



POLITECNICO DI TORINO  
DENERG | Dipartimento Energia

Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Energetica e Nucleare

**Modellizzazione elettrochimica e caratterizzazione  
di celle ad alta densità di energia basate su  
 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Grafite**

a.a. 2017/2018

Relatore  
Prof.re Massimo SANTARELLI  
Correlatrice  
Prof.ssa Silvia BODOARDO

Candidato  
Alessio Domenico DI TRANA  
matricola 231064



# Indice

<b>I</b>	<b>Introduzione ai dispositivi elettrochimici</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>Batterie: definizioni e grandezze chiave</b>	<b>5</b>
1.1	Introduzione . . . . .	5
1.2	Struttura della batteria . . . . .	5
1.3	Batterie primarie e secondarie . . . . .	6
1.4	Convenzione sugli elettrodi . . . . .	7
1.5	Reazioni chimiche . . . . .	7
1.6	Categorizzazione dei parametri fondamentali . . . . .	8
1.7	Termodinamica e parametri associati . . . . .	9
1.8	Cinetica della reazione, parametri associati e sovratensione . . . . .	11
1.8.1	Equazione di Butler-Wolmer - sovratensione di carica . . . . .	12
1.8.2	Caduta ohmica . . . . .	13
1.9	Grandezze fondamentali associate alle batterie . . . . .	13
1.9.1	Diffusività ionica e conducibilità ionica . . . . .	13
1.9.2	Grandezze energetiche . . . . .	14
1.10	Diagramma di Ragone . . . . .	16
1.11	Autoscarica . . . . .	18
1.12	Perdita di capacità della batteria . . . . .	19
<b>2</b>	<b>La batteria agli ioni di Litio: fondamenti</b>	<b>20</b>
2.1	Introduzione ed aspetti generali degli accumulatori Litio-ione . . . . .	20
2.1.1	Funzionamento degli accumulatori agli ioni di Litio . . . . .	23
2.2	Materiali . . . . .	26
2.2.1	Materiali attivi per l'elettrodo positivo . . . . .	26
2.2.1.1	Approfondimento sul LNMO . . . . .	33
2.2.2	Materiali attivi per l'elettrodo negativo . . . . .	37
2.2.2.1	Solid-Electrolyte Interface (SEI) . . . . .	40
2.2.3	Elettroliti . . . . .	42
2.2.3.1	Stabilità dell'elettrolita . . . . .	43
2.2.3.2	Tipologie di elettroliti . . . . .	45



<i>INDICE</i>	2
<b>II Sperimentazione e modellizzazione matematica</b>	<b>49</b>
<b>3 Sperimentazione</b>	<b>50</b>
3.1 Materiali e celle . . . . .	50
3.2 Prove sperimentali . . . . .	54
3.2.1 Ciclazione galvanostatica . . . . .	54
3.2.2 Prova di pulse charge . . . . .	58
3.2.3 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) . . . . .	61
<b>4 Modello matematico e validazione</b>	<b>79</b>
4.1 Modello di Newman . . . . .	79
4.1.1 Teoria degli elettrodi porosi . . . . .	84
4.1.2 Capacità del doppio strato . . . . .	86
4.2 Modello circuitale . . . . .	87
4.2.1 Elementi circuitali . . . . .	87
4.2.2 Modelli circuitali proposti . . . . .	88
4.3 Input del modello . . . . .	90
<b>5 Validazione delle prove sperimentali</b>	<b>97</b>
5.1 Ciclazione galvanostatica . . . . .	97
5.2 Prova di pulse charge . . . . .	103
5.3 Spettroscopia di impedenza elettrochimica . . . . .	105



# Introduzione

In questa tesi si è trattata la descrizione di un sistema di accumulo energetico su piccola scala con caratteristiche interessanti quali l'alta densità energetica e l'alto potenziale raggiungibile, il che rende questa tipologia di dispositivi elettrochimici allettanti per il mercato automobilistico.

È stata studiata una tipologia di cella elettrochimica composta dal «LNMO» ( $Li_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ) come materiale catodico e dalla grafite come materiale anodico ( $LiC_6$ ). Si è sviluppato un modello teorico completo supportato da dati sperimentali sulla cella reale. Il principale modello matematico utilizzato è il modello di Newman, composto da un insieme di varie equazioni con diverso significato fisico ed utilizzato mediante il software di modellizzazione FEM COMSOL Multiphysics. Questo è un modello pseudo 2-D, ossia basato sull'analisi dei fenomeni lungo l'intero spessore della cella e nella direzione radiale delle particelle di materiale attivo, fondamentale per lo studio della dinamica diffusiva, descritta dalla Legge di Fick. Sono state svolte diverse prove sperimentali. Le prime due prove sono la ciclazione galvanostatica e la prova di carica pulsata («pulse charge»), entrambe funzionali alla caratterizzazione del materiale, ossia la ricerca di parametri operativi della cella durante le fasi di carica e scarica. I maggiori parametri operativi sono la frazione massica di materiale attivo ( $x_{ma}$ ) di entrambi gli elettrodi, ossia la frazione di materiale che partecipa effettivamente alle reazioni di intercalazione e deintercalazione del Litio, e lo stato di carica iniziale ( $soc_0$ ) durante le prove. L'interesse in questi parametri è sia di natura descrittiva, ossia atta a definire la quotaparte di materiale che effettivamente partecipa alle reazioni elettrochimiche, sia di natura confermativa, ossia volta a confermare la bontà del modello. Per definire i vari contributi e le reazioni che avvengono all'interno della cella in risposta a sollecitazioni limitate di tensione con varie frequenze, sono state svolte delle prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). Le reazioni principali che avvengono nella cella sono riconducibili a perdite ohmiche, accumuli locali di carica, diffusione in massa, trasporto di carica. In questo caso sono state eseguite prove con celle complete e con celle simmetriche, entrambe testate prima e dopo i primi cicli di «forming». Per quanto riguarda l'EIS, al precedente modello è stato affiancato il modello del circuito equivalente, il quale permette di stabilire un'equivalenza elettrica con la cella, al fine di facilitare lo studio.



Parte I

**Introduzione ai dispositivi  
elettrochimici**

# Capitolo 1

## Batterie: definizioni e grandezze chiave

### 1.1 Introduzione

Il principio fisico alla base di qualsiasi dispositivo elettrochimico è la conversione tra energia elettrica ed energia chimica, effettuata mediante l'accumulo di energia nelle molecole attraverso la formazione di legami chimici. Il fenomeno è ripetibile anche nel senso inverso, con il rilascio di energia attraverso la scissione di legami e molecole, al fine di convertire l'energia dallo stato chimico a quello elettrico. Questa conversione è possibile grazie alla presenza di reazioni di ossidoriduzione, le quali prevedono un continuo scambio di elettroni - acquisizione nel caso di riduzione, cessione nel caso di ossidazione- tra le sostanze incluse negli elettrodi. A ciò si aggiunge la necessità della separazione fisica delle cariche, principio grazie al quale è possibile stabilire una differenza di potenziale tra gli elettrodi ed il deflusso di ioni ed elettroni, alla base della produzione di energia elettrica. Entrambi questi fenomeni fisici trovano piena espressione nella struttura della batteria.

### 1.2 Struttura della batteria

Generalmente i dispositivi elettrochimici sono costituiti essenzialmente da tre componenti:

- anodo: l'elettrodo in cui avviene la reazione di ossidazione della sostanza durante la fase di scarica, con cessione di elettroni;
- catodo: l'elettrodo in cui avviene la reazione di riduzione della sostanza, con acquisizione di elettroni da parte della sostanza stessa;

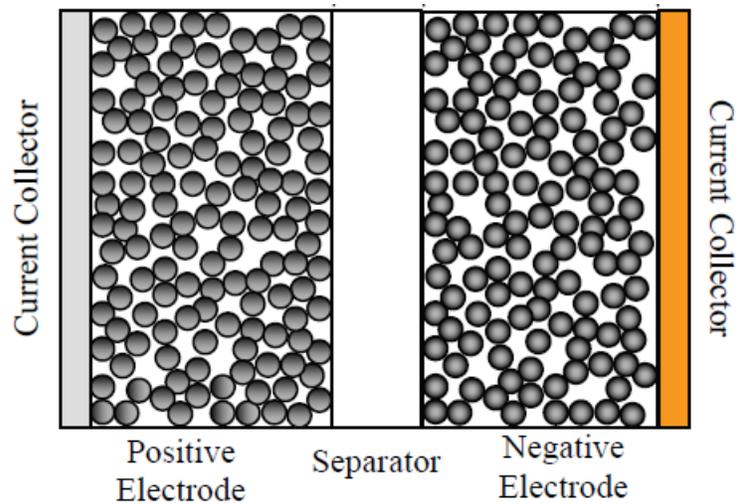


Figura 1.1: Struttura base di una batteria secondaria.

- elettrolita: sostanza interposta tra i due elettrodi che permette la movimentazione di ioni positivi tra anodo e catodo (in fase di scarica) ma che inibisce il più possibile la mobilità degli elettroni nella stessa.

A questi componenti si aggiunge un altro elemento, il separatore. L'elettrolita può essere in due fasi differenti, liquido o solido. Nel primo caso è richiesto la presenza di uno strato di materiale addizionale che consenta il passaggio del liquido e che fornisca al contempo un supporto strutturale alla cella, funzioni assolate dal separatore per l'appunto. Infine, ogni batteria prevede la presenza di un paio di collettori di corrente, piastre che permettono il trasporto di elettroni attraverso esse e la cessione ad un circuito esterno, collegato ad un utilizzatore o ad un generatore. È necessario che i collettori siano costituiti da materiali con elevata conducibilità, ad esempio i metalli.

Per tutti e tre i costituenti della batteria, è stata citata la fase di scarica come esempio della fisica che contraddistingue ogni strato. La citazione di questa fase fa comprendere come esista la possibilità, in alcuni casi, di rovesciare la dinamica della batteria, ossia di prevedere una fase di carica. Questo aspetto porta alla distinzione fondamentale tra i due tipi di dispositivi comunemente riferibili attraverso la dicitura «batteria».

### 1.3 Batterie primarie e secondarie

Le **batterie «primarie»** o più comunemente pile sono dispositivi che non prevedono la possibilità di avere una fase di carica, dunque la trasformazione dei reagenti in prodotti è definitiva. Una volta completata la scarica, non è più

possibile caricare nuovamente il dispositivo. Questi sistemi sono abbastanza economici, necessitano di scarsa manutenzione e permettono di ottenere una moderata scarica. Essi rappresentano un'ampia fetta del mercato delle batterie, hanno ampia diffusione a livello domestico. Tipologie tipiche di pile sono le pile alcaline, le batterie al litio e le batterie ad argento.

Le **batterie «secondarie»** o accumulatori di carica elettrica sono apparecchi elettrochimici che prevedono la possibilità di effettuare una ricarica completa a seguito della completa scarica. Purtroppo nella realtà la carica completa prevede ostacoli quali la degradazione o fenomeni di isteresi, tutti contributi che portano ad una diminuzione globale delle prestazioni delle batterie. Tra i dispositivi di questo genere è possibile citare le batterie piombo-acido, le batterie nickel-cadmio le batterie litio-ione (o agli ioni di litio), oggetto del presente scritto. Le proprietà intrinseche variano a seconda dei materiali considerati per gli elettrodi e l'elettrolita. In entrambi i casi è stato citato il litio: esso è un buon materiale per le applicazioni elettrochimiche per via del suo basso peso e l'elevato potenziale standard, caratteristica che permette il raggiungimento di un'elevata differenza di potenziale.

## 1.4 Convenzione sugli elettrodi

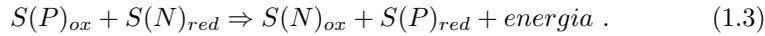
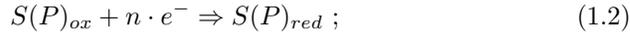
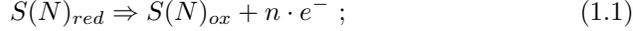
La possibilità di effettuare sia la carica che la scarica negli accumulatori di carica porta con sé un evidente problema di nomenclatura degli elettrodi. Per definizione, anodo e catodo si differenziano in base alla reazione parziale che li contraddistingue, sia essa l'ossidazione o la riduzione. Nella transizione tra le due fasi, gli elettrodi sperimentano una variazione della fisica interna che li porta ad effettuare un'ossidazione laddove poco prima la riduzione aveva luogo e viceversa, dunque ciò che è stato precedentemente definito come anodo diverrà catodo e viceversa. Questa variazione può generare un'ambiguità, superata però da una convenzione creata *ad hoc*. Gli elettrodi si caratterizzano come:

- elettrodo positivo, ossia il catodo durante la fase di scarica, l'estremità della batteria caratterizzata da un potenziale maggiore in fase di scarica;
- elettrodo negativo, ossia l'anodo durante la fase di carica, l'estremità della batteria caratterizzata da un potenziale minore in fase di scarica.

## 1.5 Reazioni chimiche

Durante la scarica della batteria, le sostanze chimiche con elevato contenuto energetico si trasformano in sostanze con minor contenuto energetico attraverso la reazione o le reazioni chimiche caratterizzanti. Come è stato precedentemente spiegato, la reazione chimica può essere suddivisa nelle due semireazioni che prendono luogo negli elettrodi (l'ossidazione e la riduzione), le quali generano un flusso di elettroni in un conduttore metallico esterno alla batteria che rappresenta la corrente prodotta dalla cella. Questo processo rappresenta la conversione

diretta dell'energia chimica in energia elettrica. Al fine di inquadrare al meglio i concetti elencati, si fa riferimento alle generiche semireazioni in assetto di scarica. Si introducono  $S(N)_{red}$  e  $S(P)_{ox}$ , le sostanze che rispettivamente si ossidano all'elettrodo negativo e si riducono all'elettrodo positivo. Le semireazioni e la reazione completa possono essere introdotte come:



La reazione generale è data come somma delle due semireazioni, ma con l'aggiunta del termine energetico dato dallo scambio di  $n$  elettroni nelle reazioni di ossidazione e riduzione. La differenza di energia di legame tra le specie reagenti e le specie prodotte nella reazione (3), i due stati in cui le specie possono essere riscontrate nei due elettrodi, rappresenta l'energia che può essere successivamente convertita in forma elettrica, quindi in corrente elettrica. Questa conversione è accompagnata da perdite di vario genere, quali le perdite per effetto Joule; questa istanza sarà discussa successivamente.

## 1.6 Categorizzazione dei parametri fondamentali

Generalmente i parametri influenti possono essere ascritti in due categorie differenti:

1. Parametri termodinamici legati all'equilibrio. Questi parametri sono usati per descrivere la cella quando l'equilibrio chimico tra le specie è stato raggiunto e non si ha un flusso di elettroni tra gli elettrodi; essi rappresentano il massimo valore ottenibile nello stato di equilibrio.
2. Parametri legati alla cinetica. In contrasto ai precedenti, questi parametri sono oggetto di studio dal momento in cui la reazione ha luogo nella cella e si ha corrente elettrica tra gli elettrodi. Questi parametri sono legati a vari aspetti fisici quali il trasporto di massa. L'importanza di questi parametri si rispecchia anche nelle cadute di potenziale, o overpotential, causate dalla corrente che fluisce nei conduttori elettrici o elettronici. I parametri della cinetica sono parametri di progetto, come le grandezze geometriche, quindi necessitano di una valutazione accurata in mancanza di dati certi.

## 1.7 Termodinamica e parametri associati

[1]I parametri termodinamici non sono legati all'evoluzione della reazione, bensì ai livelli energetici associati agli stati finale ed iniziale dei composti, ossia dei reagenti e dei prodotti. Essi descrivono i limiti massimi delle prestazioni della cella. Con lo sviluppo della reazione l'influenza di questi parametri decresce a vantaggio di quella dei parametri della cinetica.

I parametri termodinamici fondamentali delle reazioni elettrochimiche sono:

1. L'entalpia di reazione  $\Delta H$ , ossia il quantitativo di energia rilasciata o assorbita dalla reazione. Essa è associata alla generazione massima di calore, nell'ipotesi ideale di conversione totale dell'energia chimica.
2. L'energia libera di Gibbs  $\Delta G$ , ossia il massimo quantitativo di energia chimica che può essere realmente convertito in energia elettrica e viceversa.
3. L'entropia di reazione  $\Delta S$ , ossia la perdita o guadagno energetico reversibile, per unità di temperatura, in una reazione elettrochimica.

I primi due parametri hanno unità di misura  $J$ , mentre l'ultimo ha come unità di misura  $\frac{J}{K}$ . Queste grandezze sono legate tra loro dalla seguente relazione:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S ; \quad (1.4)$$

ove la temperatura è espressa in K.

La differenza tra  $\Delta H$  e  $\Delta G$ , ossia il termine  $T \cdot \Delta S$ , rappresenta il generazione di calore cosiddetta «reversibile». Questo calore è scambiato con l'ambiente in condizioni di reversibilità del processo, ossia quando l'equilibrio è stabilito. Ne consegue che questo termine può essere sia positivo che negativo, associato ad una cessione o acquisizione di calore da parte del sistema cella. Il parametro cardine della cella che deriva dai precedenti è il potenziale di equilibrio, espresso in V, descritto dalla formula

$$E_{cell} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} ; \quad (1.5)$$

ove  $n$  rappresenta il numero di elettroni coinvolti nelle semireazioni ed  $F$  è la costante di Faraday, pari a  $96485 \frac{C}{mol}$ . Questa costante è data dal prodotto del numero di Avogadro  $N_A$ , ossia il numero di particelle (quindi anche elettroni) contenuti in una mole, e la carica elementare  $e$ : la costante di Faraday rappresenta la carica di una mole di elettroni. Il prodotto  $n \cdot F$  rappresenta la carica totale associata alle moli di elettroni coinvolti nelle reazioni. Tornando all'energia libera di Gibbs, come tutte le grandezze termodinamiche, anch'essa è influenzata da altre grandezze intensive o estensive. Nel caso del  $\Delta G$ , esso può essere definito a partire dalla temperatura, dalla pressione e dalla concentrazione. Nelle condizioni ambiente, ossia le condizioni standard, il  $\Delta G$  può essere definito per l'appunto «standard». È di interesse riportare questa grandezza

Reazione	Potenziale standard [V] (vs. $Li/Li^+$ )
$6C + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons C_6Li_x$	-2.9
$Li_{1-x}NiO_2 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons LiNiO_2$	0.8
$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons LiCoO_2$	0.9
$Li_{1-x}Mn_2O_4 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons LiMn_2O_4$	1.0
$Li + MnO_2 \rightleftharpoons MnO_2(Li^+)$	3.5
$Li_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	4.7

Tabella 1.1: Lista di alcuni valori del potenziale standard  $E_o$  per alcune reazioni coinvolgenti il Litio, caratteristiche di alcuni tipi di elettrodi comunemente utilizzati nelle batterie Litio-ione.

alle condizioni reali, definite ad una certa temperatura ed ad un determinato valore di «attività». Per fare ciò, si fa riferimento alla formulazione seguente:

$$\Delta G = \Delta G_o + R \cdot T \cdot \left( \sum \ln[(a_i)^{j_i}]_{prod} - \sum \ln[(a_i)^{j_i}]_{reag} \right); \quad (1.6)$$

ove  $a_i$  rappresenta l'attività dell' $i$ -esimo componente (espressa in  $\frac{mol}{m^3}$ );  $j_i$  rappresenta il numero di moli della sostanza  $i$ -esima che prendono parte alla reazione;  $R$  è la costante universale dei gas, espressa nella formulazione  $8.314 \frac{kJ}{K \cdot kmol}$ ;  $\Delta G_o$  è l'energia libera di Gibbs associata alla reazione totale in condizioni standard.

Unendo le equazioni (5) e (6), è possibile ottenere la formulazione dell'equazione di Nernst, che fornisce il valore del potenziale di equilibrio della cella a partire dal valore standard, generalmente tabulato. L'equazione ha forma:

$$E_{cell} = E_o - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod (a_i)^{j_{reag}}}{\prod (a_i)^{j_{prod}}} [V]. \quad (1.7)$$

L'attività chimica è una grandezza adimensionata che viene generalmente usata per approssimare la concentrazione molare di una specie chimica. Come è stato già introdotto, il potenziale standard è una grandezza già tabulata per diverse reazioni.

Tutti i calcoli di natura termodinamica si basano su grandezze di stato, il cui valore si misura sempre in relazione alla cella completa ed alla reazione, quindi come differenza misurata tra gli elettrodi. Questa necessità di può riscontrare sul potenziale elettrico, sempre calcolato come differenza di potenziale tra i due elettrodi. Il valore assoluto, ossia il «potenziale dell'elettrodo» non può essere facilmente valutato: il potenziale non può essere calcolato tra elettrodo ed elettrolita in quanto quest'ultimo non è un conduttore elettronico, bensì ionico, quindi non è interessato da nessuna corrente elettrica. Il potenziale del singolo elettrodo può essere calcolato esclusivamente attraverso la creazione di un riferimento standard, «elettrodo standard». Convenzionalmente il potenziale

pari a zero è assegnato all'elettrodo idrogeno standard («standard hydrogen electrode», SHE) in condizioni predefinite pari a 25°C. Nella pratica, non sempre questo elettrodo è assunto come riferimento. Da batteria a batteria, si prendono in considerazione altri elettrodi, a seconda della convenienza di questi. Nel caso delle batterie Litio-ione, l'elettrodo standard considerato è quello costituito da Litio, quindi in ogni caso il potenziale di ogni elettrodo, sia esso positivo (LNMO) o negativo ( $Li_xC_6$ ), viene misurato rispetto al Litio.

Il parametro derivante dal potenziale di equilibrio della cella, espressa nella (7), è la differenza di potenziale a circuito aperto o OCV («open circuit voltage»), espresso nella forma:

$$OCV = E_{anodo}^0 - E_{catodo}^0 = \Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} = -3 \frac{\sum \mu_{reag} - \sum \mu_{prod}}{n \cdot F}; \quad (1.8)$$

ove  $\mu$  rappresenta il potenziale chimico, che nel caso di condizioni standard, coincide con l'energia libera di Gibbs massica  $g^0$ . Questo parametro è fondamentale per la definizione del potenziale della cella e di tutte le cadute di potenziale associate alla cinetica della reazione o a perdite di vario genere.

## 1.8 Cinetica della reazione, parametri associati e sovratensione

L'OCV rappresenta il voltaggio di equilibrio della cella a circuito aperto, in assenza di flussi di elettroni e ioni. Questa è una grandezza ideale, rappresentante uno stato che differisce dalla realtà fisica nel momento in cui si attiva la batteria. Alla chiusura del circuito si attivano meccanismi fisici quali la conduzione elettrica, la conduzione ionica ed i fenomeni di trasporto di massa, responsabili dell'«intercalazione» e della «deintercalazione» degli ioni  $Li^+$  negli elettrodi. La presenza della corrente, misurata sul conduttore esterno, identifica il processo di trasporto in massa, il quale richiede una certa energia per la sua attivazione e il suo prosieguo. Questa necessità di energia si ripropone in forma di «sovratensione», ossia uno scostamento dal potenziale di equilibrio della cella (OCV). A questa energia richiesta si aggiunge la perdita legata all'effetto Joule, anch'essa traducibile in una determinata caduta di potenziale. Riassumendo, la «sovratensione» (o «overpotential»)  $\eta$  è il discostamento dal potenziale della cella a circuito aperto associato a perdite dovute al trasporto in massa ed all'effetto Joule. Mentre il secondo aspetto è di semplice trattazione, il primo tipo di fenomeno necessita di una digressione circa i vari tipi di dinamiche fisiche presenti. Si possono annoverare tre contributi in generale, ossia:

- caduta di potenziale ohmica associata alla resistenza interna degli elettrodi, dei collettori di corrente e delle interfacce;
- caduta di potenziale di attivazione (activation overpotential) associata al trasferimento di carica;

- caduta di potenziale legata alla concentrazione, alla diffusione ed ai limiti del trasporto di massa.

Di questi contributi, solo i primi due sono rilevati ai fini dell'analisi di una batteria Litio-ione, il terzo contributo è trascurabile.

Com'è ipotizzabile, il termine  $\eta$  assume il significato di differenza tra il potenziale della cella e l'OCV in fase di carica (9) e viceversa in fase di scarica (10):

$$\eta = V_{cell} - OCV ; \quad (1.9)$$

$$\eta = OCV - V_{cell} . \quad (1.10)$$

### 1.8.1 Equazione di Butler-Wolmer - sovratensione di carica

[2]La reazione di trasferimento degli elettroni rappresenta lo step centrale in cui la carica elettrica è effettivamente ceduta da un elettrodo ad un altro. Il flusso di corrente deve essere calibrata in modo tale da permettere agli elettroni di superare la barriera energetica posta nel cammino del trasferimento. Questa energia addizionale è definita come «energia di attivazione» ed è strettamente legata ai ratei di reazione, definiti mediante l'equazione di Arrhenius

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) ; \quad (1.11)$$

ove  $E_A$  rappresenta l'energia di attivazione ( $\frac{J}{mol}$ ). È nota la dipendenza di questo parametri dalla temperatura, dunque essa non sarà discussa in questo studio. Dalla (11) è possibile ampliare il discorso all'intera cella. Se l'equazione in esame permette di definire lo scambio di elettroni tra elettrodi, è giusto ricordare che questo fenomeno avviene in entrambe le direzioni e che dunque l'equazione (11) deve essere riscritta in modo tale da prevedere questo fenomeno. Si giunge pertanto alla formulazione (12):

$$i = i_{o,pos} \left[ \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta\right) \right] - i_{o,neg} \left[ \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta\right) \right] , \quad (1.12)$$

ove  $\eta$  rappresenta la sovratensione come espresso nelle forme (9) e (10) ed  $\alpha$  è definito «fattore di trasferimento» (o «transference factor»), solitamente pari a 0.5. La grandezza  $i_0$  è detta «exchange current density» o «densità di corrente di scambio». Essa rappresenta il quantitativo di carica trasferita in condizioni di perfetto equilibrio, ossia quando la sovratensione è nulla. Questo quantitativo è definito sia per l'elettrodo positivo che per l'elettrodo negativo.

Il fenomeno della sovratensione di carica si manifesta essenzialmente nella prima parte della curva di polarizzazione, ossia laddove la pendenza è maggiore. Successivamente all'attivazione del materiale, un altro fenomeno si manifesta, ossia la generazione di perdite di natura ohmica.

### 1.8.2 Caduta ohmica

Questo tipo di sovratensione si verifica a seguito dell'attivazione della batteria, quindi quando lo scostamento del potenziale dall'OCV è già abbastanza marcato. Questa sovratensione è determinata dalla forma:

$$\eta_{ohm} = (\rho_{ion} \cdot t_{ely}) \cdot i = ASR \cdot i. \quad (1.13)$$

Nella (13),  $\rho_{ion}$  rappresenta la resistività ionica dell'elettrolita,  $t_{ely}$  lo spessore di questo ed il prodotto, ossia  $ASR$ , è detto «area specific resistance».

## 1.9 Grandezze fondamentali associate alle batterie

La prima grandezza fondamentale è la già citata «densità di corrente»  $i$ , data come

$$i(t) = \frac{I(t)}{A_{cell}}, \quad (1.14)$$

ove  $A_{cell}$  è l'area trasversale della cella, espressa in  $m^2$ . Ne consegue che la grandezza è espressa in  $\frac{A}{m^2}$ .

### 1.9.1 Diffusività ionica e conducibilità ionica

[3]La diffusività ionica  $D$  è fondamentale nel determinare alcuni parametri prestazionali delle celle, tra cui le batterie Litio-ione, quali i ratei di carica e scarica, la capacità e la stabilità ciclica. Questa proprietà è presente nella legge di Fick (15) nel ruolo di coefficiente di proporzionalità tra la corrente ionica e il gradiente di concentrazione, ossia

$$j_i = -D \cdot \nabla c_i. \quad (1.15)$$

La sua unità di misura è  $\frac{m^2}{s}$ . Il coefficiente di diffusione è rappresentativo della cinetica del processo e come esso risente dell'influenza di proprietà e grandezze intensive quali la temperatura e la fase della materia in questione. Nel caso degli elettrodi positivo e negativo, l'espressione della diffusività ionica rimanda all'equazione di Arrhenius (Eq. 1.11) nella forma, ossia

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right), \quad (1.16)$$

ove  $D^0$  rappresenta il coefficiente di proporzionalità e  $k_B$  è la costante di Boltzmann.

Per quanto concerne l'elettrolita, esso è spesso in fase liquida, quindi la diffusività ionica del materiale sarà espressa mediante un'altra relazione nella forma

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_o} \quad (1.17)$$

con  $R_o$  rappresentante il raggio della particella sferica di materiale e  $\mu$  la viscosità.

Per ciò che concerne la conducibilità ionica dell'elettrolita, essa è legata al precedente parametro dall'espressione

$$\sigma = \frac{q_i^2 c_i}{k_B T} \cdot D_i . \quad (1.18)$$

Si può notare come in tutte le precedenti espressioni (Equazioni 1.16, 1.17 e 1.18) traspaia la dipendenza diretta dalla temperatura che indiretta attraverso quantitativi quali la variazione di energia libera di Gibbs. La dipendenza dalla temperatura non sarà approfondita in questo studio.

### 1.9.2 Grandezze energetiche

La prima grandezza caratteristica di una cella è la capacità  $Q$ , ossia il quantitativo di carica che una cella è capace di accumulare in fase di carica e cedere durante la fase di scarica. Essa ha una definizione integrale (19) che può ridursi ad un semplice prodotto (20) nel caso di corrente applicata costante.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt ; \quad (1.19)$$

$$Q = I \cdot t . \quad (1.20)$$

È interessante confrontare questo quantitativo con la capacità teorica  $Q_t$ , massima carica elettrica accumulabile o cedibile dalla cella. Esso è un valore teorico difficilmente raggiungibile da una normale cella. La capacità teorica è espressa come

$$Q_t = x \cdot n \cdot F , \quad (1.21)$$

ove  $x$  rappresenta il numero di moli di materiale attivo effettivamente presente nella cella. Sia  $Q$  che  $Q_t$  sono espresse in  $[Ah]$ .

