione effettuata mostra come nella maggior parte dei casi discussi, l'utilizzo del Nafion litiato porti migliori prestazioni della cella. Rispetto al catodo non catalizzato, dai grafici presentati, si evidenzia come la differenza di prestazioni legata all'utilizzo dei due binder, sia meno marcata in presenza dei catalizzatori.

L'utilizzo di tali catalizzatori, oltre a permettere il raggiungimento di capacità maggiori, con conseguente alta efficienza, permette di innalzare il potenziale di scarica e diminuire quello di carica: a tal proposito, l'utilizzo della configurazione PcCo/Nafion risulta essere quella più promettente, riuscendo a presentare un  $\Delta V$  tra carica e scarica del 50% inferiore rispetto alle altre configurazioni. Inoltre, l'uso della ftalocianina di cobalto, abbassando il  $\Delta V$ , sembra garantire una migliore stabilità nel comportamento elettrochimico all'aumentare del numero di cicli, consentendo alla cella di scaricarsi e caricarsi con più efficienza un maggior numero di volte rispetto agli altri casi. D'altra parte, l'uso della ftalocianina di cobalto, però, limita fortemente la capacità specifica della cella, risultando la scelta peggiore in un'ottica di massimizzazione della capacità.

Per quanto riguarda le capacità, la situazione migliore nel caso di singola scarica completa e successiva ricarica la si ha utilizzando la configurazione MnO<sub>2</sub>/PVDF: con un rendimento del 98% e capacità in scarica e carica pari a, rispettivamente, 5145 mAh/g e 5046 mAh/g, risulta quella più prestante in questo test. Ciò sembra essere legato ad una migliore agglomerazione delle particelle di ossido di manganese e di carbone, nonostante la tendenza del PVDF a subire il processo di decomposizione.

Per quanto riguarda il comportamento in fase di ciclaggio, la reversibilità migliore viene offerta dalla configurazione MnO<sub>2</sub>/PVDF, ottenendo un'ottima ricaricabilità per circa sedici cicli, scaricando e ricaricando al 20% della capacità iniziale. Inoltre, un buon comportamento lo si ottiene anche con la configurazione PcCo/Nafion, con una buona ricaricabilità per circa dieci cicli.

I risultati ottenuti, in definitiva, confermano da un lato il buon comportamento degli ossidi metallici come catalizzatori per celle Litio-Aria, con costi contenuti e ottime proprietà chimiche, ma evidenziano anche come lo studio in questo campo sia ancora lungo: dal miglioramento dell'economia dell'ossigeno all'interno della cella, alla sua efficienza, configurazione e numero di cicli di vita, le batterie Litio-Aria si trovano ancora lontane dalla fase di commercializzazione.

## 7. Riferimenti bibliografici

- [1] Girishkumar G., McCloskey B., Luntz A. C., Swanson S., and Wilcke W., 2010, Lithium-Air Battery: Promises and Challenges, *The Journal of Physical Chemistry*, 2193-2203.
- [2] Wang J., Li Y., Sun X., 2013, Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium-air batteries, *Nano Energy*, 443-467.
- [3] Kraysberg A., Ein-Eli Y., 2011, Review on Li-air batteries – Opportunities, limitations and perspectives, *Journal of Power Sources* **196**, 886–893.
- [4] Akhtar N., Akhtar W., 2014, Prospects, challenges, and latest developments in lithium-air batteries, *International Journal of Energy Research* **39**, 303-316.
- [5] Bhatt M. D., Geaney H., Nolan M., O'Dwyer C., 2014, Key Scientific challenges in current rechargeable non-aqueous Li-O<sub>2</sub> batteries: experiment and theory, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12093-12130.
- [6] Bruce P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J., 2012, Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage, *Nature Materials* **11**, 19-29
- [7] Abraham K. M., Jiang Z., 1996, A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery, *Journal of the Electrochemical Society*, 1-5.
- [8] Balaish M., Kraysberg A., Ein-Eli Y., 2014, A critical review on lithium-air battery electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2801-2822. DOI: 10.1039/c3cp54165g
- [9] Lee J. S., Kim S. T., Cao R., Choi N., Liu M., Lee K. T., Cho J., 2011, Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air, *Advanced Energy Materials*, 1, 34-50.
- [10] Christensen J., Albertus P., Sanchez-Carrera R. S., Lohmann T., Kozinsky B., Ahmed J., Kojic A., 2011, A Critical Review of Li/Air Batteries, *Journal of the Electrochemical Society* **159**, R1-R30.
- [11] Grande L., Paillard E., Hassoun J., Park J., Lee Y., Sun Y., Passerini S., Scrosati B., 2016, The Lithium/Air Battery :Still an Emerging System or a Practical System?, *Advanced Energy Materials*, **27**, 784-800.
- [12] Wang H., Xie K., Wang L., Han Y., 2012, N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for the non-aqueous electrolyte of rechargeable Li-air batteries, *Journal of Power Sources* **219**, 263-271.
- [13] Sun B., Guo L., Ju Y., Munroe P., Wang E., Peng Z., Wang P., 2016, Unraveling the catalytic activities of ruthenium nanocrystals in high performance aprotic Li-O<sub>2</sub> batteries, *Nano Energy*, **28**, 486-494.

- [14] Black, R.; Oh, S. H.; Lee, J.-H.; Yim, T.; Adams, B.; Nazar, L. F., 2012, Screening for Superoxide Reactivity in Li-O<sub>2</sub> Batteries: Effect on Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/LiOH Crystallization, *Journal of the American Chemical Society*, **134** (6), 2902-2905.
- [15] Zhao G., Lv J., Xu Z., Zhang L., Sun K., 2014, Carbon and binder free rechargeable Li-O<sub>2</sub> battery cathode with Pt/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> flake arrays as catalyst, *Journal of Power Sources*, **248**, 1270-1274.
- [16] <https://www.sigmaaldrich.com>
- [17] <https://www.mtixtl.com/MicrometerAdjustableFilmApplicator-150mmEQ-Se-KTQ-150.aspx>
- [18] Slide dal corso di Chimica, Professoressa Silvia Bodoardo, Dipartimento Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica
- [19] <http://fuelcellsetc.com/2013/03/comparing-gas-diffusion-layers-gdl/>
- [20] [http://www.nafionstore.com/pg/19-Nafion-\\_US.aspx](http://www.nafionstore.com/pg/19-Nafion-_US.aspx)
- [21] <https://el-cell.com/products/test-cells/gas-analysis-test-cells/ecc-air>
- [22] <http://jes.ecsdl.org/content/160/10/A1847/F1.expansion.html>

## ***8. Ringraziamenti***

I miei ringraziamenti vanno innanzitutto alle mie Relatrici, Silvia Bodoardo e Carlotta Francia, e alla Co-Relatrice, Julia Amici, per la possibilità data di lavorare sul campo e di poter provare un'esperienza in laboratorio.

Ringrazio Martina, la mia Famiglia, Sandro e Paola per il sostegno datomi nel corso dei miei studi accademici, rappresentando una fonte non sostituibile di fiducia. Grazie a queste persone sono riuscito ad andare avanti, affrontando problemi in famiglia, fuori e dentro l'Università.

In ultimo vorrei ringraziare i miei compagni di corso incontrati nel corso degli anni, persone con cui ho condiviso moltissimo tempo tra i banchi dell'Università e, per fortuna, sono riuscito a costruire un'amicizia tale da permettermi di affrontare questa fase della mia vita.