A partire dalla (19), si può definire l'efficienza coulombica come rapporto tra la capacità raggiunta dalla cella nella fase di carica  $Q_{dch}$  e la stessa quantità nella fase di scarica  $Q_{ch}$ , ossia

$$\eta_c = \frac{Q_{dch}}{Q_{ch}} . \quad (1.22)$$

Quando si analizzano le proprietà caratteristiche di un materiale attivo, si è soliti riportare tra i dati fondamentali la capacità teorica specifica, ossia la capacità teorica riferita all'unità di massa ( $[Ah \cdot g^{-1}]$ ) oppure all'unità di volume ( $[Ah \cdot cm^{-3}]$ ). Essa è espressa attraverso l'equazione (23), nella quale la grandezza  $m_i$  rappresenta la massa della specie reagente  $i$ -esima:

$$q_t = \frac{Q_t}{\sum_{i=1}^{N_{reag}} m_i}. \quad (1.23)$$

La capacità reale della batteria si presta al calcolo di due fondamentali grandezze energetiche. La prima grandezza è l'energia accumulata o erogata  $E$  dalla cella, espressa in  $[J]$  o  $[Wh]$ , data dal prodotto

$$E = Q \cdot V. \quad (1.24)$$

Successivamente è possibile calcolare la potenza  $P$  come il prodotto

$$P = V \cdot I = V \cdot \frac{Q}{t}. \quad (1.25)$$

Entrambe le grandezza hanno una definizione integrale, dipendente dagli istanti iniziale e finale del processo di carica e scarica. Nelle Equazioni 1.24 e 1.25 è stato considerato l'ipotesi di corrente applicata costante, la quale semplifica le definizioni.

Similarmente alla capacità della cella, anche le grandezza energia espressa nell'equazione 1.24 può essere trascritta in riferimento all'unità di massa e volume. L'energia specifica e la densità di energia, assieme alla sopraccitata capacità teorica specifica, sono dati nominali utilizzati nel confronto tra celle e materiali attivi. L'energia specifica, espressa in  $[Wh kg^{-1}]$ , è definita nella forma

$$w_m = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{\sum_{i=1}^{N_{reag}} m_i}, \quad (1.26)$$

mentre la densità energetica è espressa nella forma

$$w_V = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{\sum_{i=1}^{N_{reag}} V_i}. \quad (1.27)$$

Il numeratore della (26) e (27) esprimono entrambi il quantitativo di energia accumulabile nella cella durante la fase di carica, mentre i denominatori esprimono rispettivamente la somma delle masse e dei volumi di tutti gli strati componenti la cella.

Similmente, si possono definire la potenza specifica e la densità di potenza, rispettivamente in  $[W kg^{-1}]$  e  $[W m^{-3}]$ , come

$$p_m = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{\sum_{i=1}^{N_{reag}} m_i} \cdot \frac{1}{t}, \quad (1.28)$$

$$p_V = \frac{n \cdot F \cdot \Delta E^0}{\sum_{i=1}^{N_{reag}} V_i} \cdot \frac{1}{t}. \quad (1.29)$$

Dall'equazione (20) è possibile ricavare un dato circa la durata della carica di una cella e la corrente da applicare: definita la carica della cella  $Q$  ed imponendo un tempo di carica  $t$  pari ad un'ora, è possibile ottenere la corrente nominale, nota come  $I_{1C}$ . Da essa è possibile ricavare anche la relativa densità di corrente

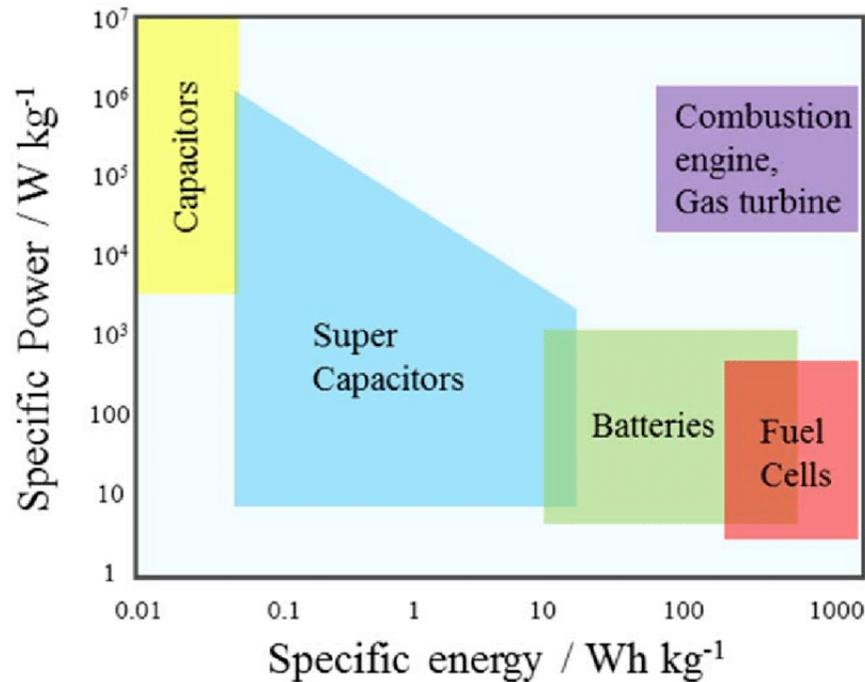


Figura 1.2: Rappresentazione semplificata di un diagramma di Ragone per vari sistemi elettrochimici per la conversione energetica.

$i_{1C}$ . Si definisce la velocità di carica/scarica (o «C-rate») come il rapporto tra la corrente realmente applicata alla cella e la corrente nominale  $I_{1C}$ , ossia

$$C = \frac{I_{app}}{I_{1C}} = \frac{i_{app}}{i_{1C}}. \quad (1.30)$$

La definizione (30) fornisce un'indicazione fondamentale anche sul tempo necessario alla completa carica della cella. Una cella sottoposta ad una corrente caratterizzata da un C-rate pari ad  $\frac{1}{10}$  necessiterà  $10h$  per caricarsi completamente. Il tempo di carica di una cella è inversamente proporzionale al C-rate, ossia il tempo di carica è l'inverso del C-rate.

## 1.10 Diagramma di Ragone

Il diagramma di Ragone è un grafico di comparazione tra vari sistemi elettrochimici di conversione energetica o sistemi di accumulo energetico. Questo grafico presenta sull'asse delle ascisse la densità energetica e sull'asse delle ordinate la densità di potenza o viceversa, entrambi in scale logaritmiche in modo tale comparare i vari sistemi su diversi ordini di grandezza. Il diagramma è stato usato

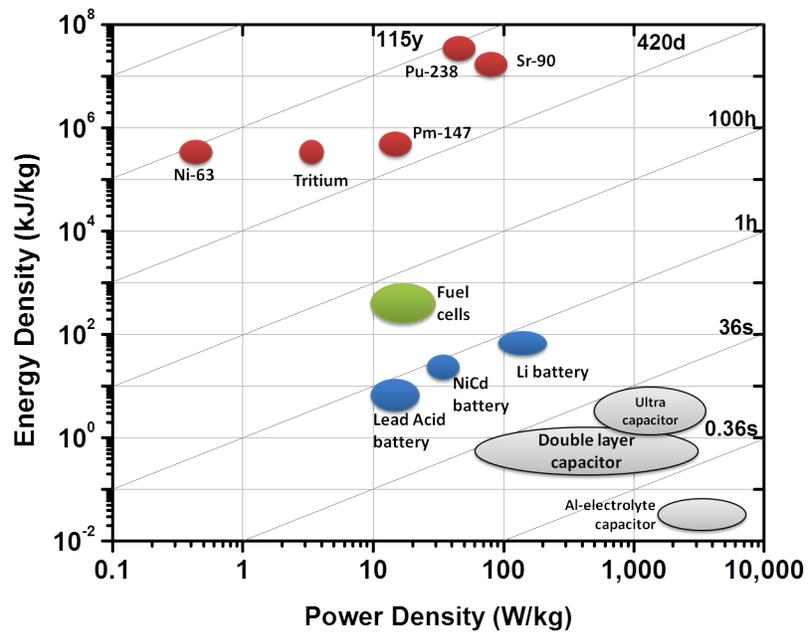


Figura 1.3: Diagramma di comparazione tra varie tipologie di batterie.

inizialmente per il confronto tra batterie, come mostrato in figura (1.3). Dal punto di vista concettuale, la densità di energia fornisce l'indicazione di quanta energia può essere immagazzinata o fornita, mentre la densità di potenza riportata sull'altro asse da l'indicazione della velocità o del rateo di fornitura o immagazzinamento dell'energia. Dalle definizioni (26) e (28), è possibile notare che il rapporto tra le due grandezza rappresentate sugli assi definisce il tempo necessario per la fornitura/immagazzinamento dell'energia. Si possono quindi tracciare delle rette oblique, di coefficiente angolare unitario e parallele, che identificano punti o dispositivi con ugual tempo di fornitura/immagazzinamento, un'informazione aggiuntiva a quelle fornite dal diagramma.[4]

## 1.11 Autoscarica

Il fenomeno dell'autoscarica consiste in una perdita di carica in uno o in entrambi gli elettrodi nel caso ideale di una batteria a circuito aperto. Uno delle possibili ragioni per cui si verifica tale evenienza è una graduale riduzione dello stato di ossidazione nell'elettrodo positivo. Altra possibili cause sono individuabili nelle reazioni secondarie ed il contatto tra sostanze riducenti o ossidanti presenti nell'elettrolita ed il materiale costituente uno degli elettrodi. Si origina un effetto chiamato «shuttle». Ad esempio, prendendo il caso di batterie Nickel/Metallo Idruro (Ni-MH), gli ioni di ferro presenti subiscono una riduzione nell'elettrodo negativo secondo la reazione



Gli ioni  $Fe^{2+}$  migrano verso l'elettrodo opposto, ove sono ossidati nella reazione opposto a quella illustrata precedentemente. La reazione ed il suo inverso si ripetono varie volte, con migrazione di ioni  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  in entrambe le direzioni attraverso l'elettrolita, provocando una graduale scarica di entrambi gli elettrodi.[2]

Tipologia di batteria	Perdita di capacità su base mensile
Batterie <i>Pb</i> -acido	2 ÷ 30%
Batterie <i>Li</i> -ione	5 ÷ 10%
Batterie <i>Ni – Cd</i>	20 ÷ 30%

Tabella 1.2: Perdita di capacità per varie tipologie di batterie secondarie.

## 1.12 Perdita di capacità della batteria

Direttamente collegato al fenomeno di autoscarica, si definisce la perdita di capacità della batteria per le stesse ragioni per cui avviene l'autoscarica. L'ampiezza di questa perdita dipende dal sistema, da come è progettato e dalle condizioni termodinamiche, in primis la temperatura. Le batterie secondarie sono caratterizzate da una maggior autoscarica e perdita di capacità rispetto alle batterie primarie. Questi fenomeni sono correlati con la potenza generata, ossia maggiore è l'output in termini di potenza, maggiori saranno l'autoscarica a circuito aperto e la perdita di capacità.

Gli ordini di grandezza dell'autoscarica nelle batterie secondarie spaziano molto e sono definite su un periodo di funzionamento pari ad un mese. Valori tipici della perdita di capacità sono inclusi nell'intervallo tra il 2% ed il 30% al mese in condizioni di temperatura ambiente. La tabella (1.2) riporta alcuni valori tipici per varie batterie secondarie.

## Capitolo 2

# La batteria agli ioni di Litio: fondamenti

### 2.1 Introduzione ed aspetti generali degli accumulatori Litio-ione

La prima comparsa delle batterie secondarie ricaricabili agli ioni di Litio risale al 1990 e, dal quel momento in poi, la capacità è incrementata sempre di più in risposta a richieste sempre più esigenti circa la potenza e le prestazioni delle batterie.[5] Queste celle possono utilizzare sia elettroliti liquidi che elettroliti con polimeri plastici, assieme ad un ampio catalogo di materiali anodici e catodici che permettono di incrementare le prestazioni. Idealmente questi dispositivi si candidano ad avere il contenuto energetico più alto tra tutte le batterie presenti in commercio ma purtroppo gli svantaggi sono vari, tra cui una limitazione in termini di ciclo di vita (100÷150 cicli) dovuti alla possibile formazione di dendriti (Figura 2.2), formazioni filiformi di metallo che si diramano da un elettrodo e si propagano nell'elettrolita. Esiste l'evenienza che questi entrino in contatto con l'elettrodo opposto, provocando un cortocircuito e danni permanenti alla cella. Queste formazioni sono responsabili anche delle esplosioni e degli incendi di vari dispositivi aventi batterie al Litio installate all'interno. Quest'ultimo aspetto può verificarsi in questa tipologia di cella, ma resta comunque un fenomeno piuttosto raro.

Ciononostante, i vantaggi delle celle agli ioni di Litio sono vari e notevoli, specialmente in relazione ad altri tipi di accumulatori. A titolo di esempio, si possono citare alcuni di questi:[2]

- alto voltaggio: queste celle possono raggiungere potenziali in un range che va da 1.5 V fino a 4 V ed oltre;
- alta energia specifica: normalmente di raggiungono valori pari a  $150 \div 500 \frac{Wh}{kg}$ , variabili a seconda del tipo di cella e dei materiali impiegati;

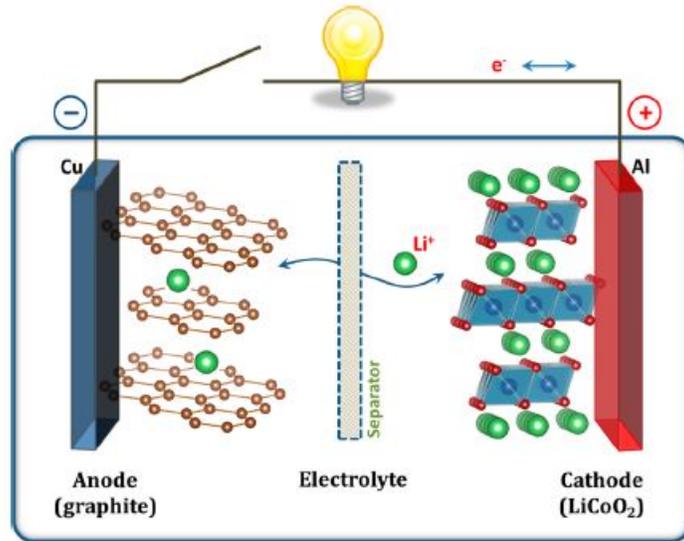


Figura 2.1: Struttura di una batteria agli ioni di Litio

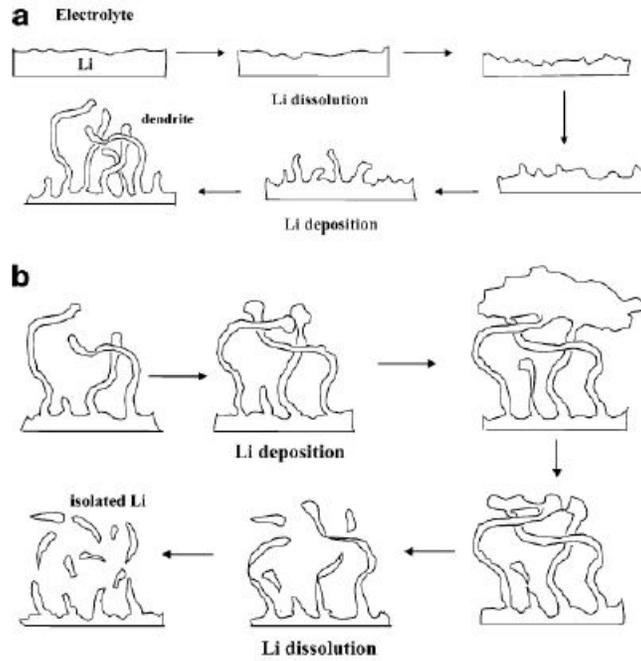


Figura 2.2: Ciclo di formazione delle dendriti. Si nota la formazione di nuclei di Litio isolato.

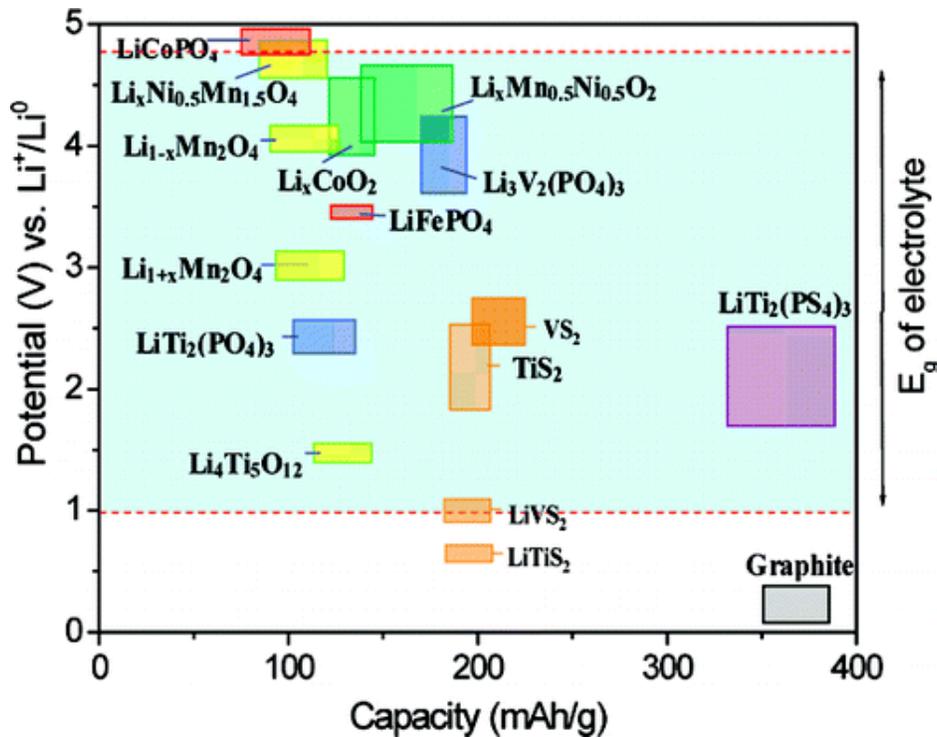


Figura 2.3: Grafico di paragone tra i materiali catodici delle principali batterie secondarie agli ioni di Litio che mette in relazione i potenziali vs.  $Li/Li^+$  e le capacità ottenibili.

- alta densità energetica:  $300 \div 1300 \frac{Wh}{l}$ ;
- stabilità nella fase di scarica: il potenziale durante la fase di scarica raggiunge un buon livello di stabilità e ciò si presta bene all'utilizzo in dispositivi elettronici;
- bassa perdita di capacità, minore rispetto ad altre tipologie di batterie (cfr. Tabella 1.2).

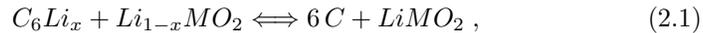
Purtroppo tutte queste caratteristiche sono accompagnate da svantaggi di vario genere, riconducibili alle batterie agli ioni di Litio. Si cita l'elevato costo, il 40% in più rispetto ad una batteria Nichel-Metallo Idruro (Ni-MH) comparabile. Un altro aspetto critico riguarda la sicurezza nell'utilizzo, specie le condizioni termodinamiche e la temperatura di esercizio. La temperatura deve essere controllata attraverso dispositivi interni che rappresentano un costo aggiuntivo per la batteria ed una sfida nella progettazione e funzionamento. Le batterie a ioni di Litio possono andare incontro ad esplosioni o incendi nel caso di surriscaldamento o carico eccessivo. Queste evenienze richiedono speciali dispositivi di

sicurezza quali linguette con valvola di sfiato - per il controllo della pressione interna - ed interruttori termici. Generalmente queste problematiche possono essere ricondotte ai materiali utilizzati nella cella. Nelle classiche batterie Litio-ionie in commercio, gli anodi generalmente più utilizzati sono quelli composti da materiali carboniosi, come la grafite, caratterizzati da potenziali pari a circa 0 V vs.  $Li/Li^+$ . Ne consegue che le proprietà energetiche della cella, quali densità energetica e potenza specifica siano responsabilità del materiale catodico utilizzato (vedasi Figura 2.3). [6] Nella scelta del materiale catodico, i costruttori si sono sempre orientati verso l'impiego di materiali che permettessero alti regimi di corrente ed un allargamento della finestra di stabilità del materiale, al fine di avere un potenziale maggiore (fino ai 5 V) e quindi un output di potenza maggiore. L'innalzamento del potenziale di funzionamento è una caratteristica molto ricercata ma essa presenta lo svantaggio dell'instabilità dell'elettrolita.

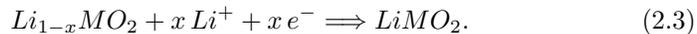
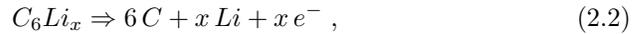
Le celle che operano a regimi di corrente/voltaggio elevato richiedono l'utilizzo di solventi elettrolitici dotati di sufficiente stabilità chimica ed elettrochimica al fine di evitare qualsiasi problema di degradazione. A titolo di esempio, i principali elettroliti utilizzati sono infiammabili ed instabili a potenziali elevati (circa 4.5 V). Si è scelto di sperimentare alcuni liquidi ionici quali solventi ma questi precludono la formazione dell'interfaccia elettrolita solido (o «Solid Electrolyte Interface», «SEI»), strato di deposizione dei composti derivanti dalla reazione tra materiale attivo dell'elettrodo e dell'elettrolita, fondamentale al fine di evitare fenomeni di carbon deposition. Lo strato SEI è fondamentale anche per la stabilità e la ciclabilità della grafite. [7] Un'altra alternativa è rappresentata dagli elettroliti ceramici, ottimi conduttori ionici, che sono ancora in stato di studio preliminare, non ancora commercializzati.

### 2.1.1 Funzionamento degli accumulatori agli ioni di Litio

La reazione totale che prende luogo in un classico accumulatore agli ioni di Litio con anodo in grafite è nella forma:



ove l'elemento M rappresenta un metallo. Come si può vedere nella 2.1, c'è una cessione di ioni Litio tra i due composti attivi costituenti gli elettrodi. La 2.1 è definita per il processo di scarica. Ovviamente la reazione completa può essere scissa nelle reazioni parziali di ossidazione e riduzione, le quali hanno le seguenti forme durante la fase di scarica:



Data la sua presenza nelle reazioni 2.1 e 2.3, si nota come la scelta del metallo M sia di cardinale importanza dal punto di vista termodinamico, in quanto esso concorre a determinare il  $\Delta G$  totale della reazione, quindi anche l' $OCV$  ed altre grandezze associate.

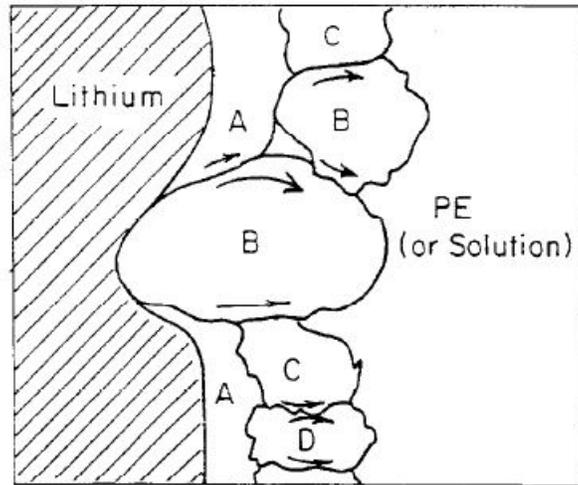


Figura 2.4: Rappresentazione dello strato SEI in prossimità dell'interfaccia tra l'anodo in Grafite e l'elettrolita polimerico (PE). Le lettere indicano varie regioni costituenti il SEI.

Il quantitativo  $x$  indicato nelle 2.1, 2.2 e 2.3 non rappresenta solo un coefficiente stechiometrico, bensì sta ad indicare anche il numero di siti in cui il Litio può essere intercalato nella struttura dell'elettrodo. L'intercalazione è parte del processo di diffusione degli ioni Litio. Gli ioni de-intercalano dalla struttura dell'anodo (ossia abbandonano i siti in cui il Litio era connesso ad uno dei piani della grafite) e si diffondono innanzitutto attraverso l'anodo, poi attraverso l'elettrolita ed infine attraverso il catodo. Parallelamente, gli elettroni, che abbandonano il sito originario assieme agli ioni  $Li^+$ , si propagano attraverso i collettori di corrente (e non gli elettroliti), passano attraverso il conduttore esterno (collegato ad un eventuale utilizzatore) ed infine si ricombinano con gli ioni  $Li^+$  nel catodo. In quest'ultima circostanza, avviene ancora una volta il fenomeno diffusivo dell'intercalazione. Gli elettrodi presentano una struttura porosa che permette di aumentare l'efficienza dell'intercalazione.

In buona sostanza, l'intercalazione prevede tra fasi differenti:

1. Diffusione di ioni  $Li^+$  in soluzione elettrolitica;
2. Scioglimento dei legami elettrolita- $Li^+$  ed iniezione degli ioni nella vacanza presente nel materiale attivo;
3. Diffusione degli ioni  $Li^+$  nella struttura del materiale attivo.

Come tutti i fenomeni diffusivi, anche l'intercalazione è un processo dinamico, il quale coinvolge strati differenti di grafite in istanti differenti. Ciò provocherà un aumento sensibile del percorso medio di elettroni e ioni, con conseguenze sulla polarizzazione e sulle sovratensioni. Inoltre va considerato che questo

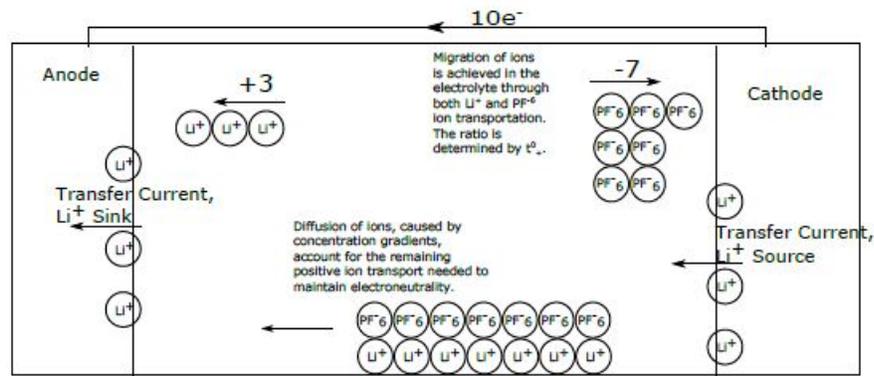


Figura 2.5: Schema semplificato rappresentante la diffusione ed il trasporto degli ioni di Litio attraverso l'elettrolita salino ( $LiPF_6$ ) in fase di carica. Gli ioni  $Li^+$  vengono estratti da un elettrodo e trasportati nell'altro, originando così un gradiente di concentrazione opposto rispetto alla direzione della migrazione.

procedimento è solo idealmente reversibile e non distruttivo: i cicli continui di intercalazione/de-intercalazione possono provocare variazioni nel volume, deformazioni e tensioni negli elettrodi, portando ad una diminuzione complessiva della vita utile della cella.

Tornando sulla questione della polarizzazione, nella batteria hanno luogo diversi fenomeni che hanno un'incidenza sul potenziale, ad esempio si citano:

- attivazione della reazione;
- conduzione e trasporto della carica;
- fenomeni di diffusione (tra cui l'intercalazione del Litio).

Ognuno di questi fenomeni è ascrivibile alla categoria generale dei fenomeni di trasporto. Si può notare un parallelismo tra questi fenomeni ed i vari contributi caratterizzanti la sovratensione. Tuttavia c'è un altro contributo da considerare, ossia il contributo legato alla termodinamica del processo. Com'è stato spiegato nella Sezione 1.7, il fattore determinante nella termodinamica della reazione è la variazione dell'energia libera di Gibbs ( $\Delta G_{reazione}$  o  $\Delta g_{reazione}$ ), la quale è strettamente legata ai parametri più importanti della cella (quali il potenziale a circuito aperto, crf. 1.5). Il processo di intercalazione e la sua dinamica esercitano una discreta influenza su questo parametro nella misura in cui esso tende a ridursi con l'incedere della intercalazione/de-intercalazione degli ioni di Litio nei vari strati di materiale attivo. L'aumento dello «state of discharge» («SOD») fa decrescere lo squilibrio termodinamico tra gli elettrodi, con diminuzione del  $\Delta G_{reazione}$ . Questo aspetto è tipico delle batterie chiuse come gli accumulatori secondari e spiega la dinamica alla base della completa scarica della cella.

## 2.2 Materiali

Le proprietà intrinseche della cella sono legate ai materiali a prescindere da qualsiasi sia la tecnologia impiegata. Si citano la vita utile del dispositivo, come anche la ciclabilità. Allo stato attuale le batterie agli ioni di Litio sono state ampiamente esplorate e studiate. La scelta e lo studio di un determinato materiale dipende molto sulle richieste in termini di potenza e sulla disponibilità di un determinato materiale. A titolo di esempio, un discrimine nella scelta dei materiali è rappresentato dal voltaggio, che si voglia costruire una batteria a basso potenziale per applicazioni elettroniche oppure che si voglia progettare una batteria ad alto voltaggio, come una batteria agli ioni di Litio. Affianco a questo criterio se ne pongono tanti altri, dai requisiti di sicurezza a quelli di affidabilità. Nei prossimi paragrafi l'intento sarà quello di illustrare le tipologie più comuni di materiali utilizzati e la relazione che questi hanno con i già citati criteri di scelta.

### 2.2.1 Materiali attivi per l'elettrodo positivo

Si possono indicare varie tipologie di catodi a cui si associano materiali diversi, ma tutti riconducibili alle stesse proprietà e caratteristiche. Alcune tipologie sono:

- catodi con ossidi di metalli di transizione;
- catodi con composti poli-anionici;
- catodi di conversione («conversion cathodes»).

L'elenco è riduttivo e potrebbe essere maggiormente esteso, ma si sceglie di limitarne l'estensione per non rendere il presente studio troppo dispersivo. Le tre tipologie di catodi definiti sopra fanno parte di un più esteso gruppo detto «catodi di intercalazione».

### Catodi di intercalazione

I catodi di intercalazione sono formati da strutture solide che permettono alle reazioni di intercalazione e de-intercalazione degli ioni Litio un alto grado di reversibilità. Generalmente essi hanno una capacità specifica di  $100 \div 200 \frac{mAh}{g}$  e un potenziale massimo raggiungibile attorno ai 3-5 V verso  $Li/Li^+$ . Essi presentano varie strutture cristalline:

- struttura stratificata;
- struttura a spinello (cristallo ottaedrico);
- struttura ad olivina;
- struttura a tavorite.

Cathode material	Average voltage	Gravimetric capacity	Gravimetric energy
LiCoO <sub>2</sub>	3.7 V	140 mAh g <sup>-1</sup>	0.518 kWh kg <sup>-1</sup>
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.0 V	110 mAh g <sup>-1</sup>	0.440 kWh kg <sup>-1</sup>
LiNiO <sub>2</sub>	3.5 V	180 mAh g <sup>-1</sup>	0.630 kWh kg <sup>-1</sup>
LiFePO <sub>4</sub>	3.3 V	150 mAh g <sup>-1</sup>	0.495 kWh kg <sup>-1</sup>
Li <sub>2</sub> FePO <sub>4</sub> F	3.6 V	115 mAh g <sup>-1</sup>	0.414 kWh kg <sup>-1</sup>
LiCo <sub>1/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	3.6 V	160 mAh g <sup>-1</sup>	0.576 kWh kg <sup>-1</sup>
Li(Li <sub>x</sub> Co <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> Mn <sub>z</sub> )O <sub>2</sub>	4.2 V	220 mAh g <sup>-1</sup>	0.920 kWh kg <sup>-1</sup>
LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	4.7 V	146 mAh g <sup>-1</sup>	0.686 kWh kg <sup>-1</sup>

Figura 2.6: Tabella riportante le principali proprietà di vari materiali attivi per catodi.

La struttura stratificata è la prima forma studiata nel campo dei materiali catodici. Si possono citare molecole di metalli calcogeni (appartenenti al gruppo 16) quali il  $TiS_3$  ed il  $NbSe_3$ . Il primo materiale presenta solo una parziale reversibilità della reazione di intercalazione per via delle modifiche irreversibili della sua struttura interna a seguito della litiazione, a differenza del secondo. Il più studiato tra questi materiali è il solfuro di titanio e litio  $LiTiS_2$  (o «LTS»), caratterizzato da una energia specifica abbastanza elevata ed una ciclabilità notevole (supera anche i 1000 cicli).

### Catodi con ossidi di metalli di transizione

In questa categoria si ritrova l'ossido di Litio e Cobalto  $LiCoO_2$ , il materiale più usato in commercio per le batterie in questo momento. Il Cobalto ed il Litio sono legati all'interno di una struttura ottaedrica con simmetria esagonale, presenti a strati alterni, quindi a struttura stratificata.

La fortuna di questo materiale è legata alla capacità specifica teorica di circa  $140 - 270 \frac{mAh}{g}$ , alla alta capacità specifica volumetrica di  $1350 \frac{mAh}{cm^3}$ , alla ricorrenza limitata del fenomeno di autoscarica, all'alto potenziale raggiungibile (circa 4 V verso l'elettrodo di riferimento  $Li/Li^+$ ) e le buone prestazioni in termini di ciclaggio. Le limitazioni maggiori all'uso di questo materiale sono il costo del Cobalto in sé, l'instabilità termica, l'ampia perdita di capacità. L'instabilità termica si presenta nella forma di reazione di runaway termico, un processo a retroazione positiva in cui un aumento di temperatura genera un ulteriore aumento della stessa, sfociando nella possibilità di avere fiamme o, eventualmente, esplosioni termiche. Nel caso del  $LiCoO_2$  la reazione di runaway termico si verifica a temperature superiori ai 200°C.

Questo materiale, come altri, può essere modificato in parte al fine di migliorare le sue proprietà. Tra i processi più usati si citano

- il drogaggio;
- il rivestimento superficiale delle particelle;

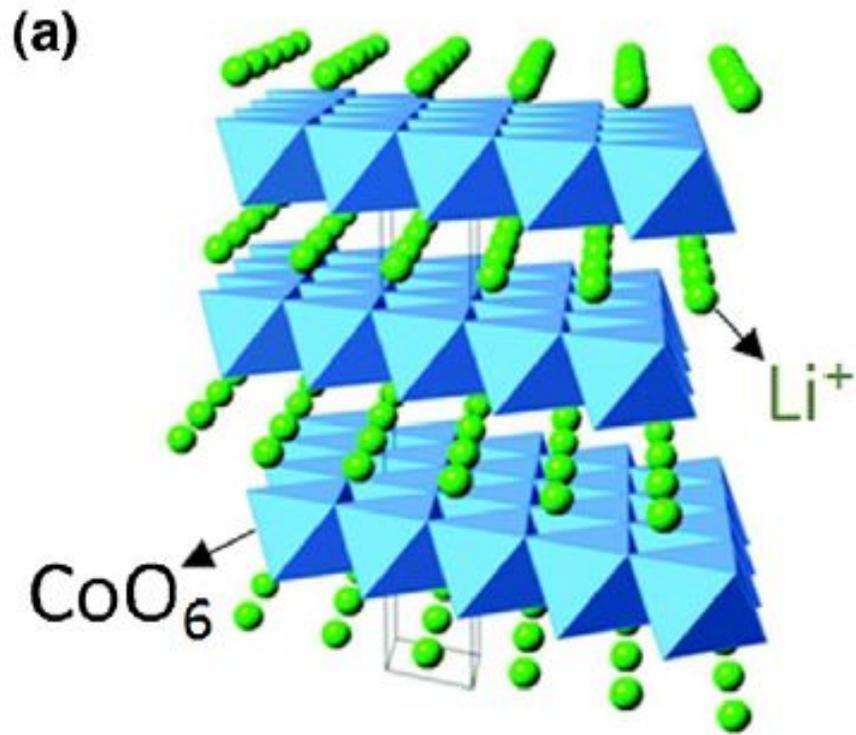


Figura 2.7: Struttura stratificata dell'ossido di Litio e Cobalto.

- il restringimento delle dimensioni delle particelle;
- la variazione della struttura cristallina.

I maggiori benefici si misurano soprattutto in termini di conduttività ionica ed elettrica. Il drogaggio modifica i parametri cristallini, favorendo o meno il trasporto degli ioni di Litio. Il drogaggio è efficace per la conduttività ma non ha molta influenza sulla diffusività.

D'altro canto, la tecnica del rivestimento superficiale ha dimostrato una certa influenza sulla diffusività degli ioni. Nel caso dell'ossido di Litio e Cobalto, rivestendo questo con un materiale non conduttivo quale  $LiFePO_4$ , non ha portato a grandi incrementi della diffusività, bensì ha portato ad un aumento della vita utile, poiché il rivestimento previene la dissociazione del Cobalto dal materiale attivo.[3] Sono stati testati altri possibili rivestimenti ( $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ) che hanno permesso di incrementare la stabilità e le prestazioni, grazie ad una netta diminuzione del tasso di interazione dell'ossido con l'elettrolita. Un materiale con proprietà molto simili alle precedenti è l'ossido di Nichel e Litio  $LiNiO_2$  (o «LNO»), molto simile al materiale precedente ma ancor più instabile dal punto di vista termico. Dallo studio di questi due materiali si è pervenuto alla sintesi di un nuovo materiale,  $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ , un ossido noto anche con la sigle «NCA», ampiamente usato anche in brevetti per via della sua capacità specifica elevata. Purtroppo esso presenta dei difetti quali la marcata perdita di capacità a temperature relativamente alte (40-70°C).

Un altro materiale largamente studiato è l'ossido di Litio e Manganese  $LiMnO_2$  (o «LMO»). Il Manganese è un metallo di transizione molto più economico di altri e con un basso livello di tossicità, specie se comparato al ben più tossico Cobalto. Nel corso della sperimentazione, l' LMO ha mostrato una bassa ciclabilità ed una tendenza alla cessione di ioni Manganese che porta alla trasformazione della sua struttura cristallina. Gli ioni Manganese  $Mn^{3+}$  reagiscono, riducendosi o ossidandosi nelle forme  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{4+}$ , i quali possono entrare in soluzione con l'elettrolita ed all'occorrenza destabilizzare lo strato doppio (SEI) dell'anodo. Sono stati testati vari rivestimenti per questo materiale ma ciò non è bastato a limitare la diffusione di ioni Manganese, caratteristica che ha limitato molto la commerciabilità dell' LMO.

Un'alternativa al  $LiCoO_2$  è il materiale NMO ( $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ ) : esso ha una densità energetica comparabile con il primo ossido ma l'insieme dei vari cationi presenti può portare ad una diminuzione della diffusività del Litio ed una scarsa capacità di sopportazione ad alti C-rate. Come alternativa a ciò si è aggiunto dell'ulteriore Cobalto alla struttura, portando alla sintesi del materiale NMC ( $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ ), con alta capacità specifica e potenziale raggiungibile. Tra le varianti di questo composto si citano le molecole  $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ , le cui proprietà sono note (cfr. Figura 2.8).

La molecola  $LiMn_2O_4$  (o «LMO») ha struttura tipo-spinello e tetraedrica. Gli ioni Litio diffondono attraverso le vacanze nella struttura tetraedrica e i siti interstiziali di forma ottaedrica. Questa molecola presenta lo svantaggio di un'insufficiente ciclabilità per via di reazioni non desiderate con l'elettrolita ad alti C-rate. L'uso di nanoparticelle, uno dei metodi usati per l'incremento della

Crystal structure	Compound	Specific capacity (mAh g <sup>-1</sup> ) (theoretical/experimental/typical in commercial cells)	Volumetric capacity (mAh cm <sup>-3</sup> ) (theoretical/ typical in commercial cells)	Average voltage (V) [34]
Layered	LiTi <sub>2</sub>	225/210 [35]	697	1.9
	LiCoO <sub>2</sub>	274/148 [36]/145	1363/550	3.8
	LiNiO <sub>2</sub>	275/150 [37]	1280	3.8
	LiMnO <sub>2</sub>	285/140 [38]	1148	3.3
	LiNi <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	280/160 [32]/170	1333/600	3.7
	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	279/199 [33]/200	1284/700	3.7
	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	458/180 [39]	1708	3.8
Spinel	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	148/120 [40]	596	4.1
	LiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	142/84 [41]	704	4.0
Olivine	LiFePO <sub>4</sub>	170/165 [42]	589	3.4
	LiMnPO <sub>4</sub>	171/168 [43]	567	3.8
	LiCoPO <sub>4</sub>	167/125 [44]	510	4.2
Tavorite	LiFeSO <sub>3</sub> F	151/120 [30]	487	3.7
	LiVPO <sub>3</sub> F	156/129 [45]	484	4.2

Figura 2.8: Tabella di confronto tra i più importanti materiali catodici riportante la struttura cristallina, la capacità specifica, la capacità specifica volumetrica e il voltaggio medio.

conduttività, ha incrementato le prestazioni per via delle distanza di diffusione ridotte per lo ione  $Li^+$ . [8, 9]

## Elettrodi positivi con composti poli-anionici

La classe dei composti poli-anionici annovera molecole della forma  $(XO_4)^{3-}$ , con  $X$  rappresentante uno dei metalli quali Silicio, Fosforo, Zolfo, Arsenico, Molibdeno o Tungsteno. Questi composti occupano determinate posizioni nel reticolo cristallino che permettono un incremento nel potenziale di ossido-riduzione e della stabilità di struttura. Essi però presentano alcuni svantaggi di notevole importanza, primo dei quali la limitata conduttività elettronica che richiede trattamenti aggiuntivi.

Un composto comune è l'ossido  $LiFePO_4$ , detto «LFP», molecola di struttura ad olivina, noto per la stabilità termica e l'elevata potenza ottenibile. Sfortunatamente questo materiale lavora a potenziali troppo bassi, con conduttività elettrica e ionica troppo basse. Sono stati studiati varie migliorie, quali la riduzione del materiale a nano-particelle assieme ad un rivestimento carbonioso ed un drogaggio cationico. Si sono registrati miglioramenti sulle performance a vari C-rate. Si ottengono buone performance anche senza rivestimento carbonioso, ma solo se in presenza di una miniaturizzazione uniforme delle particelle, usate assieme a nano-particelle carboniose conduttive all'interno del catodo. Il problema della conduttività ionica è stato affrontato in tempi recenti e ricerche hanno definito l'utilizzo di determinati additivi capaci di migliorare questa proprietà. Uno di questi additivi è la molecola  $Fe_2P$ , aggiunta deliberatamente nel reticolo del materiale attivo. Questa aggiunta richiede però particolare attenzione per ciò che concerne le quantità: un quantitativo limitato di  $Fe_2P$  permette di migliorare la conduttività, ma troppo fosfato di ferro rappresenta un pericolo per la diffusione degli ioni di Litio attraverso il materiale attivo. [10]

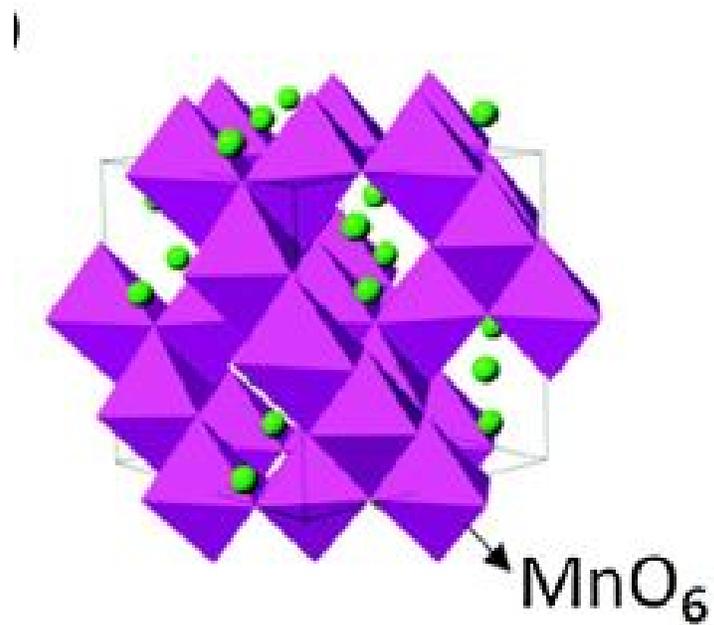


Figura 2.9: Struttura a spinello dell'ossido di Litio e Manganese LMO.

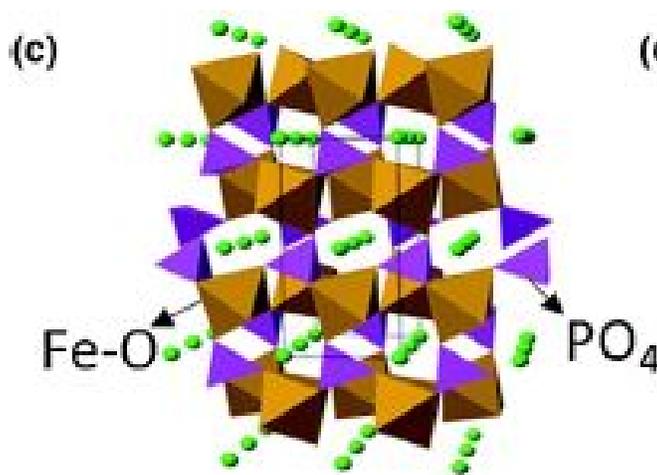


Figura 2.10: Struttura tipo-olivina della molecola di  $LiFePO_4$ .

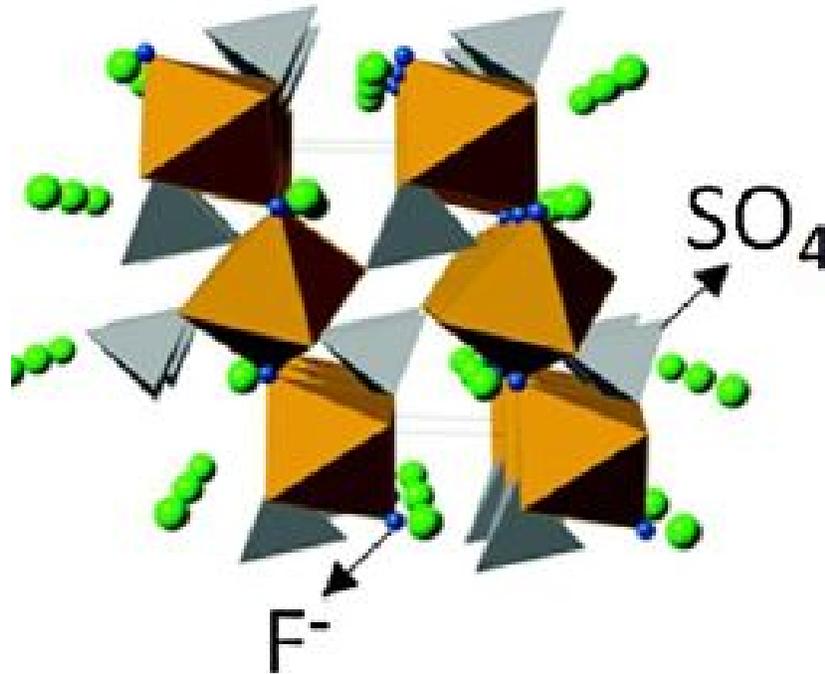


Figura 2.11: Struttura tipo-tavorite del LFSF o  $LiFeSO_4F$ .

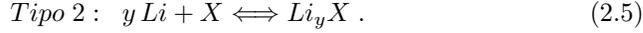
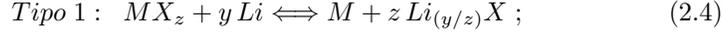
Si cita una valida alternativa al precedente materiale, la molecola  $LiFeSO_4F$ , («LFSF»). Il composto ha suscitato un certo interesse per l'alto voltaggio raggiunto dalla cella e l'elevata capacità specifica (circa  $151 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ). La conduttività ionica del LFSF non necessita di particolari trattamenti e la larga disponibilità dei suoi componenti ne rende un materiale abbastanza economico. A livello di reticolo, LFSF si presenta con una struttura a tavorite.

Si citano alcune famiglie di materiali catodici con struttura a tavorite, le quali hanno dato prova di buone performance: la famiglia dei fluorosolfati e dei fluorofosfati. Le molecole  $Fe(SO_4)F$  e  $V(PO_4)F$  hanno mostrato stabilità di carica e scarica ad alti C-rate e basse energie di attivazione. Il maggiore svantaggio di questi materiali sta nei problemi di tossicità e di compatibilità ambientale.

### Catodi di conversione

Questo tipo di catodi sono caratterizzati da reazioni di ossidoriduzione allo stato solido che comportano una variazione nella struttura cristallina del materiale,

con combinazione o dissoluzione di legami chimici. Questi materiali sono definiti da reazioni reversibili di due tipologie:



Nella prima tipologia sono racchiusi vari alogenuri metallici con metalli dotati di elevato numero di ossidazione, capaci di assicurare una buona capacità teorica. Un esempio è il composto  $FeF_2$ , dal quale gli ioni Fluoro si distaccano grazie alla loro elevata mobilità. In seguito, durante la litiazione, questi si legano al Litio, dando  $LiF$ . Il ferro in eccesso forma nano-particelle che si propagano attraverso le appena formate particelle di  $LiF$ .

Per la seconda tipologia si citano metalli quali lo Zolfo, il Selenio, il Tellurio e lo Iodio. Il più studiato di questi è sicuramente lo Zolfo, che assicura una capacità specifica elevata ( $1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  circa) ed il suo uso è favorito dal basso costo e dall'ampia disponibilità del materiale. Si cita anche il particolare caso dell'ossigeno nelle batterie Litio-Aria, ma il caso è particolare in quanto si parla di gas.

La lista dei metalli è ampia e variegata, come è possibile vedere nello specchio riassuntivo mostrato in Figura 2.12.

### 2.2.1.1 Approfondimento sul LNMO

[7, 11] Tra tutti i materiali illustrati nelle varie tipologie, il materiale LNMO  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  merita una trattazione a parte, sia perché è il materiale utilizzato nelle prove sperimentali che saranno illustrate nel prossimo capitolo, sia per le interessanti e promettenti caratteristiche che ne fanno materia di svariati studi.

La molecola si presenta in forma di spinello, con alto potenziale raggiungibile ( $\sim 4.7V$  verso  $Li/Li^+$ ) ed una capacità teorica raggiungibile pari a  $148 \div 160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . L'LNMO permette un buon ciclaggio attorno ai 3 V.

L'alto voltaggio è una caratteristica molto richiesta poiché esso permette di installare un numero inferiore di batterie in serie rispetto ad altri materiali, a parità di potenza richiesta. Questo aspetto di presta bene in relazione alla progettazione di veicoli elettrici (EV) o parzialmente ibridi (PHEV) ed alle richieste di potenza che questi pongono. Con maggior potenziale assicurato si può pensare di diminuire sensibilmente il numero di celle o moduli da installare, fattore determinante nella progettazione dei veicoli. A ciò si aggiunge anche il basso costo della materia prima, la sua convenienza e disponibilità. Infine si cita la compatibilità ambientale del materiale e l'intervallo accettabile di temperature in cui esso lavora ( $0 \div 55^\circ\text{C}$ ).

Ciononostante, questo tipo di materiale presenta degli svantaggi che precludono il vasto impiego a livello commerciale. Le problematiche principali sono di natura elettrochimica: instabilità, reazioni interfacciali con componenti della

Materials	Electronic conductivity ( $S m^{-1}$ )	Theoretical potential (V)
FeF <sub>2</sub>	Insulator [132]	2.66
FeF <sub>3</sub>	Insulator [126]	2.74
CoF <sub>2</sub>	Poor [126]	2.85
CuF <sub>2</sub>	Insulator [117,126,127]	3.55
NiF <sub>2</sub>	Poor [126]	2.96
BiF <sub>3</sub>	Poor [126]	3.18
FeCl <sub>3</sub>	Poor	2.83
FeCl <sub>2</sub>	Poor	2.41
CoCl <sub>2</sub>	Poor	2.59
NiCl <sub>2</sub>	Poor	2.64
CuCl <sub>2</sub>	Poor	3.07
AgCl	Poor	2.85
LiCl	Poor	-
S	Insulator $5 \times 10^{-30}$ [140]	2.38
Li <sub>2</sub> S	Insulator [142,143]	2.38
Se	Semiconductor $10^{-5}$ [148]	2.28
Li <sub>2</sub> Se	Poor	2.28
Te	Semiconductor $2 \times 10^2$ [153]	1.96
I	Poor	3.01
LiI	Poor	3.01

Figura 2.12: Prospetto comparativo tra metalli usati nei catodi di conversione, confrontati a partire dalla conduttività elettronica e dal potenziale massimo raggiungibile.

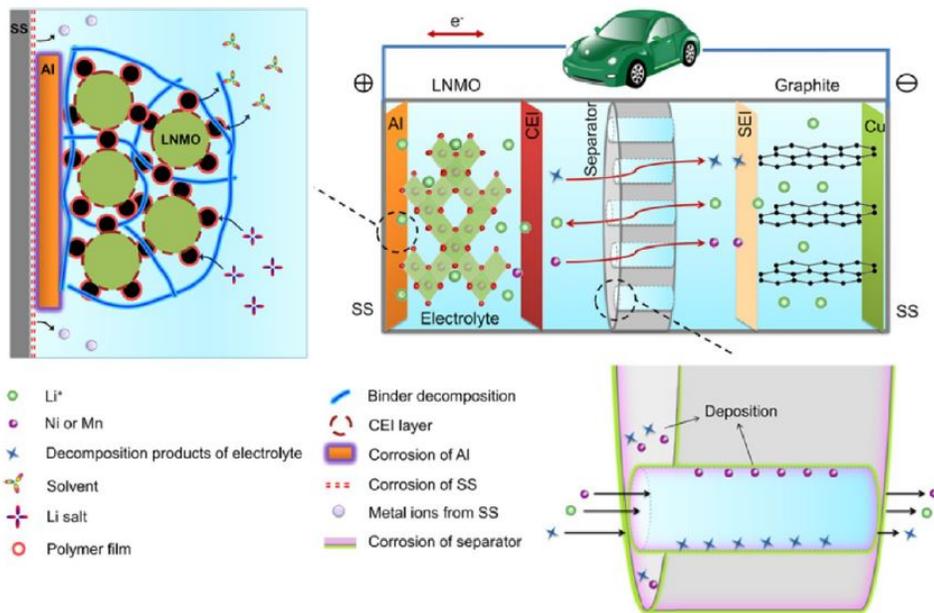


Figura 2.13: Rappresentazione grafica delle reazioni interfacciali, della struttura interna e dettaglio del separatore in una batteria LNMO ( $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ) / Grafite. [6]

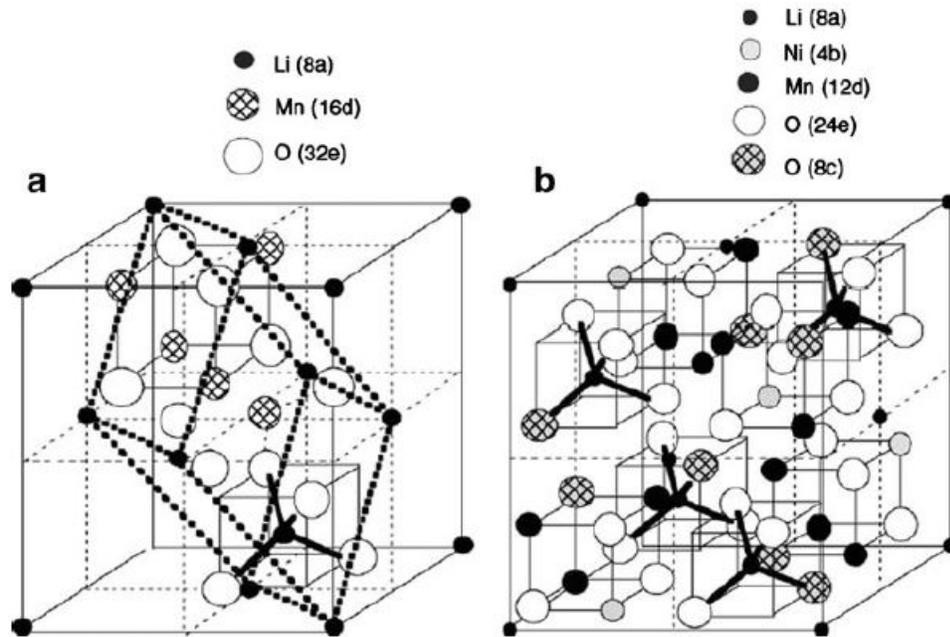


Figura 2.14: Strutture reticolari del LNMO: a) spinello a facce centrate ( $Fd\bar{3}m$ ); b) cubica semplice ( $P4_332$ ).

batteria, perdita irreversibile di capacità, decomposizione dell'elettrolita e reazioni di degradazione ad alto voltaggio. A questi aspetti si aggiunge anche i problemi di sicurezza, presenti a temperature al di sopra del range precedentemente indicato.

A livello strutturale, questa molecola si presenta in due forme differenziate: una semplice struttura cubica denominata  $P4_332$  ed una a spinello a facce centrate denominata  $Fd\bar{3}m$ . La struttura influisce su varie proprietà ma anche sulle tecniche utilizzate per la fabbricazione (sintesi) e le eventuali tecniche di drogaggio e rivestimento superficiale.

Le reazioni di decomposizione riguardano tutti e tre i componenti della batteria e sono intrinsecamente legati alla natura chimica dell'LNMO. La stabilità termodinamica della cella è assicurata se il potenziale dell'elettrodo si trova all'interno della finestra di stabilità dell'elettrolita (cfr. Sezione 2.2.3.1). Nel caso del LNMO, ciò non avviene e questo porta ad una reazione di ossidazione dell'elettrolita (nel caso in cui si usi l'elettrolita con carbonati liquidi). Questa ossidazione produce uno strato di deposizione di prodotti organici ed inorganici detto «Cathode-Electrolyte Interface» o «CEI». Questo strato è responsabile della perdita di capacità sul lungo termine e sulla vita utile della cella. L'ossidazione dell'elettrolita ha effetti anche sull'anodo, con la formazione di depositi

di metalli di transizione sulla superficie dell'anodo Litio/Grafite, dinamica che incrementa ulteriormente la perdita di capacità e la perdita di ioni Litio attivi nell'anodo. In aggiunta a questa deposizione, conseguenza dell'interazione catodo-elettrolita che si riflette sull'anodo, si aggiunge anche la possibile migrazione di ioni dal catodo all'anodo attraverso l'elettrolita. Gli ioni in questione sono  $Mn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , i quali, avendo entrambi un potenziale di ossidoriduzione maggiore di quello del Litio, si depositano nel materiale anodico e nello strato capacitivo di esso, provocando un'ulteriore caduta nel numero di siti liberi per il Litio e, quindi, una sostanziale perdita di capacità. Il problema della migrazione di ioni è stato affrontato considerando diverse strategie: rivestimento superficiale, drogaggio, modifiche alla morfologia ed alla composizione dell'elettrolita, additivi.[6]

### 2.2.2 Materiali attivi per l'elettrodo negativo

[8, 9]Il materiale maggiormente usato e testato ad oggi per la costruzione degli anodi è senza dubbio la Grafite. Le ricerche su questo materiale stanno portando a nuovi raggiungimenti in termini di capacità tali da rendere questo materiale ancora più competitivo ed appetibile. La capacità specifica teorica di questo materiale parte dai  $350 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , fino a giungere in alcuni casi anche ai  $450 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .

L'intercalazione del Litio avviene tra i piani costituenti il reticolo. Questi piani sono legati l'uno agli altri mediante deboli legami fisici di Van Der Waals. Questa disposizione, mostrata in Figura 2.15, determina molte delle proprietà del materiale:

- stabilità meccanica dei piani;
- buona conduttività elettrica;
- ottimo trasporto degli ioni  $Li^+$ .

A queste proprietà fisico-chimiche, legate alla natura del materiale, se ne aggiungono altre di varia natura, quali:

- basso potenziale richiesto per la delitiazione;
- ottima diffusività del Litio;
- basso rateo di variazione del volume durante i processi di litiazione e delitiazione;
- costo contenuto;
- materiale largamente disponibile.

Lo svantaggio maggiore di questo materiale è l'accoppiamento e l'interazione con determinati tipi di elettroliti, in special modo con quelli basati sul carbonato di propilene (PC), largamente usato. Le molecole di PC tendono ad intercalare

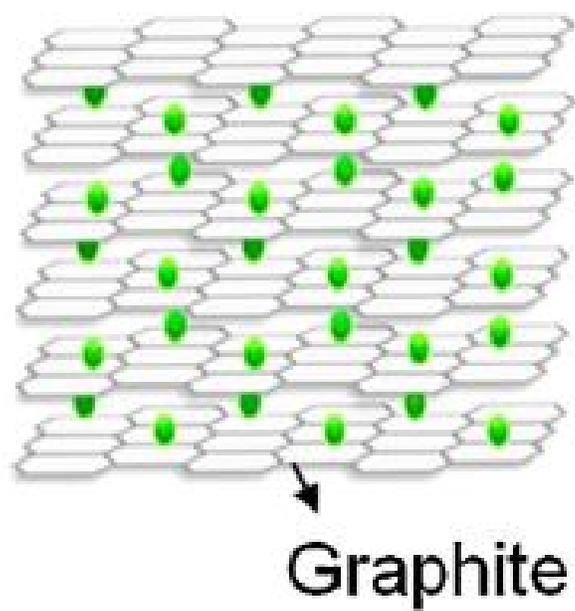


Figura 2.15: Struttura della grafite con ioni di Litio intercalati tra i piani reticolari.

Materiale anodico	Potenziale di litiazione [V]	Variazione di volume [%]
Grafite	0.07 ÷ 0.19 V	10%
LTO	1.55 V	0.2%
Silicio	0.05 ÷ 0.21 V	270%
Stagno	0.4 ÷ 0.69 V	255%

Tabella 2.1: Tabella di confronto tra i principali materiali anodici riportante il potenziale di litiazione e la massima variazione di volume sperimentata.

nei piani assieme agli ioni  $Li^+$ , causando l'essfoliazione della grafite e perdita di capacità. Questa evenienza non preclude la formazione dello strato capacitivo SEI sull'anodo ma, dato le forti tensioni che i piani subiscono per via dell'intercalazione, l'inserzione di molecole di PC potrebbe danneggiare il SEI e ridurre ulteriormente la vita utile della batteria. Tutte queste problematiche non hanno tuttavia precluso la diffusione della grafite come materiale. Si sono cercate varie alternative ad esse, ma nessuna è prevalsa. A titolo di esempio si possono elencare alcune di esse:

- nitrati di Litio e metalli di transizione ( $Li_{3-x}Co_xN$ ), dotati di ampia stabilità, buona capacità ( $600 mAh \cdot g^{-1}$ ) ma con limiti alle prestazioni e sensibilità all'umidità che ne preclude la commercializzazione;
- leghe metalliche di Litio con vari elementi (Bismuto, Piombo, Stagno, Cadmio), ottima capacità specifica gravimetrica ma soffrono di elevate variazioni in termini di volume (fino al 200%) che provocano la disintegrazione della cella;
- anodi compositi come gli ossidi compositi di Stagno (ATCO) con capacità doppia rispetto alla grafite ma bassa ciclabilità e notevole perdita irreversibile di capacità sul medio termine.

Queste sono alcune delle alternative di minor utilizzo. In realtà esiste un materiale capace di competere con la grafite. Si parla dell'ossido di Litio e Titanio («LTO»,  $Li_4Ti_5O_{12}$ ).[8]

Questo materiale gode di una buona stabilità termica, di una buona capacità volumetrica ( $600 mAh \cdot cm^{-3}$ ), di una lunga vita utile. Inoltre esso presenta un potenziale di equilibrio abbastanza elevato (1.5 V rispetto al riferimento  $Li/Li^+$ ) tale da permettere al materiale di lavorare nella finestra di stabilità (di circa 1 V) dell'elettrolita, così da evitare la formazione dello strato capacitivo SEI, il quale rallenta la diffusione e l'inserzione degli ioni Litio. Nei casi in cui si formasse il SEI, nonostante lo svantaggio che esso comporta, la sua stabilità verrebbe assicurata dalla mancanza di variazione nel volume (massimo 0.2%, molto meno rispetto al 10% della grafite, cfr. Tabella 2.1).

Il materiale LTO è anche molto sicuro, non forma dendriti di Litio che potrebbero provocare un contatto tra elettrodi attraverso l'elettrolita. Purtroppo possono avvenire reazioni non richieste, specie con elettroliti organici. Queste reazioni di decomposizione possono affliggere l'anodo portando alla formazione

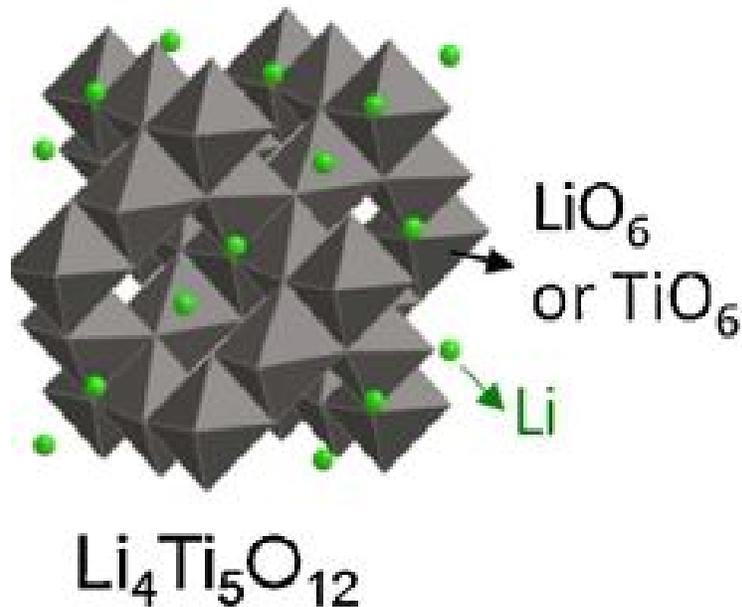


Figura 2.16: Rappresentazione della struttura a spinelli dell'ossido di Titanio LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ).

del SEI ad alta temperatura, ma ciò può essere evitato attraverso l'uso di un rivestimento carbonioso.

### 2.2.2.1 Solid-Electrolyte Interface (SEI)

[13] Tutte le possibili applicazioni di determinati materiali richiedono sempre una stima della vita utile, in termini di numero di cicli totali, ottenibile mediante diversi modelli. La perdita di capacità gioca un ruolo fondamentale nella stima della vita utile. Questa grandezza è legata a lenti processi elettrochimici, quali la formazione dell'interfaccia solido-elettrolita (o «SEI»). Il SEI è il principale responsabile della perdita di capacità nelle batterie agli ioni di Litio, dovuta particolarmente all'intercalazione degli ioni  $\text{Li}^+$  all'interno dello strato capacitivo. Ai primi stadi di funzionamento, il SEI protegge l'elettrodo da eventuali reazioni di decomposizione provocate da molecole di elettrolita ma, nondimeno, esso permette il trasporto di ioni  $\text{Li}^+$  da e verso l'elettrodo.

Il SEI si forma attraverso reazioni irreversibili di decomposizione dell'elettrolita provocate dall'applicazione di una corrente esterna, ossia una corrente «faradica». La corrente faradica è legata alle reazioni elettrochimiche di ossidoriduzione dell'elettrodo. Questa corrente è definita «faradica» poiché essa è definibile mediante la legge di Faraday:

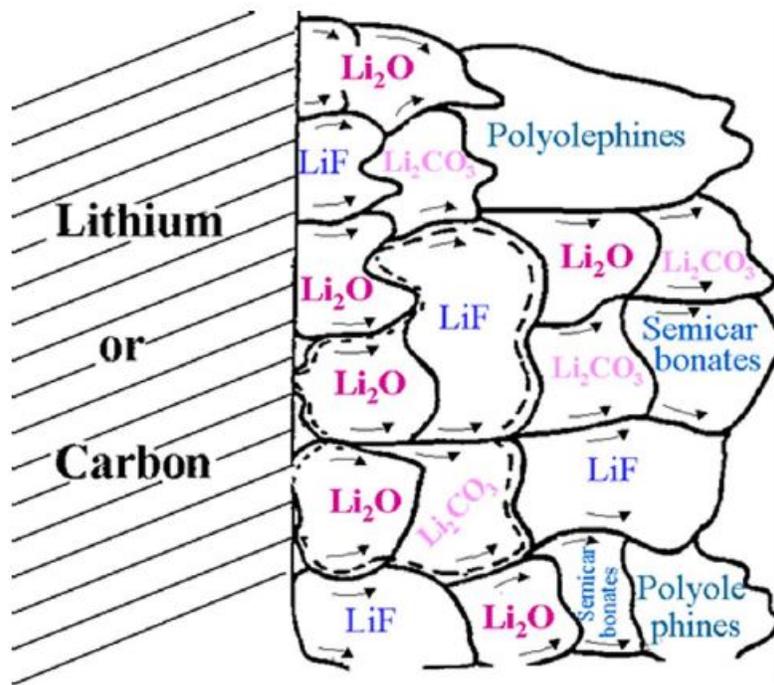


Figura 2.17: Schematizzazione dell'interfaccia solido-elettrolita SEI con varie fasi al suo interno.[12]

$$I_{Faraday} = nFAv, \quad (2.6)$$

ove  $n$  è il numero di moli,  $F$  è la costante di Faraday,  $A$  è l'area dell'elettrodo e  $v$  il rateo di variazione della concentrazione nel tempo (quindi espresso in  $mol \cdot s^{-1}$ ).[14]

Queste reazioni di decomposizione avvengono spontaneamente per via dell'instabilità dell'elettrolita durante le fasi di carica, poiché il potenziale non si trova nella finestra di stabilità dell'elettrolita stesso. Nella prima fase di carica della cella, si sperimenta una diminuzione irreversibile di capacità legata alla formazione dello strato SEI stesso.[8]

Una volta stabilitosi, lo strato SEI non è capace di condurre elettroni e ciò rappresenta il motivo per cui questo non preclude l'operatività della batteria. Inoltre va aggiunto che lo strato è anche impermeabile alle molecole dell'elettrolita. L'impossibilità per queste molecole di raggiungere la superficie dell'elettrodo impedisce che queste reagiscano con elettroni e ioni presenti in situ, evitando un'ulteriore crescita in spessore del SEI. In questo modo il SEI si mantiene stabile e non ostacola la cella nel suo funzionamento ma, anzi, aumenta la stabilità e la ciclabilità del materiale anodico (nel caso di utilizzo della grafite). Pertanto ne discende l'importanza del SEI per la stabilità di funzionamento della cella. Purtroppo l'integrità strutturale dello strato è minacciata anche da stress meccanici che possono originare crepe («cracking»[12]). A seconda della velocità del cracking la cella può subire conseguenze negative di vario genere: se il cracking è veloce, magari provocato da un improvviso ritiro dell'anodo, si formano grandi crepe che lasciano fluire l'elettrolita, il quale reagirà con la superficie scoperta dell'anodo per formare nuovi composti ed ingrandire il SEI, quindi sostanzialmente lo strato si ripara; in presenza di cracking lento, provocato da un'espansione graduale dell'anodo (si verifica con determinati materiali anodici, cfr. Tabella 2.1), il SEI si riduce in spessore. Questa riduzione può provocare reazioni non volute tra elettroni e molecole dell'elettrolita, ad esempio la riduzione del rame nella molecola  $CuSO_4$ . Entrambi i processi innescano un meccanismo di retroazione rottura-riparazione del SEI, ma è consigliabile che ciò avvenga in tempi rapidi affinché non ci sia propagazione di elettroni solvatati.

### 2.2.3 Elettroliti

L'elettrolita è il terzo componente delle batterie, oltre agli elettrodi, con il ruolo di separare le reazioni che avvengono negli elettrodi al fine di garantire l'output energetico e di chiudere il circuito della cella. Esso svolge anche la funzione di stabilizzare i livelli energetici in anodo e catodo durante l'operatività della cella.[2] Esso si presenta sempre nella forma di una soluzione costituita da un solvente (organico o inorganico) ed un sale (generalmente di litio). La scelta di questo materiale è cruciale, in quanto esso esercita un'influenza su vari parametri: densità energetica, cinetica di carica/scarica, stabilità, sicurezza ed affidabilità della cella. [15]

D'altro canto, affinché una soluzione elettrolitica possa esser presa in considerazione per l'utilizzo in una cella, essa deve rispettare alcuni requisiti:[16]

- dividere i percorsi di attraversamento di ioni ed elettroni nella cella, escludendo il passaggio di quest'ultimi attraverso essa;
- facilitare il trasporto di ioni ( $Li^+$  in questo caso);
- essere capace di permeare completamente la matrice porosa degli elettrodi e del separatore;
- essere facilmente contenibile, non essere soggetto a fughe;
- essere resistente a possibili reazioni di ossidoriduzione derivanti dall'interazione con gli elettrodi;
- assicurare la operatività elettrochimica della cella nella finestra di potenziale.

Quest'ultimo punto necessita di un approfondimento circa la natura chimica ed elettrochimica del separatore.

### 2.2.3.1 Stabilità dell'elettrolita

[17] Com'è noto, l'output energetico di una cella è legata a grandezze quali la tensione e la carica accumulata (Equazione 1.24). La tensione a circuito aperto, OCV, oltre alla formulazione Nearnstiana (Eq. 1.8), prevede una formulazione alternativa:

$$OCV = \frac{(\mu_{an} - \mu_{cat})}{e}, \quad (2.7)$$

ove  $\mu$  rappresenta il potenziale chimico delle specie riducenti e ossidanti. Questa differenza di potenziale va confrontata con il gap energetico interno all'elettrolita, ossia il dislivello di energia tra il più alto orbitale occupato ed il più basso non occupato in un elettrolita liquido oppure la differenza tra i livelli energetici che delimitano la banda di conduzione e quella di valenza in un elettrolita solido. In gergo questi due livelli sono definiti LUMO ed HOMO.

Qualora  $\mu_{cat}$ , il potenziale chimico inferiore, fosse minore del livello HOMO, l'elettrolita genererebbe una reazione di ossidazione con il materiale attivo del catodo; similmente, se il potenziale superiore  $\mu_{an}$  fosse inferiore del livello LUMO, si avrebbe una riduzione del materiale attivo dell'anodo per mezzo delle molecole dell'elettrolita. Tali eventi si potrebbero evitare solo qualora fosse presente uno strato passivante (CEI all'interfaccia catodo-elettrolita, SEI all'interfaccia anodo-elettrolita). In alternativa bisogna agire effettuando un controllo della cinetica di reazione tale da bloccare le reazioni di dissociazione.[2]

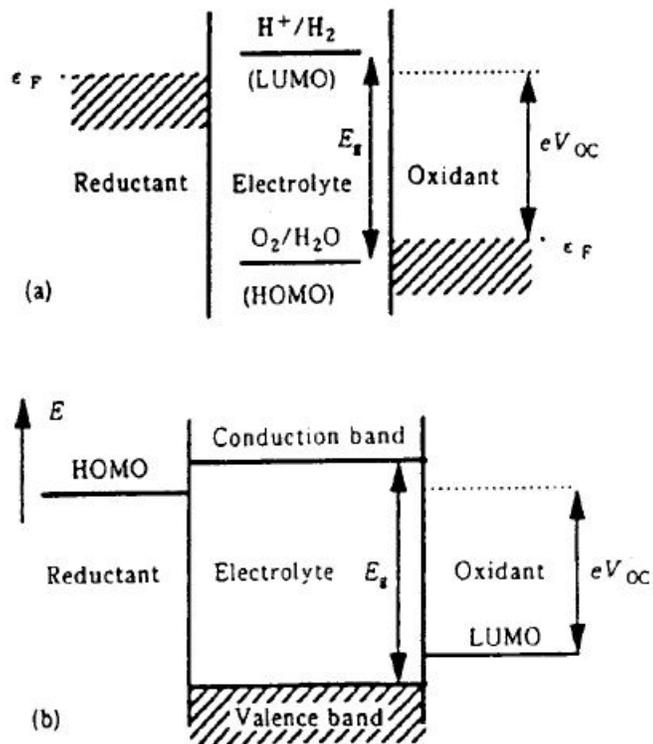


Figura 2.18: Illustrazione dei livelli LUMO e HOMO in (a) un elettrolita liquido con elettrodi solidi e (b) in un elettrolita solido con elettrodi fluidi. Con la dicitura  $eV_{OC}$  si identifica il potenziale a circuito aperto, ossia la differenza tra potenziali chimici, mentre con la dicitura  $E_g$  si indica il gap energetico dell'elettrolita.

### 2.2.3.2 Tipologie di elettroliti

[16] La prima tipologia di elettrolita da citare è il carbonato di etilene (EC) accoppiato con un co-solvente carbonato (dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC) o etilmetilcarbonato (EMC)) e drogato con il fluoruro di fosforo e litio  $LiPF_6$ , sale soluto. Questo elettrolita si cataloga come liquido aprotico (ossia costituita da molecole che non presentano atomo di idrogeno dissociabili nella forma  $H^+$ ). Esso si cataloga tra i migliori per via della conduttività elevata. Purtroppo esso presenta vari svantaggi:

- alta volatilità;
- alta infiammabilità;
- alta probabilità di fuga;
- bassa stabilità termica;
- alti potenziali di riduzione;
- intervallo di stabilità (cfr. Sezione 2.2.3.1) troppo ristretto;
- bassa stabilità meccanica.

Questi difetti hanno lasciato campo aperto allo studio e diffusione di alternative al EC, le quali possono essere catalogate a partire dalla fase di cui sono costituiti:

- elettroliti liquidi ionici;
- elettroliti solidi polimerici
- elettroliti solidi ceramici.

I liquidi ionici (o acquosi) presentano vantaggi molto simili ai liquidi aprotici ma, oltre a ciò, questi hanno una maggiore compatibilità ambientale, non sono infiammabili e hanno costi contenuti. Fino a pochi anni fa, la presenza dell'acqua provocava un brusco restringimento dell'intervallo di stabilità dell'elettrolita, con il rischio che questo reagisse con gli elettrodi metallici. In studi recenti è stato scoperto che la manipolazione del pH della soluzione permette di allargare l'intervallo di stabilità.[16] In più si è scoperto che l'utilizzo di un rivestimento in carbone degli elettrodi e l'eliminazione dell'ossigeno in soluzione in batterie con sistemi  $LiTi_2(PO_4)_3/LiFePO_4$  permette di aumentare la ciclabilità per C-rate maggiori di 1 e di raggiungere una densità energetica di  $50 Wh kg^{-1}$ .

Gli elettroliti ceramici sono anch'essi non infiammabili e termicamente stabili. A queste caratteristiche si aggiunge l'estrema stabilità meccanica che contraddistingue questi materiali a cui si aggiunge un'ottima conduttività ionica. Purtroppo questi materiali possono presentare svantaggi di vario genere. Il primo svantaggio è l'alta impedenza interfacciale e la presenza di reazioni superficiali con molti anodi e catodi, ad esempio il molto comune catodo  $LiCoO_2$ . Si è cercato di ovviare al problema con varie tecniche, ad esempio usare film

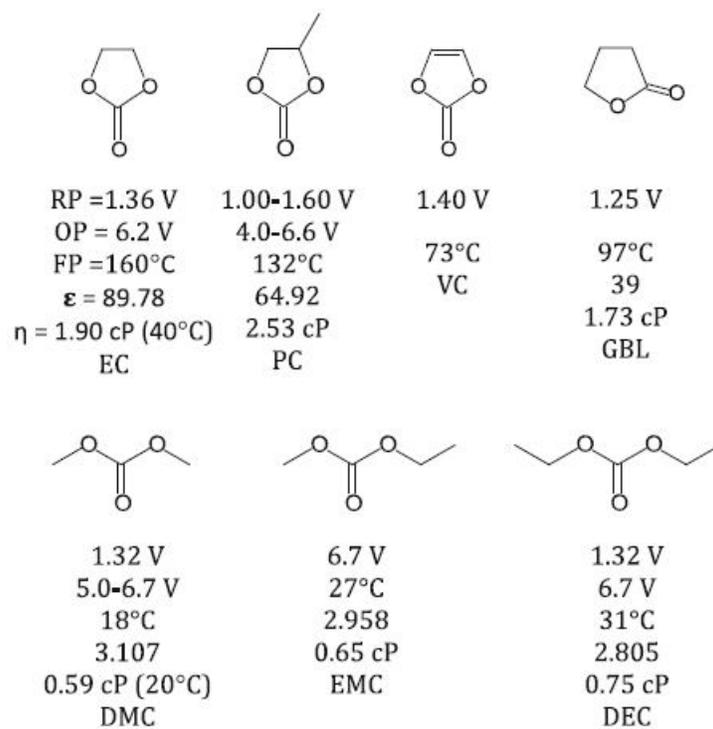


Figura 2.19: Strutture e comparazione tra i vari elettroliti liquidi. Si elencano varie proprietà: RP, potenziale di riduzione; OP, potenziale di ossidazione; FP, flash point;  $\epsilon$  costante dielettrica a 25°C;  $\eta$  viscosità a 25°C.

**Table 18.3** Physical data of pure solvents used for lithium cells.

Name	Abbreviation	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Dielectric constant	Spec. gravity (g cm <sup>-3</sup> )	Viscosity (cP)
Acetonitrile	AN	81.6	-45.7	35.95	0.777	0.34
$\gamma$ -butyrolactone	BL	202	-43	39.1	1.13	1.75
1,2-dimethoxyethane	DME	83	-58	7.2	0.859	0.46
N,N-dimethyl formamide	DMF	153	-61	36.7	0.94	0.80
Dimethyl sulfoxide	DMSO	189	18.5	46.6	1.10	1.96
1,3-dioxolane		78	-95		1.06	
Ethylencarbonate	EC	248	36	89	1.32	1.90 (40°C)
Methyl formiate	MF	31.5	-99	8.5	0.974 (20°C)	0.35 (20.15°C)
Nitromethane	NM	101	-29	36	1.13	0.63
Propylene carbonate	PC	241	-49	64	1.19	2.53
Phosphoroxichloride		105	1.2	13.7	1.645	1.06
Thionylchloride		78.8	-105	9.05 (22°C)	1.63	0.60
Sulfurylchloride		69.4	-54.1	9.15 (22°C)	1.65	0.67
Tetrahydrofurane	THF	66	-65	7.6	0.89	0.46

Figura 2.20: Tabella di confronto tra i solventi più usati per gli elettroliti. Si sottolinea la presenza dell'EC, principale solvente utilizzato.

intermedi per prevenire reazioni o particolari rivestimenti (ad esempio, un rivestimento in  $Li_4Ti_5O_{12}$  da usare con il  $LiCoO_2$ ). Tra gli altri svantaggi legati ai materiali ceramici si cita l'alta fragilità del materiale e i procedimenti dispendiosi di fabbricazione (sinterizzazione ad alta temperatura, deposizione mediante deposizione per polverizzazione catodica o «sputtering»).

Questi svantaggi non sono presenti nel caso degli elettroliti polimerici: essi sono flessibili, leggeri, impiegabili in coin-cells, utilizzabili con i catodi e gli anodi più comuni, lavorano bene assieme ad altri elettroliti liquidi e hanno un'ampia finestra di stabilità. Lo svantaggio in questo caso è la bassa conduttività a temperatura ambiente. Per molto tempo essi sono stati considerati tra i migliori elettroliti, specie l'ossido di polipropilene (PEO), il quale primeggia per conduttività nel gruppo dei polimerici, tuttavia la conduttività rimane bassa.

Con riferimento alla tabella riportata in Figura 2.20, la scelta degli elettroliti si basa su particolari caratteristiche. La costante dielettrica del mezzo  $\epsilon$ , che fornisce un'indicazione su come un materiale elettricamente isolante riesca a contrastare la presenza di un campo, deve essere il più alto possibile: maggiore è la costante, migliore sarà il grado di solvatazione dell'elettrolita.[2] La temperatura di ebollizione e la temperatura di fusione, delimitanti il cambiamento di fase, devono essere ben studiate: il punto di solidificazione deve essere il più basso possibile, così come la viscosità, al fine di preservare una buona conduttività ionica.

Precedentemente è stato citato il sale di Litio  $LiPF_6$ , soluto utilizzato maggiormente ad oggi. Ad onore di completezza si citano altri esempi di sali utilizzabili: tetracloroalluminato di Litio  $LiAlCl_4$ , esafluoruro di Arsenico e Litio  $LiAsF_6$ , perclorato di Litio  $LiClO_4$ , tetrafluoruro di Boro e Litio  $LiBF_4$ .

Nel presente studio è stato fatto uso dell'elettrolita con carbonato di eti-

lene EC assieme all'etilmetilcarbonato EMC, con proporzioni in peso 3:7, con l'aggiunta di  $LiPF_6$  come soluto.



## Parte II

# Sperimentazione e modellizzazione matematica

## Capitolo 3

# Sperimentazione

In questo capitolo si tratteranno le principali prove affrontate nella fase di sperimentazione. Le considerazioni di natura fisica saranno in parte illustrate in questo capitolo, specie in riferimento alle tipologie di prove in sé, ed in parte nel prossimo, con riferimento ai risultati ottenuti ed alla validazione.

### 3.1 Materiali e celle

Come già brevemente introdotto nella precedente parte (Sezioni 2.2.1.1, 2.2.3.1 e 2.2.3.2), i materiali scelti per le prove sono l'ossido  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (LNMO) come materiale catodico, la grafite  $C_6$  come materiale anodico e, come elettrolita, il sale  $LiPF_6$  in soluzione di etilene EC e etilmetilcarbonato EMC, in proporzione in peso 3:7. A questi componenti si aggiungono anche sostanze minori con funzioni strutturali o connettive:

- due collettori di corrente, uno in Alluminio per l'elettrodo positivo, uno in Rame per l'elettrodo negativo, che permettono la connessione tra gli elettrodi ed il conduttore esterno;
- leganti («binder») presenti all'interno degli elettrodi con funzione di supporto strutturale e miglioramento della conduttività, ad esempio la carbossilmetil cellulosa CMC assieme al co-polimero stirene-butadiene (SBR) per l'elettrodo negativo e il PVDF (polivinildene-fluoruro) per l'elettrodo positivo;
- un conduttore elettronico all'interno della struttura degli elettrodi, ossia il Carbon Black (o «nero di carbone»); prodotto dalla *TIMCAL*<sup>®</sup>, si presenta in forma di fine polvere nera ed in due varianti, C45 e C65, differenti in composizione e proprietà intrinseche;
- un separatore polimerico, Celgard 2325.



Figura 3.1: Dischetto di separatore Celgard 2325.

L'unità testata è stata costruita mediante l'utilizzo di una cella di prova ECC-Ref, prodotta da *EL – CELL*<sup>®</sup>. Questa tipologia di cella è utilizzata specificamente per quelle applicazioni che richiedono la presenza di un terzo elettrodo di riferimento, utile per prove quali l'EIS. La cella presenta contatti in acciaio inossidabile capaci di resistere all'azione dell'elettrolita.

I materiali utilizzati si presentano in forma di dischetto di fabbricazione industriale, aventi tutti diametro pari a quello interno della cella ECC-ref, ossia 18 mm. L'elettrodo positivo in LNMO è in forma di dischetto, ottenuto dalla lavorazione di un foglio di materiale, su cui è stato steso il conduttore elettronico (Carbon Black). Il materiale è stato prodotto dalla NEI Corporation e si presenta in forma non rivestita. La NEI corporation fornisce la scheda tecnica con informazioni circa il diametro delle particelle, la struttura cristallina (*Fd3m*, cfr. Sezione 2.2.1.1) e le capacità minime e nominali. La Grafite («advanced graphite») è anch'essa in forma di dischetto ed è stata fornita da Imerys Carbon. La Grafite fornita è sotto brevetto, quindi soggetta a segreto industriale. L'elettrolita in uso è legato ad un brevetto depositato da Arkema\Cea nell'ambito del progetto europeo eCaiman, quindi esso è soggetto a restrizioni nella divulgazione delle proprietà in quanto segreto industriale.

Prima dell'assemblaggio si è proceduto alla misura degli spessori di ognuno dei componenti attraverso l'uso di uno spessimetro. Noto lo spessore di questi due strati, è stato possibile ricavare lo spessore degli elettrodi.

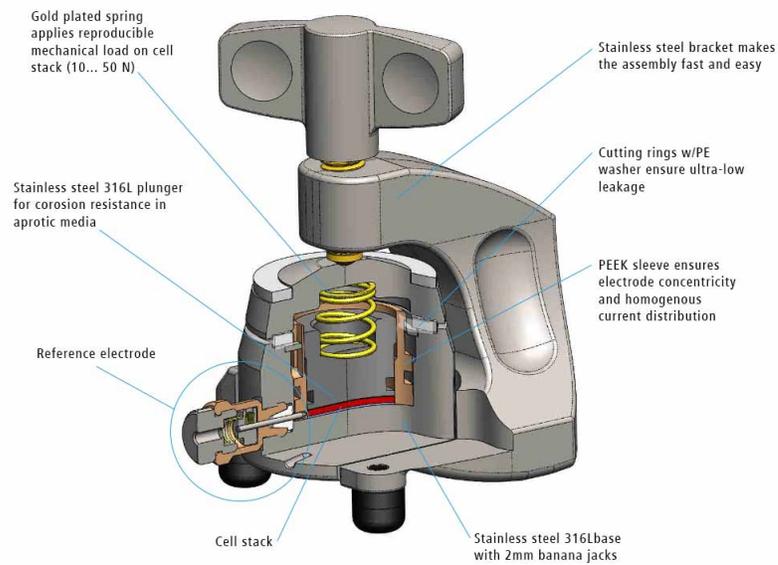


Figura 3.2: Raffigurazione grafica di un cella ECC-Ref con tutti i componenti principali.

Materiale	Spessore [nm]
Collettore negativo (Cu)	24.75
Elettrodo negativo (Grafite)	59.71
Separatore	26
Elettrodo positivo (LNMO)	37.7
Collettore positivo (Al)	17

Tabella 3.1: Tabella riportante gli spessori di ognuno dei componenti della cella.

L'assemblaggio delle celle è stato eseguito in laboratorio mediante l'uso di una glovebox, articolato in una serie di passaggi:

- inserimento del dischetto costituente l'elettrodo positivo ed il relativo collettore in LNMO/Al;
- inserimento del dischetto del separatore;
- aggiunta di pochi millilitri di elettrolita mediante una pipetta;
- inserimento del disco costituente l'elettrodo negativo ed il relativo collettore in Grafite/Cu;
- inserimento della guarnizione protettiva («O-ring»), con funzione di separazione dei vari strati;
- inserimento del pistone in acciaio inossidabile e della molla di compressione;
- chiusura del coperchio ed abbassamento della vite comprimente, affinché la tenuta della cella sia salda ed i materiali all'interno non reagiscano con l'aria esterna.

## 3.2 Prove sperimentali

### 3.2.1 Ciclazione galvanostatica

La prova di ciclazione galvanostatica consiste nel effettuare cicli di carica e scarica della cella completa a corrente costante per un numero prestabilito di cicli. Questa misura è stata effettuata mediante un galvanostato multicanale BT-2000 della compagnia Arbin Instruments.

Lo scopo principale di questa prova è molteplice, ossia:

- permettere alla cella di effettuare il «forming», il ciclo preliminare di stabilizzazione del materiale per il quale ci si aspetta un comportamento anomalo in termini di tensione registrata;
- verificare l'effettiva stabilità dei materiali impiegati nell'intervallo di potenziale prestabilito;
- ottenere il valore di capacità specifica reale (in  $mAh g^{-1}$ ) nelle fasi di carica e scarica, da cui successivamente ottenere l'efficienza coulombica (Equazione 1.22);
- stabilire il tempo di vita di una cella in termini di cicli che essa può sostenere;
- effettuare considerazioni circa l'invecchiamento della cella attraverso il confronto fra i vari cicli.

Gli ultimi due obiettivi non sono stati inclusi nel presente lavoro per via di limitazioni in termini di tempo, ma è stato stabilito che il tempo di vita della cella è molto breve a causa dell'elevata instabilità della coppia LNMO/Grafite. Per ciò che concerne l'intervallo di potenziale in cui far operare la cella, questo intervallo è stato fissato tra i 3.6 V ed i 4.9 V. Questi valori derivano da preliminari conoscenze circa la stabilità del materiale (specie in relazione alle caratteristiche di stabilità dell'elettrolita, vedasi Sezione 2.2.3.1) e da letteratura. I valori di corrente applicata ed il C-rate associato sono stati ottenuti la capacità teorica del LNMO, noto il peso e il quantitativo massimo di litio intercalabile in esso (Equazioni 1.22 e 1.23).

Nei grafici 3.3 e 3.4 sono riportati i cicli di carica e scarica effettuati dalla cella, con risposta in termini di potenziale a livelli di corrente alternata tra i 3.6 V ed i 4.9 V. I primi due cicli di entrambe le prove sono stati effettuati con lo scopo di permettere alla cella di superare la fase di «forming», essi sono stati deliberatamente impostati con un C-rate pari a 0.1. Il numero di cicli totali effettuati sulla cella è stato limitato a sette a causa del marcato decremento di capacità della coppia di materiali LNMO/Grafite.

I grafici 3.5 e 3.6 mostrano come la capacità della cella varia nei primi cicli, in special modo dopo il «forming». Normalmente ci si aspetta che la capacità si stabilizzi e che converga ad un valore fissato, ma ciò avviene a seguito di un numero consistente di cicli. Nel caso della cella LNMO/Grafite, la costante

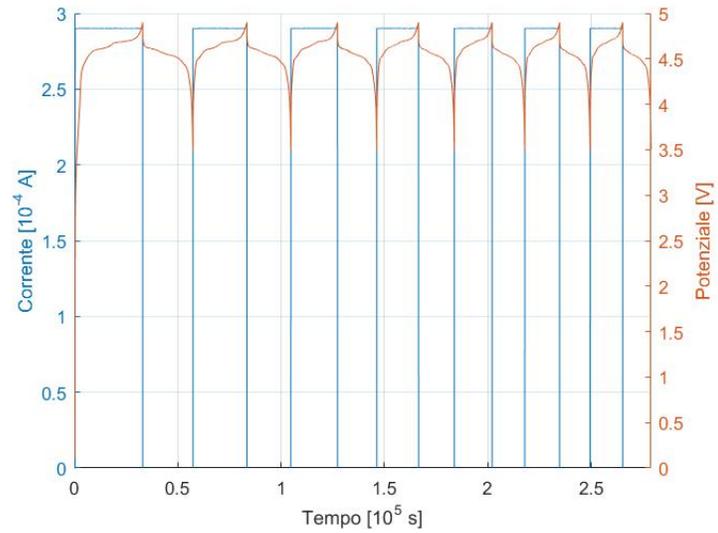


Figura 3.3: Ciclazione galvanostatica della cella ad un C-rate pari a 0.1 .

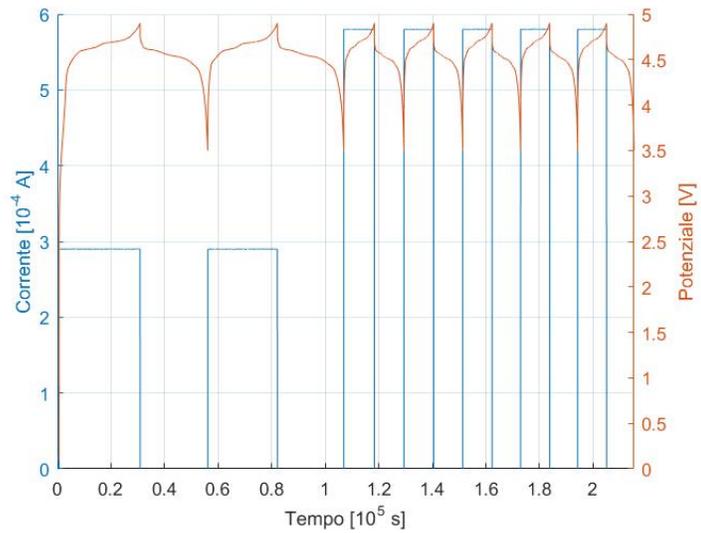


Figura 3.4: Ciclazione galvanostatica della cella ad un C-rate pari a 0.2 .

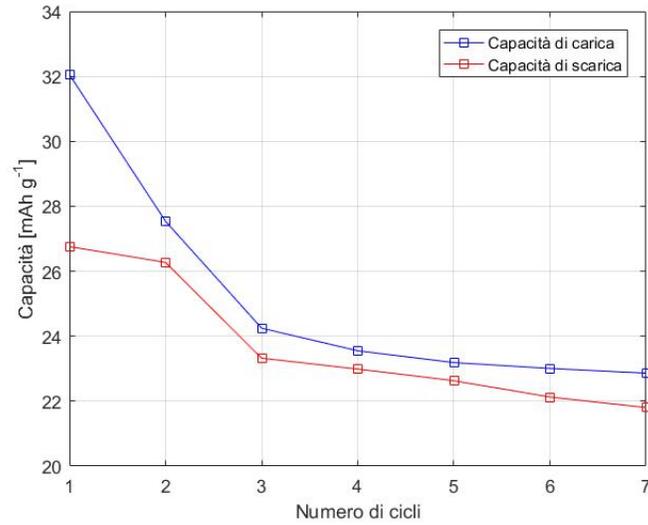


Figura 3.5: Variazione della capacità specifica della cella nella ciclazione galvanostatica, prova a C-rate pari a  $\frac{C}{10}$ .

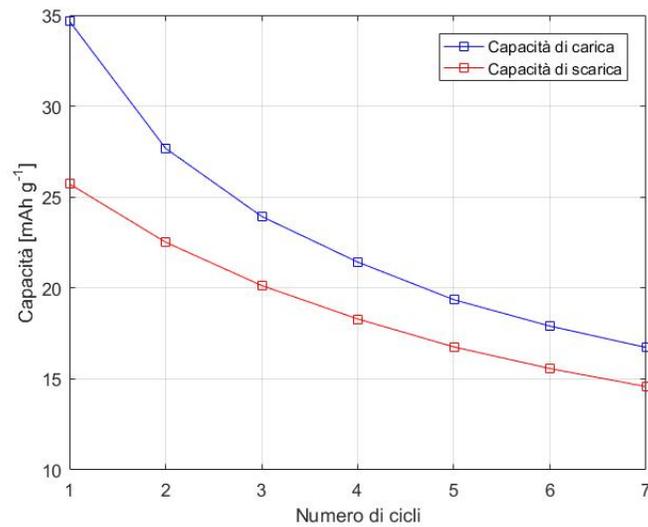


Figura 3.6: Variazione della capacità specifica della cella nella ciclazione galvanostatica, prova a C-rate pari a  $\frac{C}{5}$ .

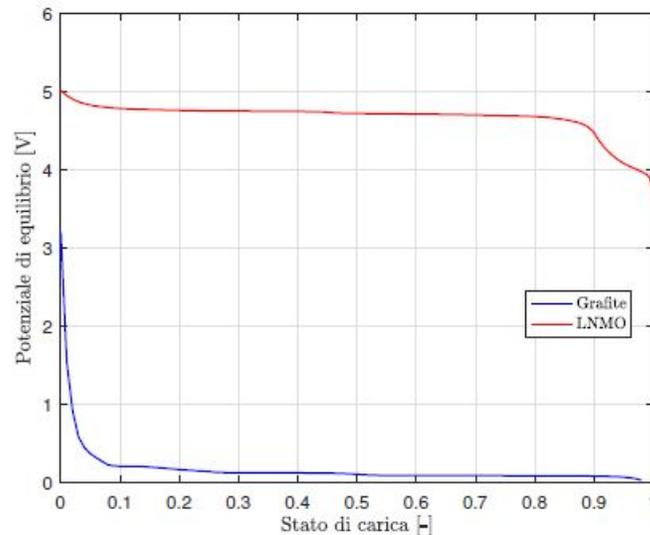


Figura 3.7: Relazione soc-OCV per i materiali catodico ed anodico. In relazione al catodo, il valore di SOC pari a zero indica che il materiale è completamente delitiato; il valore di SOC pari ad uno indica che il catodo è completamente litiato. Per ciò che riguarda l'anodo, vale l'opposto: lo stato di carica nullo indica che il materiale è completamente litiato, lo stato di carica unitario indica che il materiale è completamente delitiato.

diminuzione di capacità non permette di raggiungere tale stabilizzazione, quindi si dovrà ragionevolmente considerare un valore opportuno di capacità specifica. I grafici possono essere relazionati anche con il concetto di perdita di capacità (cfr. Sezione 1.12), comportamento abbastanza marcato in questo tipo di celle.

In associazione alla prova di ciclazione galvanostatica, è utile definire anche il legame tra stato di carica della cella (SOC) ed il potenziale a circuito aperto (OCV). La relazione tra le due grandezze è ottenibile mediante un apposito test di ciclazione, con fasi di riposo della cella per determinati valori di capacità. SI può determinare il valore dell'OCV come valore asintotico raggiunto dalla curva in fase di riposo per un determinato stato di carica. Spetta all'operatore decidere quante fasi di riposo sia necessario impostare, ossia quanti punti della relazione SOC-OCV sia necessario determinare. Successivamente questi punti dovranno essere interpolati attraverso una delle tecniche di interpolazione più comuni. Nel presente lavoro non sono state svolte misurazioni di questo genere, bensì si è usufruito di dati già noti da test precedenti svolti sullo stesso materiale[18]. La relazione SOC-OCV è riportata in via grafica per entrambi gli elettrodi, in Figura 3.7.

### 3.2.2 Prova di pulse charge

Dalla precedente prova si è determinato il fondamentale parametro della capacità. Esso permette l'impostazione di un'ulteriore prova, ossia la prova di carica pulsata o pulse charge. La sperimentazione è stata effettuata utilizzando ancora una volta il galvanostato multicanale BT-2000 della compagnia Arbin Instruments.

La prova consiste nell'applicare impulsi di corrente di carica (definiti da un valore di C-rate) a cella completamente scarica in modo tale da permettere a questa di raggiungere un prefissato valore di capacità. Ogni intervallo di carica pulsata è separato dagli altri da una fase di riposo di cinque ore. Nota la capacità, si è scelto il numero di impulsi di corrente a cui è stata sottoposta la cella. Nel caso in esame se ne sono scelti dodici, con capacità totale alla fine del processo pari al 120% della capacità precedentemente determinata. Il dato di carica mostrato dal galvanostato non riflette necessariamente la realtà della cella, bensì esso è accreditabile alla strumentazione.

La peculiarità di un test di carica pulsata è stata affrontata anni fa da Li et al. [19] Nel lavoro di questi autori si sostiene che un protocollo di carica pulsata può effettivamente diminuire gli effetti della sovratensione legata alla concentrazione, incrementare l'output di potenza e, conseguentemente, migliorare l'utilizzazione del materiale attivo negli elettrodi e accelerare il processo di carica. Alla luce di ciò, si può immaginare che, a parità di output di potenza, il quantitativo di ioni di Litio intercalato/deintercalato in entrambi gli elettrodi sia effettivamente aumentato e ciò significa che esiste la possibilità di incrementare la carica immagazzinabile/producibile all'interno della batteria. Questo ragionamento è stato effettuato su moduli con materiali già ampiamente commercializzati e non su materiali sperimentali come quelli impiegati nel presente studio.

5r

Comunque, si è concluso che il possibile scopo di questa prova sia valutare il comportamento dinamico della cella ed in particolare del cosiddetto «doppio strato». Il doppio strato elettrico è un fenomeno di accumulo locale di cariche in corrispondenza dell'interfaccia elettrodo solido - elettrolita liquido. Nel caso della batteria in esame, si formano due piani paralleli composti rispettivamente da cariche elettriche sulla superficie dell'elettrodo e da cariche ioniche a distanza nell'elettrolita. Questa situazione si va a formare nel caso in cui sia applicata ad una cella una corrente faradica (cfr. Sezione 2.2.2.1), ossia una corrente di carica.[20] Questo fenomeno si verifica a cavallo del SEI, nel caso dell'interazione anodo-elettrolita, e del CEI, nel caso dell'interazione catodo-elettrolita. Il doppio strato forma idealmente una struttura simile ad un condensatore a piastre piane, con un campo elettrico perpendicolare a queste ed un dato valore di capacitanza,  $C_{dl}$ , misurato in Farad [F]. Nel presente studio si farà riferimento alla capacità specifica volumica  $c_{dl}$ , espressa in  $[F m^{-3}]$ . Questo parametro rappresenta l'obiettivo principale di questa prova, poiché da esso dipende il comportamento simulato in relazione agli impulsi di corrente. In sede di mo-

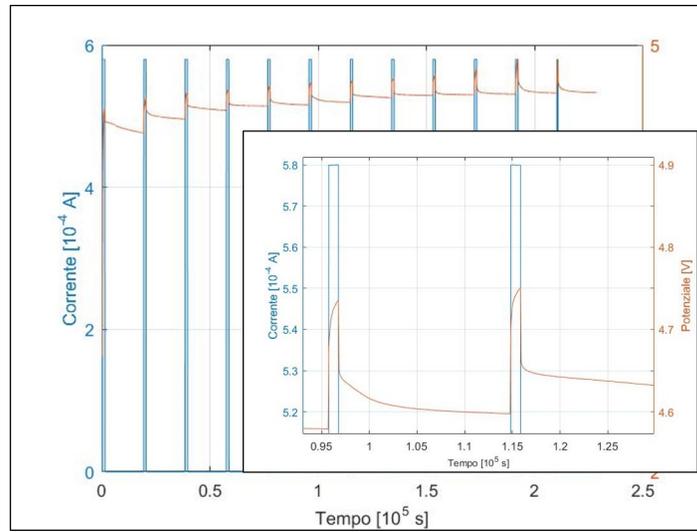


Figura 3.8: Prova di carica pulsata della cella ad un C-rate pari a  $\frac{C}{5}$ . In basso a destra sono mostrati due picchi di potenziale.

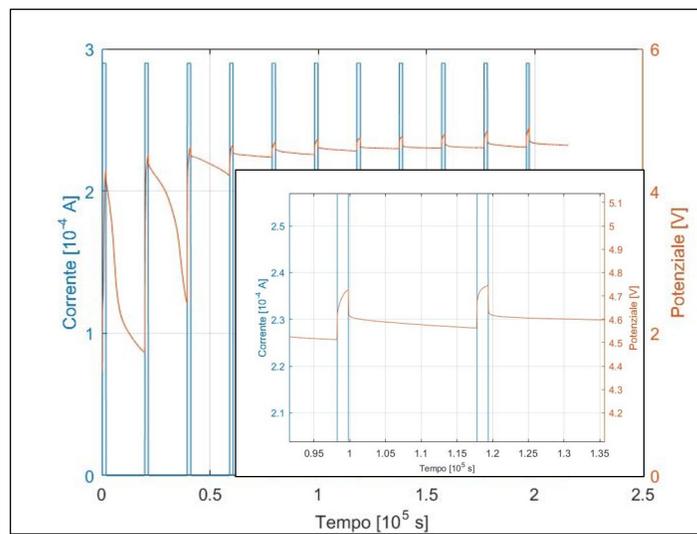


Figura 3.9: Prova di carica pulsata ad un C-rate pari a  $\frac{C}{10}$ . In basso a destra sono mostrati due picchi di potenziale.

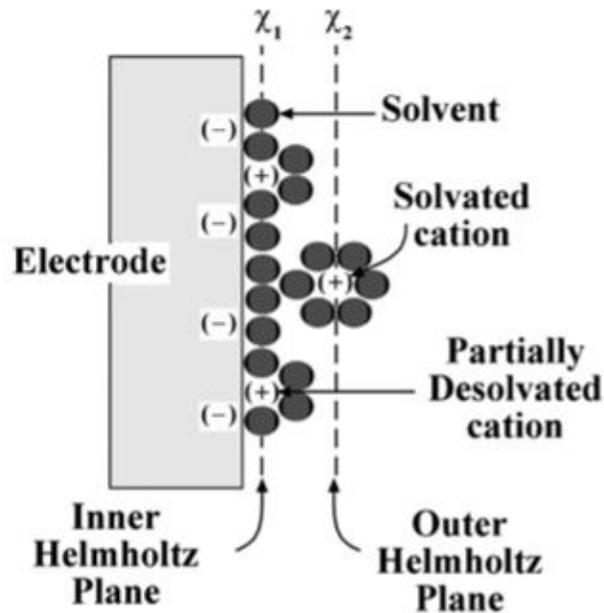


Figura 3.10: Schema esemplificativo del doppio strato elettrico per il sistema elettrodo-elettrolita. Con la dicitura «Solvent» sono indicate le molecole di elettrolita. In questo caso le cariche positive sono rappresentate da cationi solvatati in un gruppo di molecole di elettrolita. Le diciture «Inner» ed «Outer Helmholtz Plane» identificano rispettivamente i luoghi dei punti nello spazio composti da cationi parzialmente e totalmente solvatati nell'elettrolita (secondo la teoria di Helmholtz).[20]

dellizzazione si procederà alla validazione del valore della capacità specifica, la quale ha una certa influenza sulla modellizzazione dei picchi di potenziale.

Come è possibile constatare, i comportamenti della cella a differenti C-rate differiscono sostanzialmente. Il comportamento della cella ad C-rate pari ad  $\frac{C}{5}$  (Grafico 3.8) mostra delle fasi di riposo quasi stabili, legate certamente ad una veloce - o immediata negli step superiori - stabilizzazione dello strato doppio a seguito delle perturbazioni dovute agli impulsi di corrente, laddove la stessa cella mostri più instabilità ad un C-rate pari a  $\frac{C}{10}$ . Questo risultato può essere etichettato come imprecisione nell'impostazione della cella, essendo il test stato eseguito su due celle differenti. Proprio per questo motivo, quest'ultimo dato sarà tralasciato in sede di validazione, mentre solo il primo sarà considerato.

### 3.2.3 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

Il lavoro di caratterizzazione elettrochimica può essere effettuato perturbando il sistema in esame in maniera controllata e studiare le conseguenze di ciò. Spesso si è proceduto attraverso ampie perturbazioni, però ciò porta con sé vari svantaggi. Decidere di perturbare il sistema attraverso segnali contenuti in ampiezza, di varie forme (a gradino, lineare, sinusoidale) può rappresentare un metodo più conveniente ai fini dello studio dei parametri elettrochimici della cella.[21] Inizialmente si procede con la perturbazione attraverso un segnale in input quale la tensione e poi si studia la risposta stazionaria del sistema a questo. Lo studio degli effetti nel comportamento stazionario della cella permette di mediare la risposta su un tempo più lungo, restituendo quindi valori più precisi.

L'output principale di questa tecnica è la funzione di trasferimento («TF»), ottenuto come rapporto tra il segnale di risposta del sistema ed il valore del segnale di perturbazione. Nel caso in esame, il secondo segnale è la tensione, mentre il primo segnale è la corrente ottenuta. Se si considera un sistema lineare, ad un segnale sinusoidale in ingresso restituisce in uscita un segnale ugualmente sinusoidale, a frequenza uguale ma sfasato, con angolo di fase differente. Dal rapporto di questi due si ottiene un coefficiente, detto «di trasferimento complesso», definito per quella frequenza. Avendo un segnale in ingresso quale la tensione ed in uscita la corrente, il loro rapporto è definito come «impedenza», rapporto tra i due fasori:

$$Z = \frac{E}{I} = R - jX_C [\Omega]. \quad (3.1)$$

L'impedenza è un numero complesso, la cui parte reale è detta «resistenza» e quella immaginaria «reattanza». Come numero complesso, anche l'impedenza ha un modulo ed una fase, calcolabili come:

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2}; \quad (3.2)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right). \quad (3.3)$$

Per questo tipo di sperimentazione si è usato un potenziostato della CH Instruments, modello 1660D «Electrochemical Workstation». Questo potenziostato prevede la presenza di tre terminali: il terminale «working electrode», il terminale «counter electrode» e il terminale «reference electrode». Nelle varie prove effettuate, gli esiti dipendono da quale elettrodo viene considerato come elettrodo di lavoro e quale come contro-elettrodo. Generalmente, in molte prove si sceglie di usare un riferimento, quale può essere il Litio, considerando che esso è usato come elemento di riferimento nel calcolo dei potenziali standard. Questa impostazione è tipica di molti lavori sperimentali, i quali hanno richiesto l'impiego di «T-cells», ossia celle con tre elettrodi, l'ultimo dei quali funge da riferimento. Nel caso in esame, avendo lavorato con celle di prova EEC-Ref, si è scelto di far coincidere il «counter-electrode» con il riferimento, in assenza di un terzo elettrodo facente da riferimento.



Figura 3.11: Potenziostato CH Instruments 1660D.

Nelle prove sperimentali eseguite, sono state analizzate sia celle intere, ossia con gli elettrodi già descritti, sia celle simmetriche, ossia formate da due elettrodi dello stesso materiale, separati dall'elettrolita. Entrambe le configurazioni sono state provate sia con celle appena montate e successivamente testate, sia con celle sottoposte preventivamente ad una serie di ciclazioni, al fine di permetterne il «forming». Le celle «simmetriche» sono state ottenute dalla scomposizione di una cella intera nel caso in cui essa è stata sottoposta a ciclazioni ed dalla conseguente riassetto delle celle. L'interesse nelle celle simmetriche e nella sperimentazione su di esse sono stati manifestati in diversi lavori sperimentali[22, 23, 24]: questo approccio permette di distinguere chiaramente i vari contributi di entrambi gli elettrodi, le costanti di tempo dei fenomeni legati ad essi e la risposta che proviene dalla spettroscopia. L'uso di celle simmetriche permette di determinare quale elettrodo della cella è influenzato maggiormente l'andamento e la grandezza dell'impedenza nella cella. La scelta di tale approccio è stata dettata dalla volontà di caratterizzare al meglio entrambi i materiali. Un'analisi concentrata esclusivamente su celle complete permette di caratterizzare molto limitatamente i fenomeni, soprattutto non permette di individuare l'importanza di uno o più fenomeni elettrochimici nell'uso dei singoli elettrodi.

Al fine di garantire chiarezza, si sottolinea che le prove sono state eseguite varie volte, sia in configurazione cd. «diretta» che in configurazione cd. «inversa», ossia ottenuta scambiando di posto l'elettrodo di lavoro ed il con-

trolettrodo/elettrodo di riferimento. Nel caso della cella completa, l'LNMO è stato scelto come elettrodo di lavoro nella configurazione diretta. Lo scopo di questo accorgimento è garantire la validità dei dati ricevuti, purtroppo non sempre assicurata.

## Anodo

Il materiale anodico è stato testato in entrambe le condizioni illustrate ed esso ha mostrato instabilità in entrambi i casi.

Facendo riferimento ai grafici 3.12, 3.13 e 3.14, è evidente come il comportamento non sia stabile. I risultati mostrati sono già stati epurati mediante l'esclusione di risultati troppo discordanti tra le configurazioni diretta ed inversa. L'instabilità dei risultati è imputabile in prima istanza alla natura delle celle ed alla misurazione: essendo le celle prodotte in laboratorio, quindi non tutte conformi ad un unico standard come le celle di fattura industriale, queste possono mostrare significative differenze nel corso del tempo e dei test. A ciò si aggiungono inevitabili imprecisioni nella determinazione dell'OCV, il quale può cambiare inaspettatamente da test a test. Sebbene questi dati non siano di per sé molto utili, essi comunque mettono in mostra un trend interessante.

Innanzitutto, sebbene l'instabilità sia marcata, si può comunque sottolineare come il comportamento delle curve sia sostanzialmente lo stesso, quindi i fenomeni elettrochimici sono gli stessi. Le curve richiamano la forma di semicerchi, tutti definiti in intervalli simili di frequenze, quindi si può ipotizzare che avvengano gli stessi fenomeni elettrochimici (perdite ohmiche, accumuli di carica...) con costanti di tempo simili. Ciò rappresenta già di per sé un'informazione non trascurabile sul comportamento delle celle non simmetriche, delle interazioni tra anodo ed elettrolita legata alla presenza di correnti faradiche.

Il test continua con celle simmetriche Grafite-Grafite già formate. Si riportano il grafico di Nyquist ottenuto dai vari test in Fig. 3.15.

I testi mostrano un comportamento che varia in parte nel tempo. Si è deciso di non considerare questi dati per via della forte incertezza e delle problematiche legate alla misurazione dell'OCV già spiegate precedentemente. Le ragioni dell'instabilità della Grafite non sono ben chiare, probabilmente esse possono essere imputate a possibili interazioni tra elettrodo ed elettrolita che portano ad una forte mutevolezza del dato in uscita. A seguito di questi test, si dimostra come la Grafite è l'elemento che di per sé contribuisce maggiormente all'instabilità della cella ed alla scarsa riproducibilità nel tempo del suo comportamento. Va sottolineato però che questa instabilità non è una caratteristica intrinseca della Grafite, bensì essa è il risultato dell'interazione tra la Grafite ed altri elementi della cella. Ciononostante, considerando le curve ottenute nel secondo e terzo test, si può supporre che il comportamento della Grafite potrebbe stabilizzarsi dopo un certo lasso di tempo, partendo da una condizione iniziale rappresentata dal primo test.

Tutti i dati riportati fino a questo punto fanno parte di un primo set utilizzato per valutazioni preliminari. A seguire, si è scelto di effettuare altri test al fine di espandere le considerazioni fatte in sede di fitting, quindi si introduce il

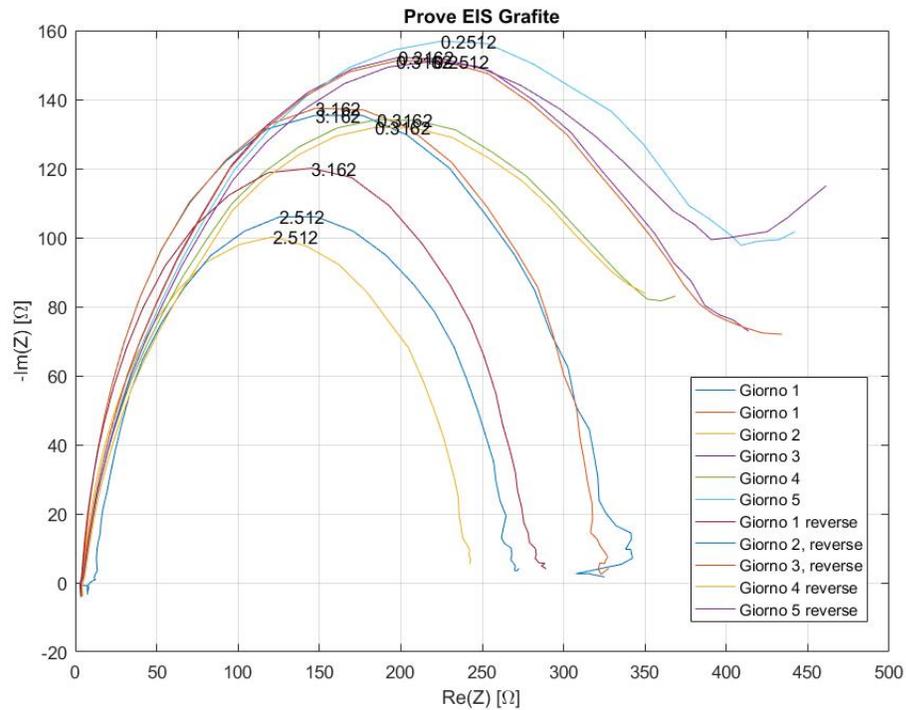


Figura 3.12: Grafico di Nyquist per la prova di spettroscopia di impedenza della cella simmetrica in Grafite non formata. Il grafico mostra le prove in tutte le configurazioni. I numeri indicano le frequenze del picco della curva.

secondo set di dati (Figura 3.16). Questi test sono stati eseguiti sempre su celle simmetriche anodo-anodo, derivanti dallo smembramento di celle intere sottoposte precedentemente a ciclaggio. Sono stati effettuati quattro test in altrettante giornate, ma sono stati considerati i primi due test in quanto maggiormente corretti.

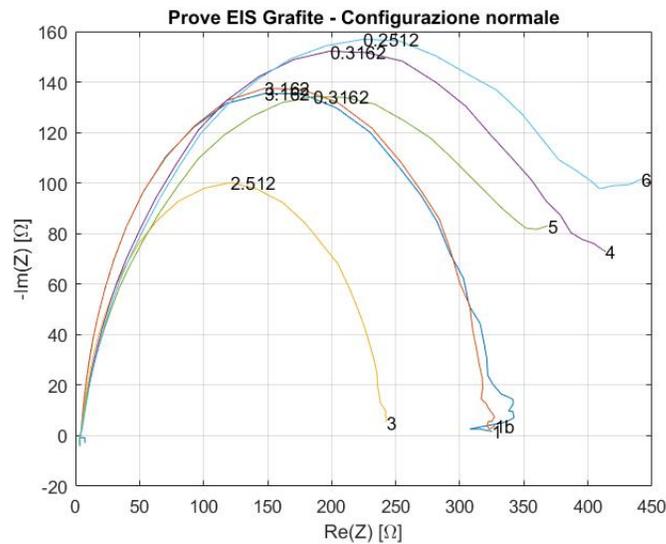


Figura 3.13: Grafico di Nyquist per la prova di spettroscopia di impedenza della cella simmetrica in Grafite non formata. Il grafico mostra le prove in configurazione diretta. I numeri indicano le frequenze del picco della curva.

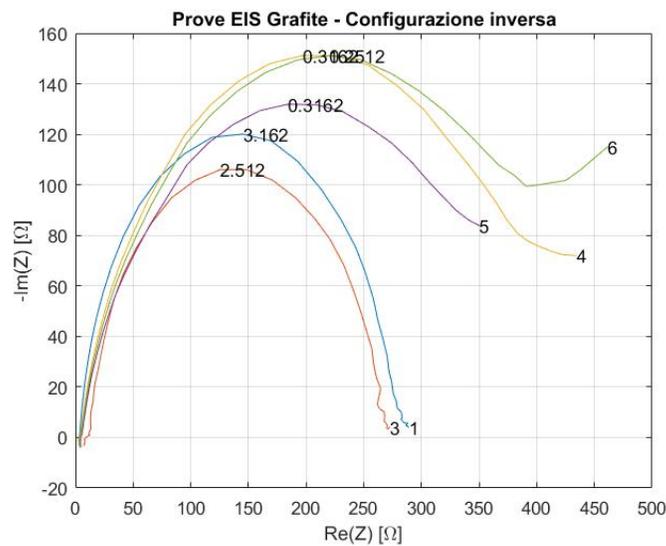


Figura 3.14: Grafico di Nyquist per la prova di spettroscopia di impedenza della cella simmetrica in Grafite non formata. Il grafico mostra le prove in configurazione inversa. I numeri indicano le frequenze del picco della curva.

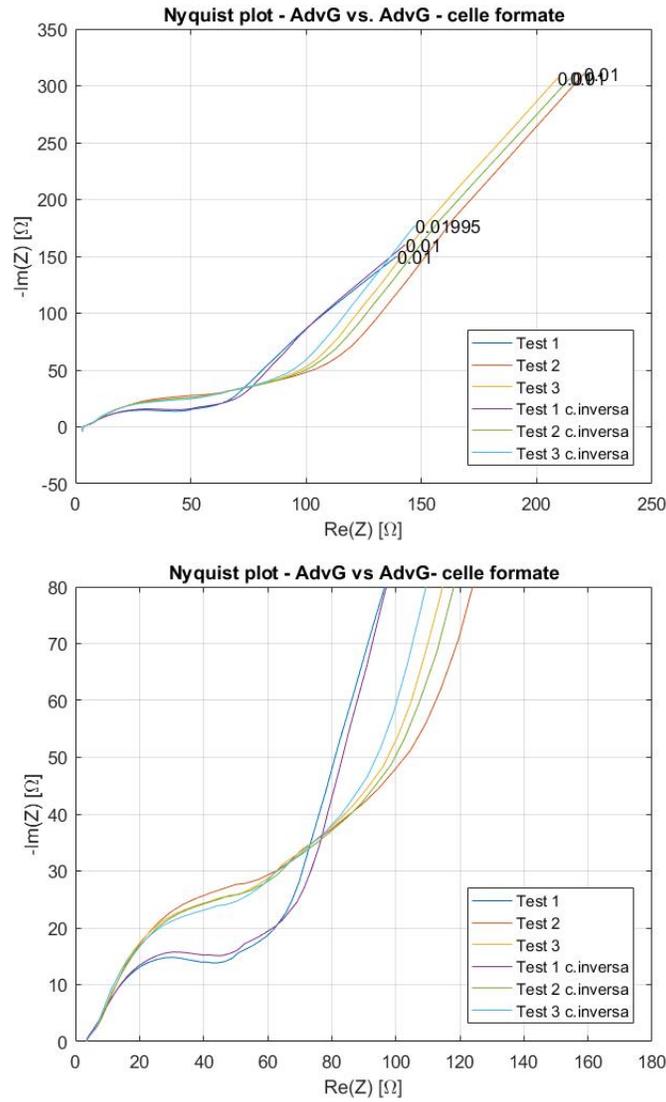


Figura 3.15: Grafico di Nyquist per la cella simmetrica Grafite-Grafite, primo set di dati. Sono riportati il comportamento a tutte le frequenze (sopra) ed a medie ed alte frequenze (sotto).

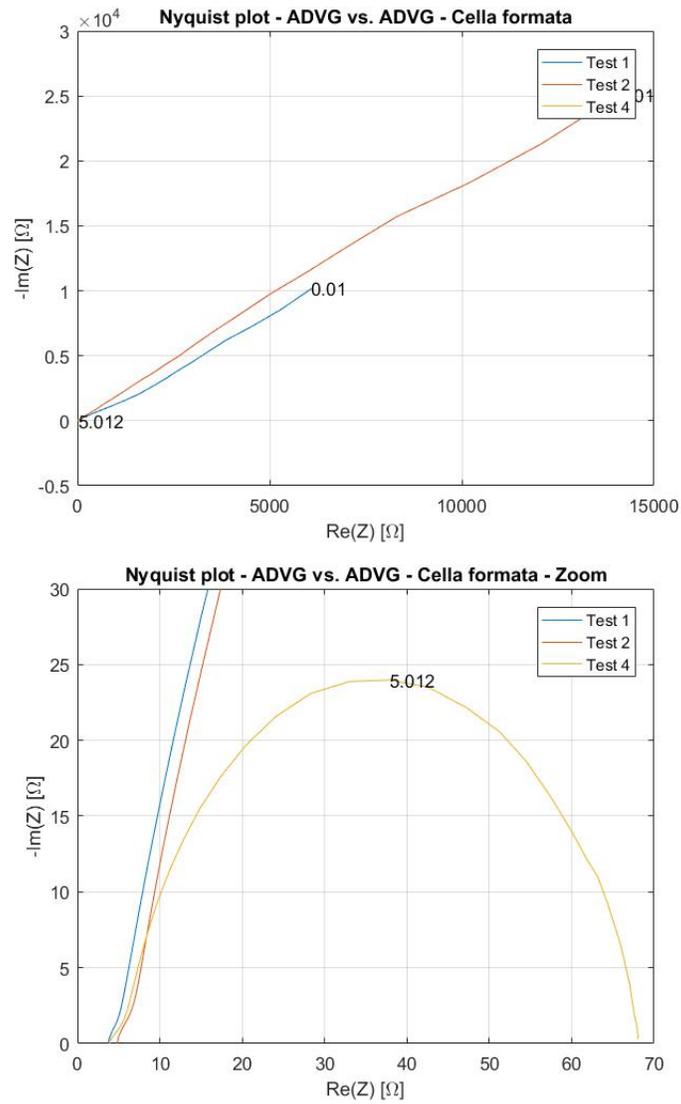


Figura 3.16: Grafico di Nyquist per la cella simmetrica Grafite-Grafite, secondo set di dati. Sono riportati il comportamento a tutte le frequenze (sopra) ed a medie ed alte frequenze (sotto).

## Catodo

Si introducono i risultati delle prove effettuate sulle celle simmetriche non formate (Fig. 3.17 e 3.18). Dai risultati si evince che l'LNMO ha un comportamento di certo più stabile della Grafite, con meno interazioni imprevedibili con l'elettrolita. Ciò è maggiormente evidente nei grafici 3.17. In questi è possibile osservare come esista un trend di evoluzione dei dati, verificabile attraverso l'osservazione del primo semicerchio costituente ogni curva. Indipendentemente dall'ampiezza dei successivi semicerchi o tratti diffusivi, ognuno di questi archi circolari è incluso in un intervallo delimitato dai semicerchi dei test precedenti e successivi. Questo comportamento è un indizio circa la formazione della cella ed il valore delle resistenze. Questo trend è stato studiato attraverso un primo fitting di dati, con lo studio dei semicerchi inferiori. Si rimanda alla sezione dedicata alla validazione per approfondire (Sezione 5.3).

La sperimentazione ha proceduto con i test sulle celle simmetriche formate. I risultati sono visibili in Fig. 3.19 ed essi mostrano un grado accettabile di stabilità da parte del materiale. Sebbene i risultati divergano a basse frequenze, legate ai fenomeni diffusivi, ad alte frequenze i comportamenti sono molto simili e paragonabili, nonostante le incertezze a medie frequenze. Ciò lascia supporre che il comportamento del catodo sia già abbastanza assestato, quindi si può supporre che l'LNMO sia stabile con l'elettrolita. Com'era già stato illustrato, l'LNMO non costituisce un elemento negativo per la stabilità della cella, il quale è rappresentato dalla Grafite.

Similmente a quanto fatto per l'anodo, i dati riportati fin qui rappresentano un primo set utilizzato per valutazioni preliminari. A seguire, si è scelto di effettuare altri test al fine di espandere le considerazioni fatte in sede di fitting, quindi si introduce il secondo set di dati (Figura 3.20). Questi test sono stati eseguiti sempre su celle simmetriche LNMO-LNMO, derivanti dallo smembramento di celle intere sottoposte precedentemente a ciclaggio. Sono stati effettuati quattro test in altrettante giornate, ma sono stati considerati i primi due test in quanto maggiormente corretti.

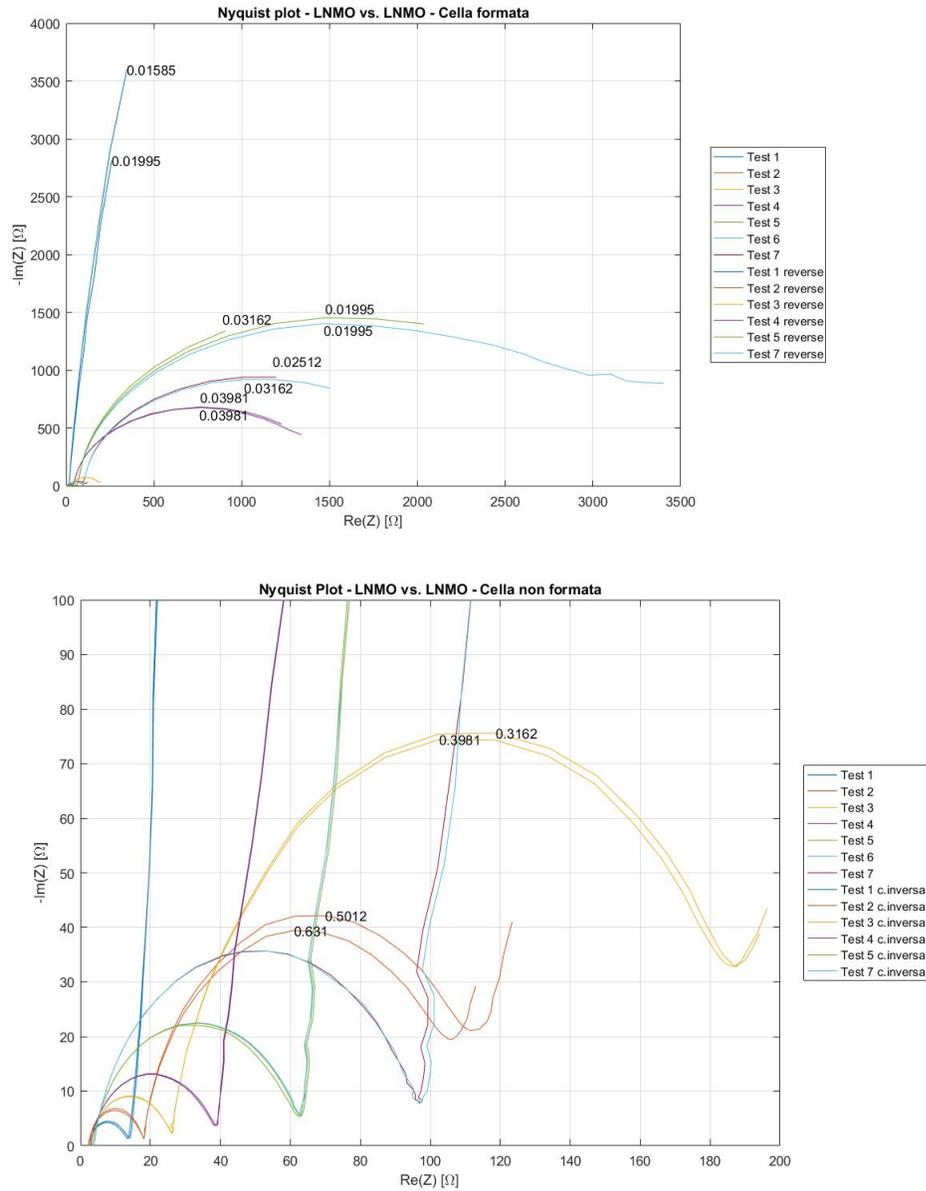


Figura 3.17: Grafico di Nyquist ottenuto dai test effettuati su celle simmetriche non formate LNMO-LNMO, grafico completo (sopra) e zoom ad alte e medie frequenze (sotto). I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva.

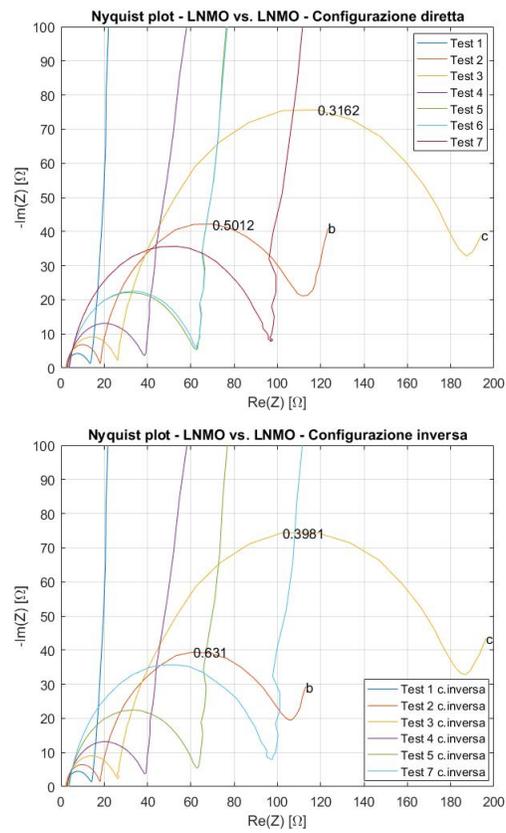


Figura 3.18: Grafici di Nyquist per le celle simmetriche non formate LNMO-LNMO, risultati test in configurazione diretta (sopra) ed inversa (sotto).

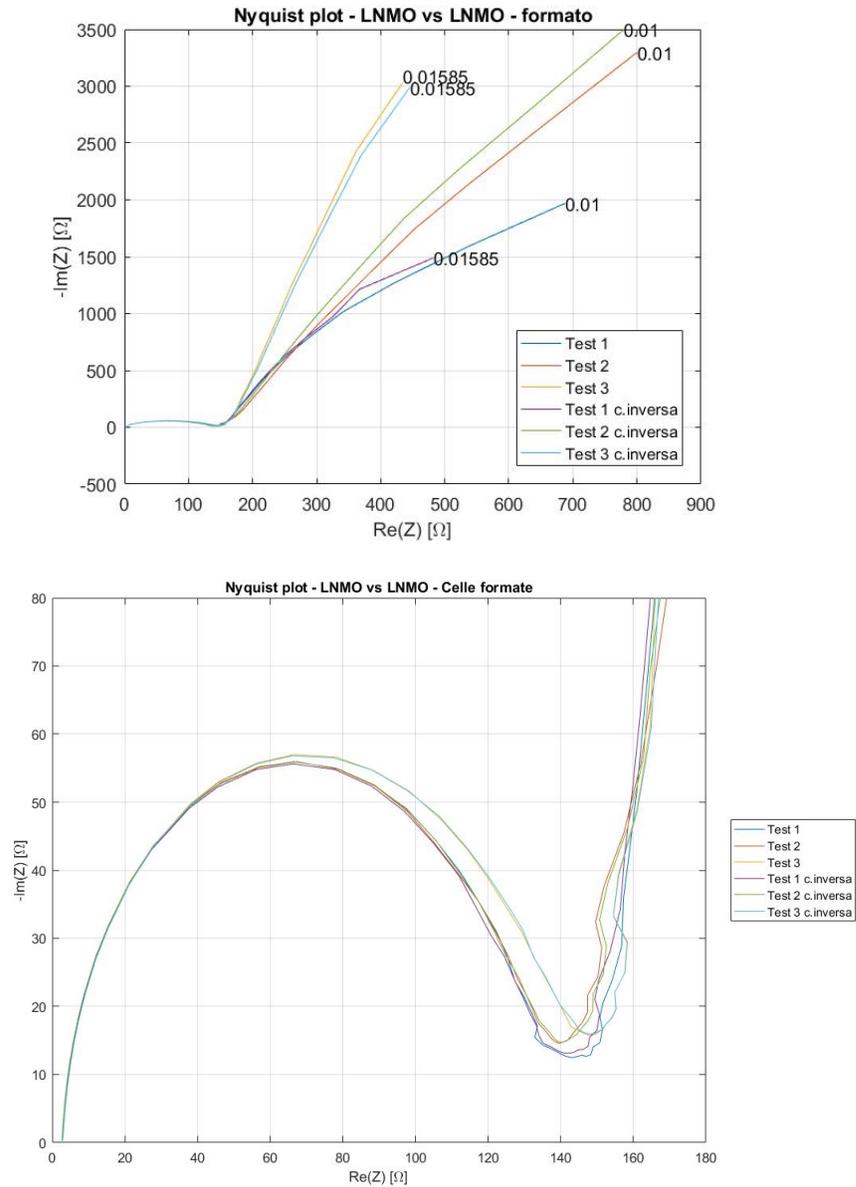


Figura 3.19: Grafico di Nyquist ottenuto dai test effettuati su celle simmetriche formate LNMO-LNMO, grafico completo (sopra) e zoom ad alte e medie frequenze (sotto). I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva.

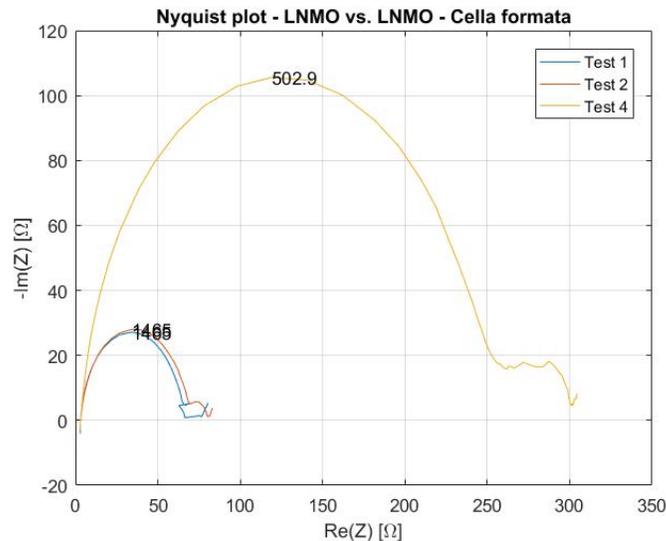


Figura 3.20: Grafico di Nyquist ottenuto dai test effettuati su celle simmetriche formate LNMO-LNMO, secondo set di dati, grafico completo. I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva.

### Cella completa

I test sulla cella completa non formata hanno mostrato in generale un comportamento stabile (vedasi le Fig. 3.21). Sono stati effettuati quattro test: i primi due tentativi hanno mostrato un comportamento simile, senza instabilità nella misurazione legate a reazioni avvenenti nella cella; il terzo e quarto test hanno mostrato comportamenti molto simili ai precedenti test, sebbene ci siano delle discrepanze in termini di andamento. Nonostante le differenze, i quattro test mostrano come le celle siano sottoposte alle stesse dinamiche interne, con effetti paragonabili in termini di impedenza. La presenza dei semicerchi ad alte frequenze sottintende la presenza degli stessi fenomeni elettrochimici, avvenenti a simili frequenze, quindi con costanti di tempo simili. Inoltre va sottolineato che in termini di resistenza ohmica, legata al trasporto degli ioni attraverso la soluzione elettrolitica e rappresentata dall'intercetta sull'asse delle ascisse, tutte le curve sono paragonabili. Un ulteriore dato interessante sarebbe stato quello riguardante i contributi dei singoli elettrodi, ma essendo stati i test eseguiti su celle diverse, non c'è modo di risalire ad essi in queste condizioni.

L'analisi spettroscopica si è conclusa con la sperimentazione delle celle complete preventivamente sottoposte a ciclagioni. Sono state utilizzate due celle, le quali sono state successivamente smantellate e riassemblate per formare le celle simmetriche Grafite-Grafite ed LNMO-LNMO precedentemente illustrate. Sono stati effettuati complessivamente due test (qui denominati Test A e Test B). I risultati del Test A hanno prodotto un profilo d'impedenza chiaro, con poca

instabilità, caratterizzato da un semicerchio e da un ramo ascendente legato alla diffusione degli ioni di Litio all'interno della struttura del materiale, fenomeno caratteristico alle basse frequenze, con una costante di tempo alta. I risultati del Test B hanno prodotto delle curve molto dissimili alle precedenti, contraddistinte sempre da un semicerchio paragonabile in ampiezza ai corrispettivi del Test A, però da un ramo diffusivo poco pronunciato. Questa grande discrepanza è stata causata da un'enorme incertezza sul OCV, inspiegabilmente passato da più di 2 V ad un ordine di grandezza pari a  $10^{-3}$ V. Questa variazione ha attivamente influenzato i secondi risultati. Prendendo in considerazione i risultati delle celle simmetriche ed i risultati del Test A, proposti in Fig. 3.22, si può supporre che il maggior contributo all'impedenza proviene dal catodo, specie per quanto riguarda il ramo diffusivo. Si può concludere che la diffusione degli ioni di Litio durante l'intercalazione nel catodo porta ad un'elevata impedenza, la quale si manifesta su scale di tempo lunghe.

Come ultima operazione è stato operato un confronto tra i risultati sperimentali ottenuti per le celle simmetriche ed i dati sperimentali per le celle complete. Seguendo il lavoro di Momma et al. [24], si può confrontare il valore di impedenza delle celle complete con il medesimo valore ottenuto dalla semisomma delle impedenze delle celle simmetriche, ossia come

$$Z_{cella}^* = \frac{1}{2} Z_{anodo} + \frac{1}{2} Z_{catodo} . \quad (3.4)$$

Ovviamente sono stati sommati i valori relativi ad ogni frequenza. Questa operazione è stata eseguita per entrambi i set di dati, i risultati sono consultabili nelle Figure 3.24 e 3.25. Si riscontra una certa similitudine tra la semisomma dei dati provenienti dal primo set e i risultati per la seconda cella; similmente, si ha riscontro tra il risultato tra la prima cella ed i risultati del primo set. La similitudine dei dati è un buon segno per quanto riguarda la bontà della sperimentazione e la riproducibilità dei comportamenti. La discrepanza tra le semisomme ed i dati sperimentali è legata a vari aspetti, uno tra i quali l'assemblaggio e lo smembramento successivo delle celle, operazioni che possono portare in contatto gli elettrodi con agenti esterni capaci di modificarne i risultati. L'effetto è ben visibile, seppure limitato.

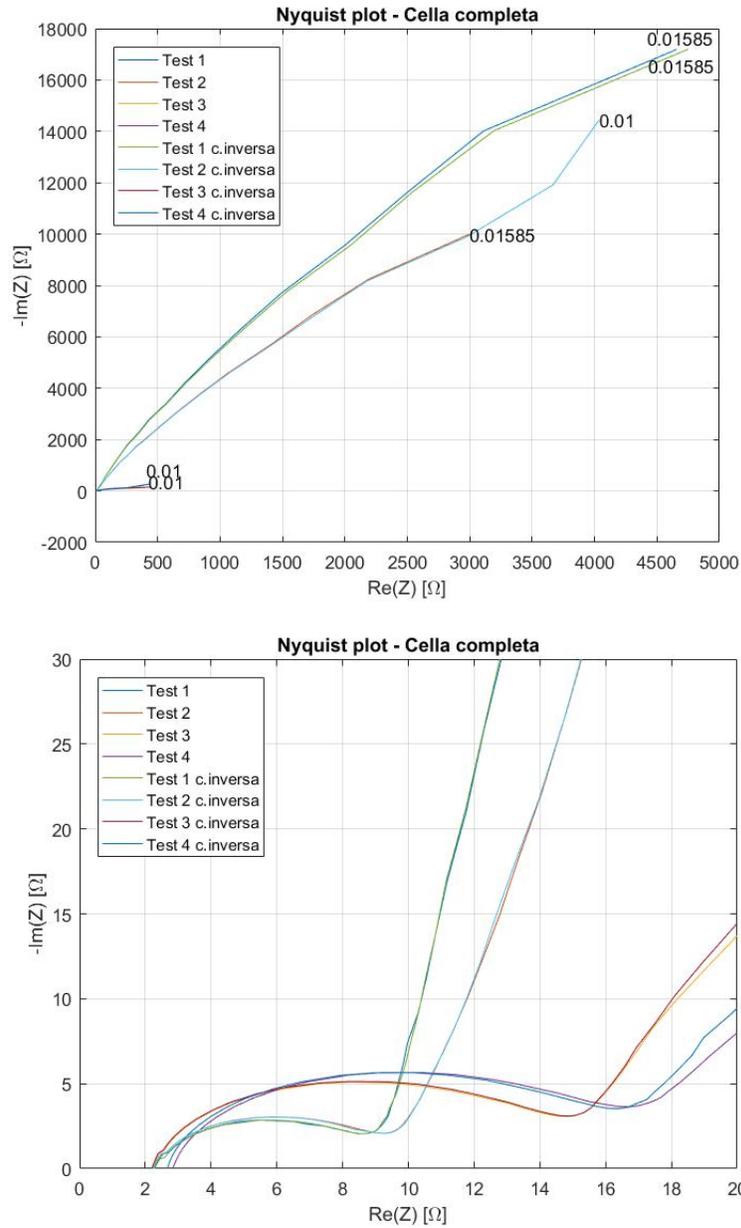


Figura 3.21: Grafico di Nyquist ottenuto dai test effettuati su celle complete non formate, grafico completo (sopra) e zoom ad alte e medie frequenze (sotto). I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva.

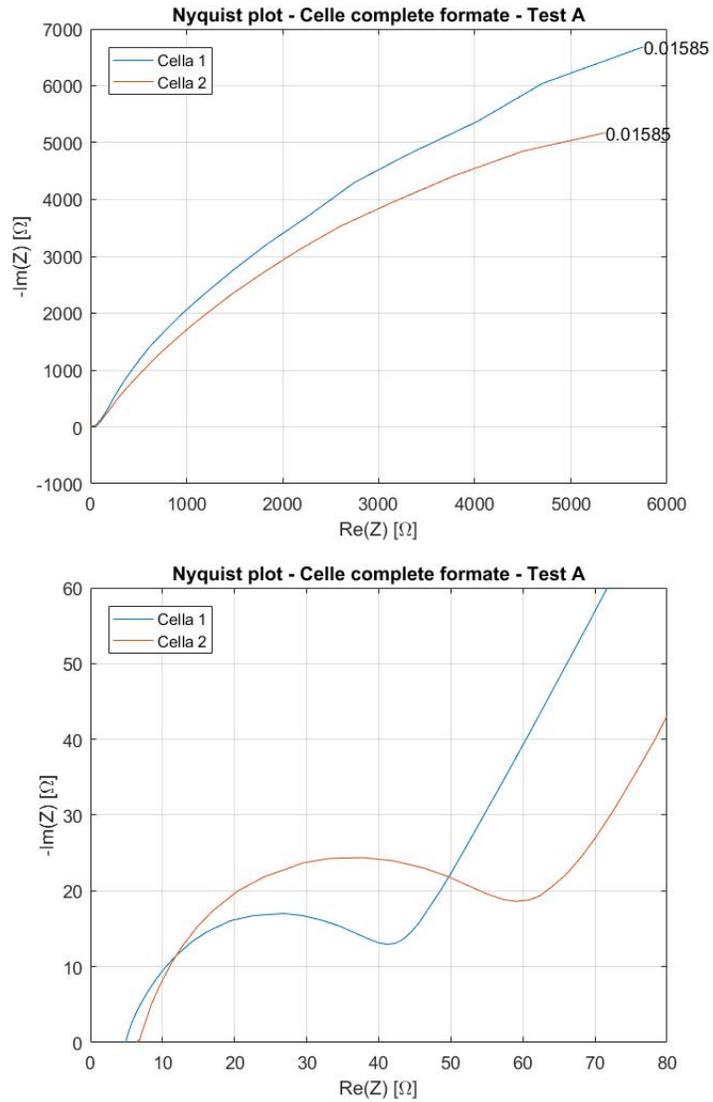


Figura 3.22: Grafico di Nyquist ottenuto dal Test A, effettuato su celle complete formate, grafico completo (sopra) e zoom ad alte e medie frequenze (sotto). I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva.

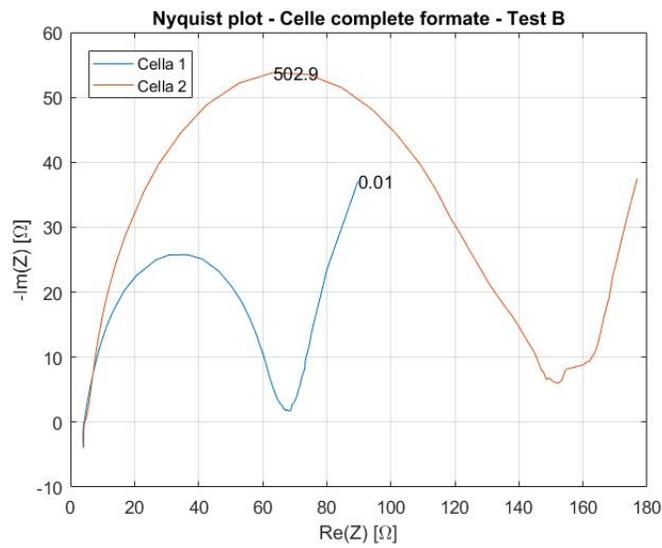


Figura 3.23: Grafico di Nyquist ottenuto dal Test A, effettuato su celle complete formate. I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva.

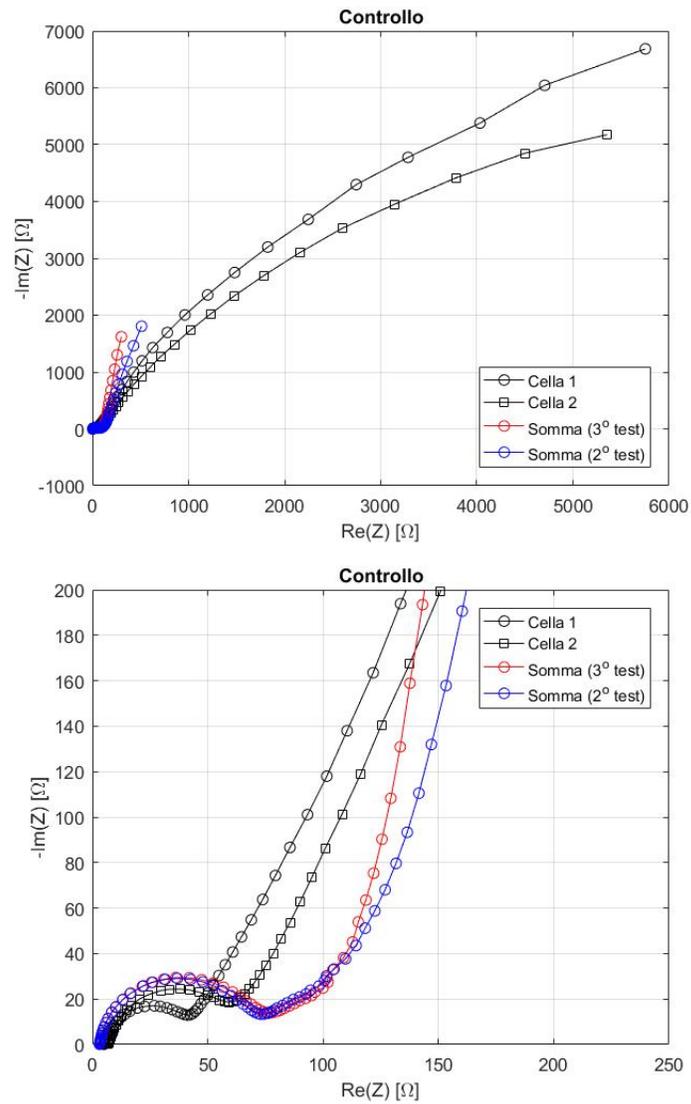


Figura 3.24: Confronto tra la semisomma dei dati appartenenti al primo set ed i dati sperimentali relativi alle celle complete. In alto il risultato completo, in basso lo zoom ad alte frequenze.

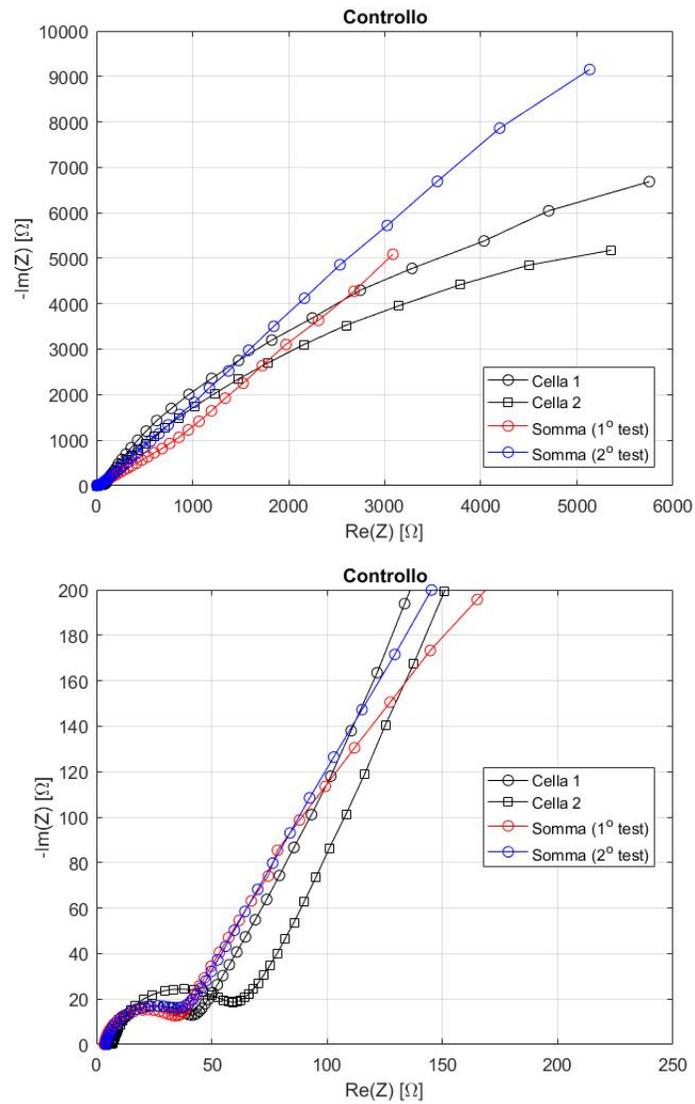


Figura 3.25: Confronto tra la semisomma dei dati appartenenti al primo set ed i dati sperimentali relativi alle celle complete. In alto il risultato completo, in basso lo zoom ad alte frequenze.

## Capitolo 4

# Modello matematico e validazione

### 4.1 Modello di Newman

Il modello di Newman usato qui è stato formulato nei primi anni 90 del secolo scorso da John Newman e sviluppato in vari lavori sperimentali da Newman stesso assieme a Marc Doyle e Thomas F. Fueller [25, 26]. Questo modello è stato inizialmente pensato per la modellizzazione dei processi di carica e scarica galvanostatica in celle LMO ( $Li_yMn_2O_4$ )/Grafite, con l'uso di vari elettroliti convenzionali (EC assieme ad un co-solvente carbonato ed un soluto salino quale  $LiFP_6$ , in varie composizioni differenti[27]). Il modello è pseudo-2D (P2D), ossia un modello le cui variabili spaziali indipendenti sono x (dimensione perpendicolare allo spessore della cella) ed r (dimensione radiale, usato per le singole particelle di materiale). Assieme a queste, si aggiunge la dimensione temporale t. Il modello si basa su fenomeni di trasporto, elettrochimici e termodinamici, descritti attraverso un set di equazioni differenziali non lineari alle derivate parziali.

La simulazione e la validazione delle prove sono state effettuate mediante l'ausilio del software COMSOL Multiphysics®. Questo software include varie interfacce create appositamente per un'ampia gamma di problematiche ingegneristiche, tra cui il design delle batterie Litio-ione. Tutte le equazioni del modello di Newman sono già incluse all'interno del risolutore dell'interfaccia batteria Litio-ione di COMSOL Multiphysics®, il quale utilizza il metodo degli elementi finiti (FEM) con una mesh adattiva per la simulazione.

Al fine di permettere una chiara esposizione dell'insieme di equazioni, si riportano la tabella 4.1 trattante la nomenclatura dei principali parametri fisici e la tabella 4.3 dei pedici utilizzati.

Note le nomenclature, si elencano le principali sei equazioni definenti il modello di Newman:

Simbolo	Parametro
$i$	densità di corrente
$i_0$	densità di corrente di scambio
$\sigma$	conduttività elettrica
$\phi$	potenziale
$D$	diffusività o coefficiente di diffusione
$r_p$	raggio delle particelle
$a_v$	area specifica superficiale
$\eta$	sovratensione
$\epsilon$	porosità
$c$	concentrazione
$k$	costante di reazione
$F$	costante di Faraday
$\rho$	densità
$soc$	stato di carica
$L$	spessore di uno strato
$E_{eq}$	potenziale di equilibrio (OCV)
$f$	coefficiente dell'attività chimica
$t$	numero di trasporto
$N_i$	flusso molare della specie $i$ -esima
$\nu_{+/-}$	numero di anioni/cationi che dissociano da una mole di elettrolita
$Q$	sorgenti di corrente nel dominio

Tabella 4.1: Nomenclatura dei parametri fisici usati nel modello.

Pedice	Significato
s	fase solida
l	fase liquida
ref	riferimento
c	catodo
a	anodo
+	positivo
-	negativo
S	separatore

Tabella 4.3: Pedici utilizzati.

- flusso ionico nell'elettrolita, espresso in  $mol \cdot (m^2s)^{-1}$ :

$$N_l = -D_l \nabla c_l + \frac{i_l t_+}{F}; \quad (4.1)$$

- densità di corrente elettrolitica:

$$i_l = -\sigma_l \nabla \phi_l + \frac{\sigma RT}{F} \left(1 + \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_l}\right) (1 - t_+^0) \nabla \ln f\right); \quad (4.2)$$

- conservazione della corrente elettrolitica:

$$\nabla \cdot i_l = \nabla \cdot \left(-\sigma_l \nabla \phi_l + \frac{\sigma RT}{F} \left(1 + \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_l}\right) (1 - t_+^0) \nabla \ln f\right)\right) = i_{tot} + Q_l; \quad (4.3)$$

- bilancio in massa del sale di Litio presente nell'elettrolita:

$$\epsilon_l \frac{\partial c_l}{\partial t} + \nabla \cdot (-\epsilon_l D_l \nabla c_l) = R_l - \left(\frac{i_{tot} + Q_l}{F}\right) t_+; \quad (4.4)$$

- densità di corrente nell'elettrodo, definito mediante la legge di Ohm:

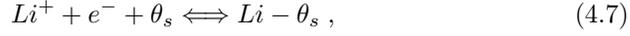
$$i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s; \quad (4.5)$$

- conservazione della corrente elettrica:

$$\nabla \cdot i_s = -i_{tot} + Q_s. \quad (4.6)$$

Le equazioni 4.3 e 4.6 sono incluse nel modello utilizzato per le validazioni ma, come suggerito in [28] ed in [25], possono essere sostituite da equazioni differenti.

Nel caso di processi di trasferimento di carica, il processo di inserzione del Litio assume la forma descritta come



ove  $\theta_s$  rappresenta un sito di intercalazione nel materiale attivo. Com'è noto, questa è una reazione di tipo interfacciale, che accade nella zona di contatto tra elettrodo ed elettrolita. Questo processo influisce sulle densità di corrente elettronica ed elettrica e ciò è espresso in un paio di equazioni che si rifanno all'equazione di Butler-Volmer, ossia:

$$\nabla \cdot i_l = a_v i_o \left( \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right) ; \quad (4.8)$$

$$\nabla \cdot i_s = -a_v i_o \left( \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right) . \quad (4.9)$$

La densità di corrente di trasferimento è espressa nella forma:

$$i_0 = F(k_c)^{\alpha_a} (k_a)^{\alpha_c} (c_{s,max} - c_s)^{\alpha_a} c_s^{\alpha_c} \left( \frac{c_l}{c_{l,ref}} \right)^{\alpha_a} . \quad (4.10)$$

L'area specifica superficiale di ognuno dei due elettrodi è espressa dalla formulazione seguente:

$$a_v = \frac{3\epsilon_s}{r_p} . \quad (4.11)$$

Nelle Eq. 4.8 e 4.9, ricorre il termine della sovratensione  $\eta$ , a sua volta esprimibile come:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} . \quad (4.12)$$

Alla luce delle precedenti equazioni, si definiscono tutte le variabili dipendenti per cui il modello va risolto, esse sono: il potenziale elettrico  $\phi_s$ , il potenziale elettrolitico  $\phi_l$ , la concentrazione di Litio nelle particelle degli elettrodi  $c_s$ , la concentrazione salina nell'elettrolita  $c_l$ . Oltre a queste variabili, ci sono altre grandezze derivate di interesse, prima fra tutte la grandezza «stato di carica» o *soc*. Essa è definita come:

$$soc = \frac{c_s}{c_{s,max}} = \frac{Q}{Q_{teorica}} , \quad (4.13)$$

ove  $Q$  identifica la capacità della cella, reale a numeratore, teorica a denominatore.

Essendo tutte le relazioni precedenti equazioni differenziali alle derivate parziali, si rende necessario l'elenco delle condizioni al contorno. Nello specifico esse sono:

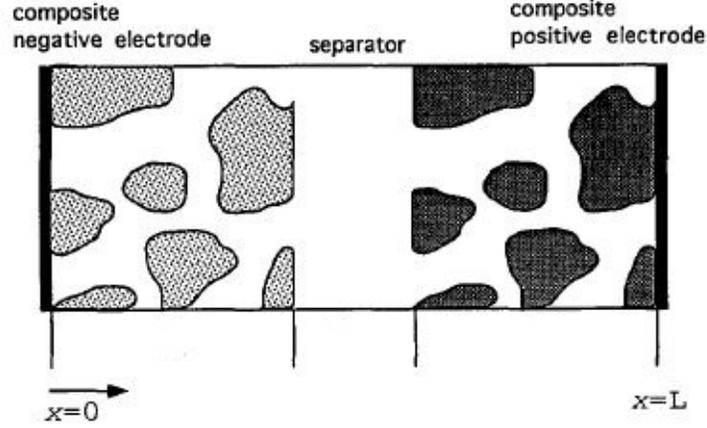


Figura 4.1: Rappresentazione semplificata della cella in cui sono riportati i limiti della dimensione spaziale  $x$  e gli strati che la compongono.

- flusso di ioni nullo all'interfaccia tra gli elettrodi porosi ed i rispettivi collettori di corrente:

$$\begin{cases} -n \cdot N_l|_{x=L_{cc,neg}} = 0 \\ -n \cdot N_l|_{x=L_{cc,neg}+L_{sep}+L_{pos}+L_{cc,pos}} = 0 \end{cases} ; \quad (4.14)$$

- isolamento agli estremi della cella:

$$\begin{cases} -n \cdot i_l|_{x=0 \vee x=L} = 0 \\ -n \cdot i_s|_{x=0 \vee x=L} = 0 \end{cases} ; \quad (4.15)$$

- condizione elettrica di «terra», ossia l'imposizione di potenziale nullo all'estremo del collettore negativo di corrente:

$$\phi_s|_{x=0} = 0 ; \quad (4.16)$$

- densità di corrente elettrica definita all'estremo del collettore di corrente positivo:

$$i_s|_{x=L} = i_{app} ; \quad (4.17)$$

- valori iniziali definiti per il potenziale elettrico, il potenziale elettrolito e la concentrazione salina dell'elettrolita:

$$\begin{cases} \phi_l|_{t=0} = E_{eq,neg}(soc_0,neg) \\ \phi_s|_{t=0} = E_{eq,pos}(soc_0,pos) - E_{eq,neg}(soc_0,neg) \\ c_l|_{t=0} = c_{l,0} \end{cases} . \quad (4.18)$$

Le equazioni appena elencate sono tutte definite nel dominio temporale e nella direzione dello spessore della cella. È necessario definire un'altra relazione nella dimensione radiale della particella. Si è ipotizzato che il materiale dell'elettrodo sia formato da particelle sferiche di raggio  $r_{p,pos}$  per l'elettrodo positivo ed  $r_{p,neg}$  per l'elettrodo negativo. Queste particelle sono interessate dal fenomeno della diffusione, meccanismo di trasporto del Litio all'interno della particella. L'equazione generale che definisce la diffusione è nella forma:[25]

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \left[ \frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right]. \quad (4.19)$$

Questa equazione è definita nel caso di coefficiente di diffusione costante lungo la dimensione  $r$ , in alternativa la formulazione assume la forma

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot (-D_s \nabla c_s). \quad (4.20)$$

Questa equazione necessita di due condizioni al contorno, una nel dominio spaziale ed una nel dominio temporale. Esse sono:

$$\left( \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)_{r=0} = 0; \quad (4.21)$$

$$-D_s \left( \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)_{r=r_p} = \frac{-\nabla \cdot i_s}{F a_v}. \quad (4.22)$$

#### 4.1.1 Teoria degli elettrodi porosi

La presenza di elettrodi porosi, con elettrolita presente nella matrice porosa, necessita una correzione delle precedenti equazioni. La definizione della corrente nel dominio dell'elettrolita (Equazione 4.3), la definizione della corrente elettrica nel dominio degli elettrodi (Equazione 4.5) e l'equazione della diffusione del Litio nelle particelle di materiale attivo (Eq. 4.20) sono nella stessa forma. Le altre equazioni del modello sono:

- bilancio in massa nel dominio dell'elettrolita,

$$\frac{\partial \epsilon_l c_l}{\partial t} + \nabla \cdot N_l = R_l; \quad (4.23)$$

- conservazione della corrente elettrolitica,

$$\nabla \cdot i_l = i_{v,tot} + Q_l; \quad (4.24)$$

- conservazione della corrente elettrica,

$$\nabla \cdot i_s = -i_{v,tot} + Q_s; \quad (4.25)$$

- flusso ionico nel dominio dell'elettrolita:

$$N_l = -D_{l,eff} \nabla c_l + \frac{i_l t_+}{F} . \quad (4.26)$$

Il termine  $R_l$  identifica la sorgente di ioni dell'elettrolita, definito come

$$R_l = R_{l,p} + R_{l,src} = - \sum_m \frac{\nu_{Li,m} i_{v,m}}{F} - \frac{\nu_{Li} i_{v,dI}}{n_m F} + R_{l,src} , \quad (4.27)$$

ove  $R_{l,p}$  è il termine sorgente interna, a cui si aggiunge l'eventuale presenza di sorgenti addizionali  $R_{l,src}$ .

$R_{l,p}$  è reso come

$$R_{l,p} = - \sum_m a_{v,m} \frac{\nu_{Li\theta,m} i_{loc,m}}{n_m F} . \quad (4.28)$$

Il coefficiente  $\nu_{Li}$  corrisponde al quantitativo di Litio che dissocia dall'elettrolita. In generale, il coefficiente stechiometrico  $\nu_i$  si definisce a partire dalla generica reazione di ossido-riduzione che avviene in ognuno degli elettrodi:



Questa reazione può essere riscritta alla luce della reazione di intercalazione, esposta nella formula 4.7. Se si sostituiscono la specie ossidata ed la specie ridotta con lo ione  $Li^+$  e il sito di intercalazione  $\theta$ , aggiungendo la presenza dell'anione che lega con il catione Litio, si ottengono i coefficienti stechiometrici usati in molte delle correlazioni esposte, ossia

$$\nu_{Li^+} = -1 \quad \nu_{An^-} = 0 \quad \nu_{Li\theta} = 1 . \quad (4.30)$$

Da questi valori si possono ottenere anche il numero di elettroni coinvolti nelle reazioni di inserzione, come riportato sempre nell'espressione 4.7, e dato come:

$$n = - \sum_i z_i \cdot \nu_i . \quad (4.31)$$

Con la denominazione  $i_{loc,m}$  [ $A m^{-2}$ ] si identifica la corrente legata al trasferimento di carica che avviene all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita per la reazione m-esima. Questa corrente identifica anche il valore delle correnti elettrolitica ed elettrica all'interfaccia perpendicolarmente alla superficie interfacciale:

$$\begin{cases} i_l \cdot n = \sum_m i_{loc,m} \\ i_s \cdot n = \sum_m i_{loc,m} \end{cases} . \quad (4.32)$$

La corrente di trasferimento è fondamentale al fine della definizione della corrente totale che scorre nella cella: prendendo in considerazione ogni fenomeno cinetico, termodinamico e di trasporto, la corrente di trasferimento è legata

ad ogni aspetto fenomenologico dell'elettrochimica. La corrente totale nella cella prende in considerazione questo dato assieme al dato dell'area superficiale specifica, ossia

$$i_{tot} = \sum_i^{n_{reazioni}} -a_{v,i} i_{loc,i} . \quad (4.33)$$

In materiali porosi, le proprietà di trasporto richiedono una modifica al fine di tener conto del reale percorso che le specie chimiche intraprendono al fine dell'intercalazione. Questo fenomeno è legato alla porosità ed alla tortuosità dei pori. Le proprietà di trasporto variano seguendo le correlazioni di Bruggerman, espresse come:

$$\begin{cases} \sigma_{eff,i} = \sigma_i \epsilon_i^{1.5} & i = s, l \\ D_{eff,I} = \epsilon_i^{1.5} D_i & i = s, l \end{cases} \quad (4.34)$$

La diffusività effettiva prende in considerazione la tortuosità definita da Bruggerman come

$$\tau_B = \frac{1}{\epsilon_i^{0.5}} , \quad (4.35)$$

quindi, la diffusività si determina nella forma dell'Equazione 4.34 attraverso una serie di passaggi, ossia

$$D_{eff,B} = \frac{\epsilon_i}{\tau_B} \cdot D_i = \epsilon_i^{1.5} D_i . \quad (4.36)$$

La variazione del primo set di equazioni per adattare all'elettrochimica degli elettrodi porosi porta con sé la definizione di una nuova variabile dipendente,  $\Delta\phi_{s,film}$ , la variazione di potenziale a cavallo del film che si origina all'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita, ossia il SEI (Paragrafo 2.2.2.1). L'equazione che ne governa il valore è

$$\Delta\phi_{s,film} = i_{tot} R_{film} , \quad (4.37)$$

ove  $R_{film}$  è la resistenza del SEI, espressa in  $[\Omega m^2]$ . Il suo valore è determinabile sperimentalmente. Ottenuta questa caduta di potenziale, essa va inclusa nella precedente definizione della sovratensione (Eq. 4.12), quindi

$$\eta = \phi_s - \phi_l - \Delta\phi_{s,film} - E_{eq}(soc) . \quad (4.38)$$

### 4.1.2 Capacità del doppio strato

All'interfaccia tra l'elettrodo poroso e l'elettrolita si origina il cosiddetto strato doppio, descritto precedentemente nella Sezione 3.2.2, in relazione alla prova di pulse charge. Il modello implementato prevede un'importante semplificazione: la capacità dello strato doppio viene considerato costante. Considerato ciò, si definisce la corrente dello strato doppio,  $i_{dl}$ , come la corrente di natura faradica dovuta all'interazione elettrodo-elettrolita, che scorre tra le ideali piastre parallele del condensatore che rappresenta il fenomeno. Questa corrente è definita come:

$$i_{dl} = \left( \frac{\partial(\phi_s - \phi_l - \Delta\phi_{s,film})}{\partial t} \right) \cdot C_{dl} . \quad (4.39)$$

Questo contributo di corrente faradica dovrà essere successivamente unita alle correnti di natura non-faradica (ossia esterne all'interazione tra le fasi solida e liquida), al fine di definire la corrente totale che fluisce nella cella:

$$i_{tot} = i_{NF} + i_F . \quad (4.40)$$

## 4.2 Modello circuitale

In questa sezione si introduce il modello matematico utilizzato per la simulazione del comportamento delle celle nella prova di spettroscopia, congiuntamente al modello di Newman. Il principio di base di questo modello è stabilire un equivalente elettrico della cella capace di simularne il comportamento, attraverso l'uso di semplici elementi circuitali. Ognuno di questi elementi circuitali è pensato per rappresentare un fenomeno della cella, quali le perdite di natura resistiva, gli accumuli di carica e la diffusione, stabilendo così un ponte tra grandezze elettriche e fenomeni elettrochimici. Si sottolinea la diversa natura fisica del modello e della cella.

Questo modello è stato utilizzato congiuntamente al modello di Newman al fine di permetterne un confronto. Il modello circuitale è un modello strutturale, ossia costruito a partire dalla congiunzione di diversi elementi connessi fra loro, descritti da leggi diverse e rappresentanti diversi fenomeni fisici. Ogni elemento descrive un fenomeno e, nell'insieme, il circuito dovrebbe rappresentare la totalità dei maggiori fenomeni elettrochimici avvenenti nella cella. Questo modello presenta subito un vantaggio, ossia il ridotto numero di parametri necessari per la validazione. Il classico modello di Newman deve essere validato considerando svariati parametri, molti dei quali dipendenti da variabili come la concentrazione salina nell'elettrolita. Lo scopo di entrambi i modelli è l'interpretazione della prova EIS nonché la determinazione dei parametri più importanti (resistenze, capacitance, etc...). Nella sezione dedicata alla validazione sarà effettuato un confronto tra i due modelli a partire dal risultato ottenuto. Prima di introdurre i modelli circuitali utilizzati, è necessario effettuare una panoramica completa sui componenti circuitali e sul loro significato fisico.

### 4.2.1 Elementi circuitali

Si elencano i vari componenti circuitali, con le loro equazioni costitutive ed il significato fisico. Con il simbolo  $\omega$  si indica la pulsazione, pari a  $2\pi f$ . Gli elementi qui utilizzati sono:

- il resistore (o resistenza)  $R$  rappresenta i fenomeni dissipativi dovuti a barriere di potenziale o a fenomeni caratterizzati da una bassa conduzione elettrica, essa ha equazione costitutiva nella forma

$$Z_r(j\omega) = R ; \quad (4.41)$$

- il condensatore  $C$  rappresenta l'accumulo locale di cariche elettriche nel sistema su piani paralleli, generanti un campo elettrico nel mezzo; questo

elemento è utile a rappresentare lo strato doppio (come il SEI) nella fase di carica; l'impedenza associata è nella forma

$$Z_c(j\omega) = \frac{1}{j\omega C} ; \quad (4.42)$$

- l'induttore L rappresenta l'accumulo di energia magnetica o la presenza di forze elettromotrici indotte che causano lo spostamento di elettroni; questo elemento può essere usato per rappresentare i fenomeni elettromagnetici nei conduttori esterni alla batteria; l'impedenza ha forma

$$Z_L(j\omega) = j\omega L ; \quad (4.43)$$

- l'elemento a fase costante (o «constant phase element» o CPE) è l'elemento circuitale che permette di rappresentare il comportamento non ideale dello strato doppio, esso permette di rappresentarne l'accumulo di cariche come se esso fosse un condensatore imperfetto; il CPE è collegato pertanto collegato ad altri elementi circuitali, ma ne amplia il significato uscendo dal solco dell'idealità; l'equazione costitutiva è nella forma

$$Z_{CPE}(j\omega) = \frac{1}{A \cdot (j\omega)^n} , \quad (4.44)$$

ove A è il fattore di proporzionalità e l'esponente n varia da 0 ad 1; se  $n = 0$ , il CPE rappresenta una normale resistenza, se  $n = 1$ , esso rappresenta una capacità, associata ad un condensatore ideale;

- l'elemento di Warburg (o impedenza di trasferimento di massa) W è definito per rappresentare la diffusione all'interno degli elettrodi porosi durante le fasi di lavoro della cella; l'impedenza è espressa nella forma

$$Z_W(j\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - j) , \quad (4.45)$$

ove  $\sigma$  è il coefficiente di Warburg, dipendente da grandezze quali i coefficienti di diffusione e le concentrazioni delle specie che si ossidano e si riducono nelle reazioni interne all'elettrodo.

### 4.2.2 Modelli circuitali proposti

Il modello illustrato prevede l'utilizzo di vari schemi circuitali diversi con conseguente fitting dei parametri. Questo compito è stato affidato al software EIS Analyzer. I due circuiti proposti rappresentano due varianti del circuito proposto nel lavoro svolto da Momma et al. ([24]). Nel lavoro originale, il circuito è composto da cinque sezioni: impedenza del conduttore esterno, resistenza dell'elettrolita (o resistenza ohmica, già introdotta nel lavoro sperimentale, Sezione 3.2.3), impedenza dell'anodo ed impedenza del catodo. Il circuito proposto da Momma (Fig. 4.2) prevede l'utilizzo di vari elementi a fase costante per simulare l'accumulo di cariche sia all'interno dello elettrodo stesso che nell'eventuale

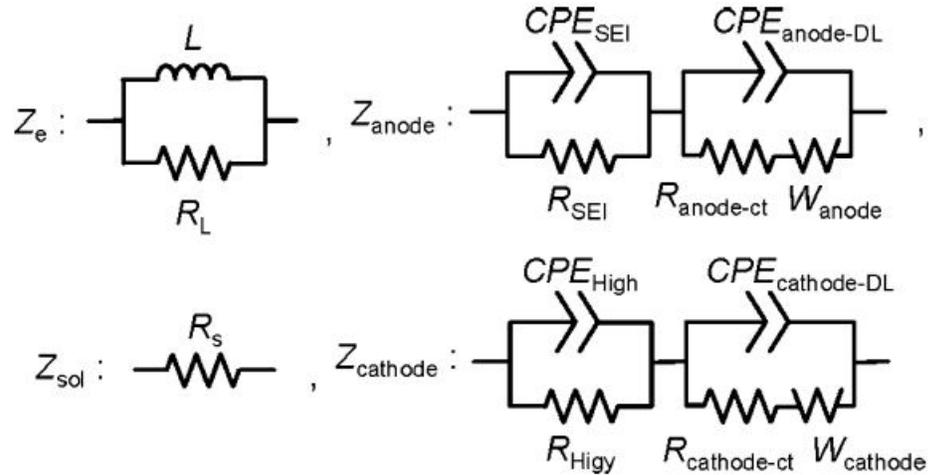


Figura 4.2: Figura riportante le quattro impedenze circuitali proposti nel lavoro di Momma et al. [24]

strato doppio associato ad ognuno degli elettrodi. Questo circuito è stato scelto per la ampia compatibilità alla fisica della cella, sfruttando l'equivalente teorico tra gli elementi elettrici ed i fenomeni elettrochimici. Si è proceduto con alcune piccole modifiche al circuito proposto. In entrambi i modelli circuitali proposti, tutti gli elementi a fase costante sono stati sostituiti da semplici capacitance.

La prima variante è stata utilizzata per modellare il comportamento delle celle simmetriche (Fig. 4.3). È presente una resistenza associata alle perdite ohmiche nell'elettrolita, una prima rete RC associata allo strato SEI o CEI (a seconda dell'elettrodo considerato) ed infine una rete RC con un elemento di Warburg per modellizzare l'elettrodo poroso in sé. La seconda variante (Fig. 4.4) è simile alla prima, rappresenta un'estensione del ragionamento alla base della scelta del primo circuito. Al suo interno si può notare la resistenza associata alle perdite ohmiche nell'elettrolita e due sottoreti associate agli strati SEI/CEI e ad ogni elettrodo. La scelta dei circuiti qui presentati è un ottimo compromesso tra la necessità di validare i risultati e la possibilità di interpretarli.

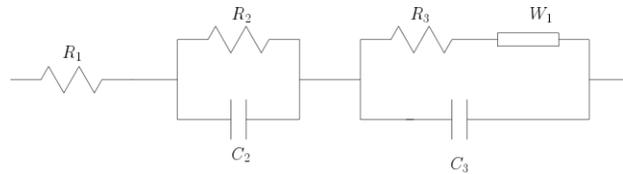


Figura 4.3: Modello circuitale proposto per la validazione dei dati di impedenza associati alle celle simmetriche.

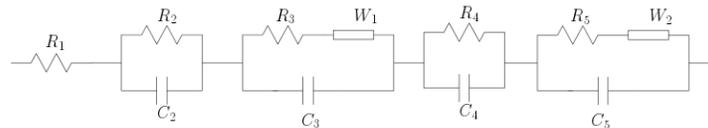


Figura 4.4: Modello circuitale proposto per la validazione dei dati di impedenza associati alla cella completa.

### 4.3 Input del modello

#### Parametri geometrici

I primi parametri di input al modello di Newman sono le grandezze geometriche della cella e degli strati che la compongono: gli spessori dei collettori di corrente, degli elettrodi, del separatore, il diametro della cella, la massa degli elettrodi, dei collettori e del separatore, i loro volumi. Gli spessori sono stati ottenuti mediante misurazione diretta con lo spessimetro, le masse sono state misurate mediante un bilancino di precisione. Sono stati pesati i dischetti interi composti dall'elettrodo, il collettore e la stesa fatta dal binder e dal conduttore elettronico. L'area della cella ed il volume di ogni strato sono stati ottenuti attraverso le formule:

$$A_{cella} = \frac{\pi \cdot D_{cella}}{4} ; \quad (4.46)$$

$$V_i = A_{cella} \cdot L_i . \quad (4.47)$$

Si riassumono tutte le grandezze nelle Tabelle 4.4 e 4.5.

#### Composizione degli elettrodi

Note le masse ed i volumi degli elettrodi, è necessario definirne la composizione e la densità. La densità di alcuni componenti è già nota a priori, come nel caso dei collettori di corrente, dei leganti e dei conduttori elettronici. Nel caso dei materiali attivi costituenti gli elettrodi, i valori delle densità devono essere ricavate dai due dati precedenti. Questa procedura è necessaria per quanto riguarda la Grafite, prodotta industrialmente e protetta da brevetto, mentre

Grandezza	Nomenclatura	Valore
Spessore del collettore negativo di corrente	$L_{neg,cc}$	$1.7 \times 10^{-5}$ m
Spessore dell'elettrodo negativo	$L_{neg}$	$3.77 \times 10^{-5}$ m
Spessore del separatore	$L_{sep}$	$2.6 \times 10^{-5}$ m
Spessore dell'elettrodo positivo	$L_{pos}$	$5.9705 \times 10^{-5}$ m
Spessore del collettore positivo di corrente	$L_{pos,cc}$	$2.475 \times 10^{-5}$ m
Diametro della cella	$D_{cell}$	$1.8 \times 10^{-2}$ m
Area della cella	$A_{cell}$	$2.5447 \times 10^{-4}$ m <sup>2</sup>
Massa dell'elettrodo negativo e del collettore	$M_{neg,tot}$	$40.4 \times 10^{-5}$ kg
Massa dell'elettrodo positivo e del collettore	$M_{pos,tot}$	$35.6 \times 10^{-5}$ kg

Tabella 4.4: Principali parametri geometrici utilizzati nel modello di Newman.

Componente	Volume [m <sup>3</sup> ]
Collettore negativo	$4.326 \times 10^{-9}$
Elettrodo negativo	$1.5193 \times 10^{-8}$
Separatore	$6.6162 \times 10^{-9}$
Elettrodo positivo	$9.5935 \times 10^{-9}$
Collettore positivo	$6.2981 \times 10^{-9}$

Tabella 4.5: Volume di tutti i componenti della cella, derivati dall'Equazione 4.47.

Materiale	Densità $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$
PVDF (legante elettrodo positivo)	1780
CMC (legante elettrodo negativo)	1590
SBR (legante elettrodo negativo)	1520
Carbon black (C45 - negativo)	1800
Carbon black (C65 - positivo)	2250
LNMO	4450
Grafite	2270
Rame (collettore negativo)	8933
Alluminio (collettore positivo)	2700

Tabella 4.6: Densità dei materiali costituenti la cella.

Costituente	Frazione massica ( $x$ )	Frazione volumica ( $y$ )
Materiale attivo (LNMO)	0.9	0.2375
Carbon Black C65	0.05	0.027
PVDF	0.05	0.0344
Elettrolita	/	0.701

Tabella 4.7: Frazioni in massa e volume dei costituenti dell'elettrodo positivo.

non lo è strettamente necessaria per l'LNMO perché non coperto dallo stesso vincolo. Si riportano le densità in Tabella 4.6.

Altra informazione importante è la composizione esatta dell'elettrodo, espressa attraverso le frazioni in massa e volume. Oltre alle frazioni di leganti e di conduttore ionico, si definiscono le frazioni di materiale attivo e di elettrolita presente nell'elettrodo poroso. Quest'ultima frazione coincide effettivamente con la porosità del materiale. Questi due valori giocano un ruolo fondamentale in quanto essi sono parametri operativi difficilmente determinabili a priori, per via dell'incertezza circa il quantitativo di materiale che effettivamente partecipa alle reazioni di intercalazione e deintercalazione del Litio. Dunque, poiché essi hanno un valore peculiare, si fissano dei valori di materiale attivo presente nell'elettrodo, coincidente con il materiale caratteristico (LNMO o Grafite), ma questi parametri saranno modificati successivamente come oggetto della validazione. Si riassumono i valori nelle Tabelle 4.7 e 4.8. Si include come dato anche la porosità del separatore Whatmann©, pari a 0.664 come frazione in volume.

Costituente	Frazione massica ( $x$ )	Frazione volumica ( $y$ )
Materiale attivo (Grafite)	0.9	0.2472
Carbon Black C45	0.005	$\sim 5 \times 10^{-4}$
CMC	0.01	0.0012
SBR	0.02	0.0024
Elettrolita	/	0.74864

Tabella 4.8: Frazioni in massa e volume dei costituenti dell'elettrodo negativo.

**Nelle** tabelle 4.7 e 4.8, il dato iniziale sono le frazioni massiche, note da composizione dei dischetti usati in laboratorio. Le frazioni volumiche sono un dato derivato dalle frazioni massiche, mostrato sia nell'Equazione 4.47 che nelle Tabelle 4.4 e 4.5. In questo modo si ricavano le frazioni volumiche di materiale attivo, conduttore elettronico e leganti, da cui discende la frazione volumica di elettrolita, secondo la formula

$$y_l = 1 - y_{ma} - y_{cs} - y_{binder} . \quad (4.48)$$

### Determinazione della corrente

Come introdotto precedentemente nella Sezione 3.2.1, il valore di corrente da imporre alla cella dipende dalla massa di materiale attivo degli elettrodi e dalla quantità di Litio intercalabile in essi. Nello specifico, si è già introdotta la definizione di stato di carica dell'elettrodo come rapporto tra la concentrazione di Litio intercalato in esso e la massima concentrazione raggiungibile (Equazione 4.13). Il massimo quantitativo di Litio intercalabile è una grandezza necessaria da definire al fine di stabilire i limiti dello stato di carica, noti per essere pari a zero ed all'unità. Per ottenere questo valore, si usa la seguente definizione:

$$c_{s,max} = \frac{q_{th} \cdot \rho_{ma}}{z \cdot F} . \quad (4.49)$$

Stando all'equazione 4.49, il numeratore è la capacità teorica dell'elettrodo, massimo quantitativo di carica accumulabile all'interno dell'elettrodo per unità di massa, la quale è successivamente moltiplicata per la densità, restituendo il valore di capacità teorica volumica. Al denominatore si ha il prodotto tra la costante di Faraday e il numero di elettroni rilasciati nel processo di intercalazione/deintercalazione di uno ione di Litio nell'elettrodo, ossia il numero di moli di elettroni rilasciati per singola mole di materiale attivo partecipante al processo. Come conseguenza, il numeratore rappresenta la carica totale dell'elettrodo per mole di composto. Il rapporto tra i due dà un valore di concentrazione espresso in  $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$ . Si riportano i valori per entrambi gli elettrodi in tabella.

Successivamente, si può introdurre la capacità teorica specifica, formulata come

$$q_{th,el} = \frac{z \cdot F}{PM_{el}} . \quad (4.50)$$

Elettrodo	$c_{s,max} \left[ \frac{mol}{m^3} \right]$	$q_{teorica} \left[ \frac{mAh}{g} \right]$	$PM \left[ \frac{kg}{mol} \right]$
Positivo	24358	146.7	0.18269
Negativo	31500	371.9	0.072

Tabella 4.9: Valori di concentrazione di Litio massima e di capacità specifica degli elettrodi.

Dalla precedente equazione si può descrivere una definizione alternativa all'Equazione 4.49, ossia

$$c_{s,max} = \frac{1 \left[ \frac{mol_{Li}}{mol_{el}} \right] \cdot \rho_{ma,el}}{PM_{el}}. \quad (4.51)$$

L'Equazione 4.51 è perfettamente equivalente alla prima formulazione, il significato fisico di questa è preservato riportando il termine rapporto in moli tra ioni di Litio e moli di elettrodo.

Il valore nominale di corrente da imporre alla cella è collegato all'Equazione 4.51, alla luce del valore di concentrazione massima ottenibile nell'elettrodo. Un problema originato dalla questione è la scelta di quale elettrodo considerare ai fini del dimensionamento della corrente. Nella Tabella è possibile visionare i valori di capacità massima. L'elettrodo che sarà stabilito come riferimento ai fini del calcolo è quello «limitante», ossia quello con la capacità massima raggiungibile minore tra i due. Nel caso in esame, l'elettrodo positivo è limitante, dunque il suo valore di capacità sarà utilizzato ai fini del calcolo del valore della corrente e della relativa densità, attraverso le formule

$$Q_{teorica,pos} = q_{teorica,pos} \cdot M_{ma,pos} = q_{teorica,pos} \cdot x_{ma,pos} \cdot M_{pos}; \quad (4.52)$$

$$I_{1C} = \frac{Q_{teorica,pos}}{1 [h]}; \quad (4.53)$$

$$i_{app} = C_{rate} \cdot \frac{I_{1C}}{A_{cell}}. \quad (4.54)$$

## Proprietà degli elettrodi

Le principali proprietà degli elettrodi che saranno considerate nel presente studio sono i parametri di trasporto, quali la conduttività elettrica e la diffusività, e dati intensivi quali la densità. Per ciò che concerne il presente studio, nessun parametro è stato ricavato sperimentalmente, bensì si è proceduto con dati già ricavati da precedenti prove, con dati provenienti da letteratura o con dati ricavati. I valori di resistività e conducibilità elettrica sono stati ottenuti mediante la prova sperimentale del «metodo delle quattro punte», effettuata nello stesso

Elettrodo	$\rho_{el}$ [ $\Omega m$ ]	$\sigma_{el}$ [ $S m^{-1}$ ]
Positivo	39.4466	0.02535
Negativo	4.9475	0.20212

Tabella 4.10: Valori di conducibilità e resistività elettrica per entrambi gli elettrodi.

laboratorio nell'ambito di un altro lavoro di tesi magistrale [18]. Il test è stato svolto utilizzando gli stessi materiali del presente studio, in forma di dischetti di fattura industriale. Si presentano i risultati in forma tabellare (Tabella 4.10).

### Proprietà dell'elettrolita

Le proprietà dell'elettrolita sono fornite in forma di correlazioni dipendenti da grandezze estensive o intensive, quali la concentrazione di sale nell'elettrolita ( $c_{LiFP_6}$ ) e la temperatura. Tutti i valori qui riportati sono stati estrapolati dal Rif. [29] e sono stati direttamente implementati all'interno del software COMSOL Multiphysics. Si riportano le correlazioni ma si sottolinea anche che tutte le prove sono state effettuate in condizioni isoterme, a temperatura ambiente.

Tutte le proprietà di trasporto presentano una dipendenza dalla temperatura che segue la legge di Arrhenius, ossia sono nelle forma

$$x(c_{LiFP_6}, T) = x(c_{LiFP_6}) \cdot \exp \left[ -\frac{E_{a,i}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]. \quad (4.55)$$

I valori dell'energia di attivazione sono riportati per completezza nella Tabella , con riferimento al relativo parametro.

Oltre alla dipendenza dalla temperatura, si sottolinea la dipendenza dalla concentrazione salina  $c_{LiFP_6}$ , espressa in forma di polinomio per tutti i parametri.

Si possono elencare le relazioni per:

- conducibilità ionica dell'elettrolita

$$\sigma_L(c_{LiFP_6}) = 1.297 \cdot c_{LiFP_6}^3 - 25.1 \cdot c_{LiFP_6}^{1.5} + 33.29 \cdot c_{LiFP_6}; \quad (4.56)$$

- diffusività ionica dell'elettrolita

$$D_L(c_{LiFP_6}) = 5.553 \cdot 10^{-20} c_{LiFP_6}^3 - 2.757 \cdot 10^{-16} c_{LiFP_6}^2 + 2.489 \cdot 10^{-13} c_{LiFP_6} + 3.503 \cdot 10^{-10}; \quad (4.57)$$

- «thermodynamic factor», parte dell'Eq.4.3

$$\left( 1 + \frac{\partial \ln f_+}{\partial \ln c_{LiFP_6}} \right) (c_{LiFP_6}) = -3.61 \cdot 10^{-13} c_{LiFP_6}^4 + 1.136 \cdot 10^{-9} c_{LiFP_6}^3 - 7.292 \cdot 10^{-7} c_{LiFP_6}^2 + 0.001159 \cdot c_{LiFP_6} - 0.2141; \quad (4.58)$$

- coefficiente di trasporto

$$t^+ = -0.128 \cdot c_{LiFP_6}^3 + 0.4106 \cdot c_{LiFP_6}^2 - 0.4717 \cdot c_{LiFP_6} + 0.4492 . \quad (4.59)$$

## Capitolo 5

# Validazione delle prove sperimentali

### 5.1 Ciclazione galvanostatica

Si riportano i grafici delle ciclezioni effettuate sulle celle. Da queste validazioni è stato possibile ottenere i valori delle frazioni molari e degli stati di carica iniziali degli elettrodi. Si ricorda che lo stato di carica è dato come rapporto tra la concentrazione reale e teorica di Litio nell'elettrodo o, in alternativa, come valore tra le capacità reale e quella teorica dell'elettrodo. Quest'ultima informazione rappresenta un dato importante per ciò che riguarda il design della cella. I valori di stato di carica iniziale non sono dati che si possono ottenere da misurazioni dirette in laboratorio, in quanto non sempre è possibile conoscere l'esatta quantità di Litio contenuta nel singolo elettrodo di una cella sperimentale, ossia di fattura non industriale. In vero, in molti casi è possibile conoscere questo valore a priori, sebbene con un certo errore. Nel presente studio non si disponeva di questa informazione in anticipo. Invece, la frazione molare la si può confrontare con i valori iniziali. In questo caso quasi tutti i valori sono più o meno in linea con quelli iniziali, tranne -ad esempio- il valore di frazione di materiale attivo nel catodo in fase di carica con C-rate pari a  $C/5$  (Tabella 5.1). Si sottolinea come questi valori non siano esattamente fissi, in quanto le celle preparate non sono di fattura industriale, bensì assemblate in laboratorio. Ne consegue che gli elettrodi o gli altri componenti (binder e conduttori) non hanno sempre lo stesso peso o spessore.

Per ciò che riguarda i dati ed i grafici, il comportamento è replicato abbastanza fedelmente. Si possono notare nei grafici di carica la presenza dei plateau e delle variazioni in pendenza legati alle reazioni di ossidazione del Manganese e del Nichel, così come riportato nell'analisi effettuata da Arbizzani et al. [30] e mostrato nel grafico proveniente dallo stesso lavoro sperimentale.

Purtroppo il dato presentato nei grafici di validazione presenta degli errori e ciò è dovuto sia ai limiti degli algoritmi di ottimizzazione, i quali si focalizzano

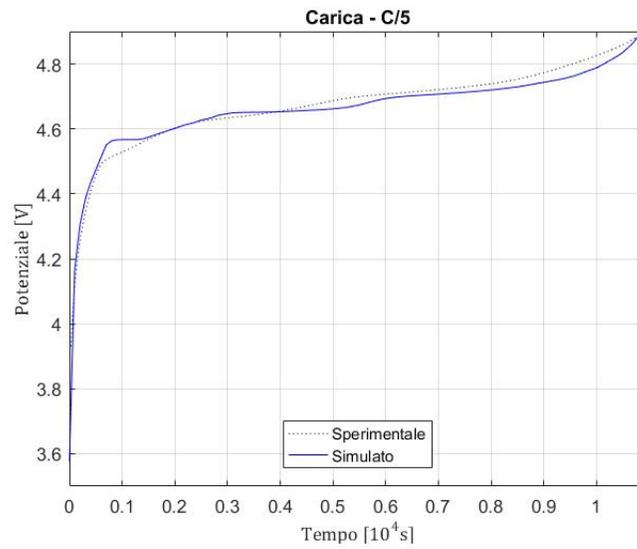


Figura 5.1: Validazione della prova di ciclazione galvanostatica, con C-rate pari a 1/5.

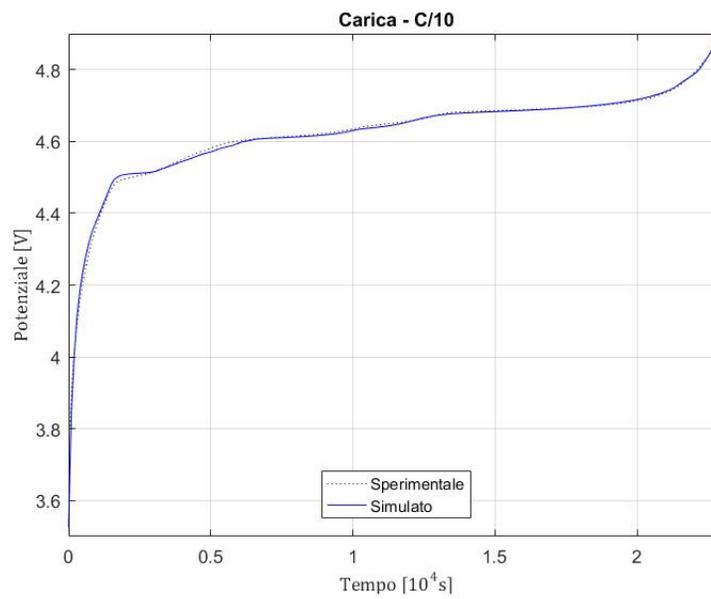


Figura 5.2: Validazione della prova di ciclazione galvanostatica, con C-rate pari a 1/10.

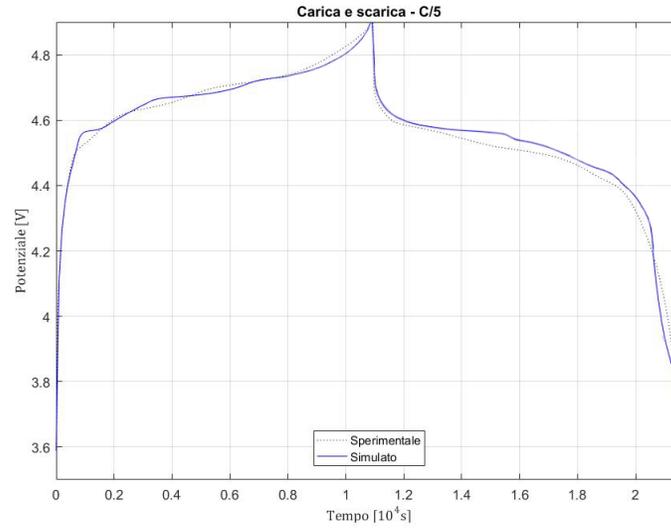


Figura 5.3: Validazione ciclo di carica e scarica della cella a C-rate pari a 1/5.

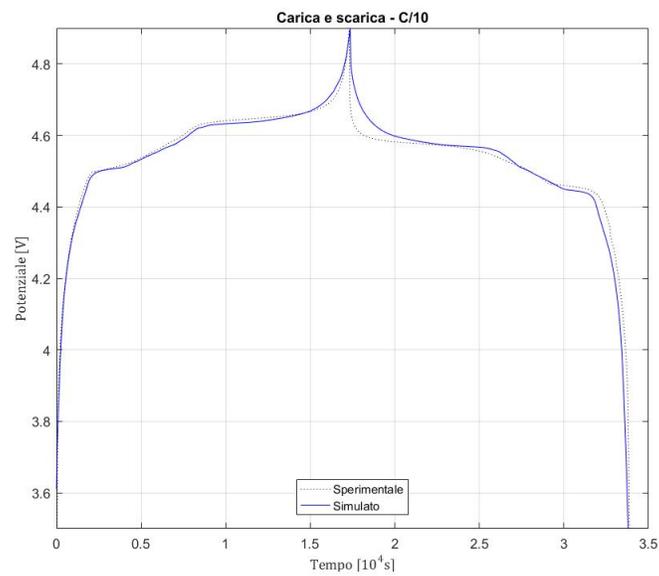


Figura 5.4: Validazione ciclo di carica e scarica della cella a C-rate pari a 1/10.

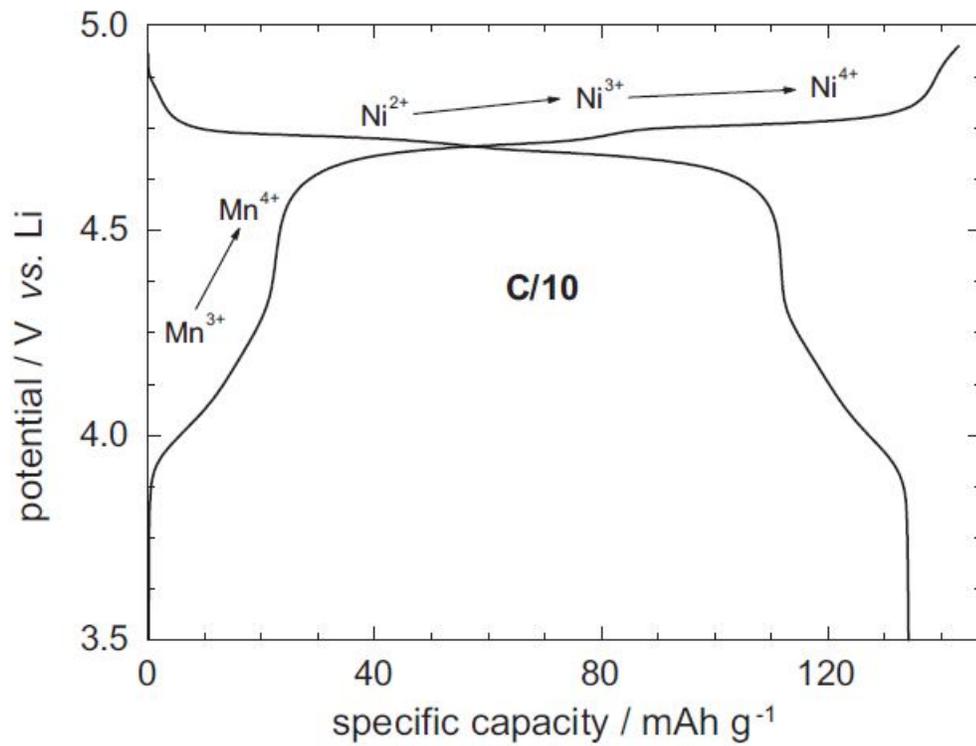


Figura 5.5: Grafico in cui sono mostrate le variazioni di pendenza della curva del potenziale, come riportato dal lavoro di Arbizzani et al. [30]. Questo grafico riporta il potenziale in relazione alla capacità specifica di un materiale catodico LNMO simile a quello utilizzato in questo lavoro, ossia  $LiNi_{0.4}Mn_{0.6}O_4$ .

Fase di carica			Fase di scarica
y	$soc_0$	$Q_{reale_0} [mAh g^{-1}]$	y
0.235	0.015	5.5	0.256
Fase di carica			Fase di scarica
y	$soc_0$	$Q_{reale_0} [mAh g^{-1}]$	y
0.51	0.461	67.6	0.351

Tabella 5.1: Tabella riassuntiva dei parametri ottenuti dalla validazione. Sopra i dati per l'elettrodo negativo, sotto i dati per l'elettrodo positivo. I dati sono relativi alle prove con C-rate pari a 1/5.

su determinati range di valori e possono individuare i minimi locali, sia alla validazione eseguita mediante sweep parametrico, procedimento che richiederebbe si procedere iterativamente. Non si è potuto procedere con ulteriori iterazioni per via dell'elevato tempo di computazione e le limitate risorse computazionali.

La validazione, effettuata mediante il software COMSOL Multiphysics, ha permesso di ricavare i profili di concentrazione ( $c_l$ ) salina dell'elettrolita all'interno della cella, ossia la concentrazione del sale  $LiFP_6$ , portatore di carica attraverso la cella (Fig. 5.6). La concentrazione iniziale è impostata pari a  $1000 mol m^{-3}$ . Allo stato stazionario, ossia all'istante iniziale, ove non è ancora stata applicata nessuna corrente, il flusso di ioni  $Li^+$  che deintercala dalla struttura è nullo, non c'è ancora nessun trasporto di ioni attraverso la cella. I due regimi di corrente generano un gradiente di concentrazione crescente con la lunghezza adimensionata  $x_a$  (con  $x_a = \frac{x}{L_{tot}}$ ), con concentrazione maggiore nell'elettrodo positivo. Come è noto, questo gradiente permette successivamente alla cella di produrre lavoro elettrico. Si nota che nel regime a corrente più elevata (Grafico a), il gradiente è sensibilmente maggiore rispetto allo stesso con regime di corrente minore. Sebbene non sia mostrato in questo caso, la fase di carica termina quando si raggiunge concentrazione nulla nell'elettrodo negativo. In fase di scarica si verifica la stessa evenienza nell'elettrodo positivo. Questi grafici forniscono un'informazione utile per quanto riguarda la determinazione dei limiti di utilizzo del materiale attivo [31]. Avvicinandosi al tempo totale di carica, la concentrazione nella parte esterna dell'elettrodo negativo si avvicina asintoticamente allo zero e questo rappresenta fenomeno limitante, poiché da quel punto in poi non si può sfruttare il materiale attivo dell'elettrodo. Con regimi di corrente più elevati, questo fenomeno si verifica ad una distanza sempre più ravvicinata al confine con il separatore e ciò impedisce un utilizzo totale dell'elettrodo. Esiste un limite inferiore di densità di corrente per cui la concentrazione non raggiunge mai lo zero, quindi l'elettrodo non sarà sfruttato totalmente.

Fase di carica			Fase di scarica
$y_{ma}$	$soc_0$	$Q_{reale_0} [mAh g^{-1}]$	$y_{ma}$
0.25	0.015	5.5	0.237
Fase di carica			Fase di scarica
$y_{ma}$	$soc_0$	$Q_{reale_0} [mAh g^{-1}]$	$y_{ma}$
0.234	0.8	117.4	0.245

Tabella 5.2: Tabella riassuntiva dei parametri ottenuti dalla validazione. Sopra i dati per l'elettrodo negativo, sotto i dati per l'elettrodo positivo. I dati sono relativi alle prove con C-rate pari a 1/10.

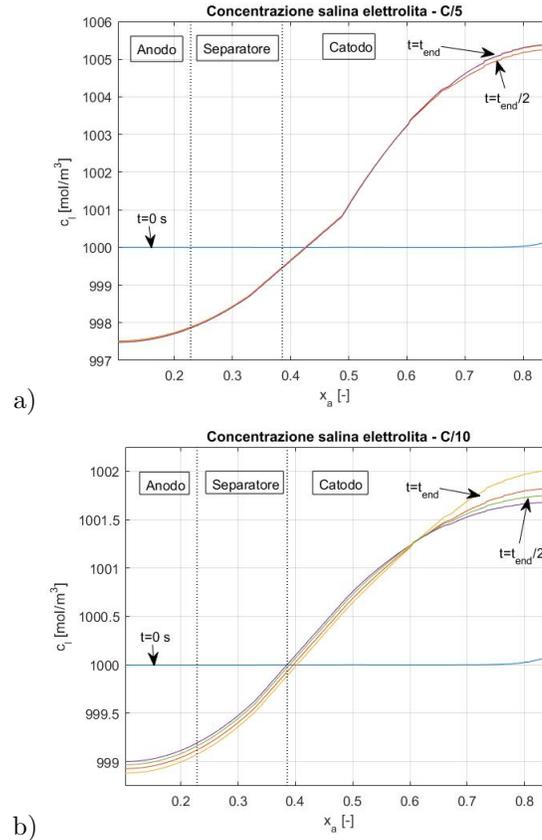


Figura 5.6: Profili di concentrazione salina dell'elettrolita negli elettrodi e nel separatore durante il processo di carica, a) caso con  $i = 2.2793 \text{ Am}^{-2}$  (C-rate pari a C/5); b) caso con  $i = 1.1396 \text{ Am}^{-2}$  (C-rate pari a C/10).

Elettrodo positivo	Elettrodo negativo
0.7327	0.2417

Tabella 5.3: Valori di frazione di materiale attivo per entrambi gli elettrodi ricavata nella validazione della prova di carica pulsata.

## 5.2 Prova di pulse charge

Si riportano i dati della prova di carica pulsata. Dalla Tabella 5.3 si può notare un sensibile aumento del valore di frazione di materiale attivo per l'elettrodo negativo rispetto alla prova di carica eseguita con corrente pari a  $C/5$ . Come è stato introdotto nella sezione corrispondente alla prova (Sezione 3.2.2), esistono evidenze per cui impostando un determinato protocollo di carica, questo permetta di sfruttare al meglio il quantitativo di materiale attivo all'interno della cella. [32, 19] Questo dato, sebbene interessante nel suo essere differente rispetto ai precedenti, non può essere utile ai fini di questa valutazione. Il protocollo di carica utilizzato in questa prova è troppo semplice, ossia esso è costituito esclusivamente da varie cariche e da fasi di riposo della cella a determinati valori di stato di carica. In vero, questa prova è utile ai fini della valutazione dell'OCV, tanto è vero che essa è la stessa prova utilizzata per la determinazione della relazione stato di carica - potenziale a circuito aperto. Non di meno, questa validazione può essere utilizzata come dimostrazione della bontà del modello, come supporto per esso. Questa prova, oltre ad avere dimostrato la bontà ed applicabilità del modello, ha restituito un valore di capacità specifica del doppio strato positivo  $c_{dl,pos}$  paragonabile sia ai dati bibliografici sia ai valori successivamente validati nella prova di spettroscopia (Sezione 5.3), pari all'incirca a  $4 \cdot 10^{-2} F/m^2$ .

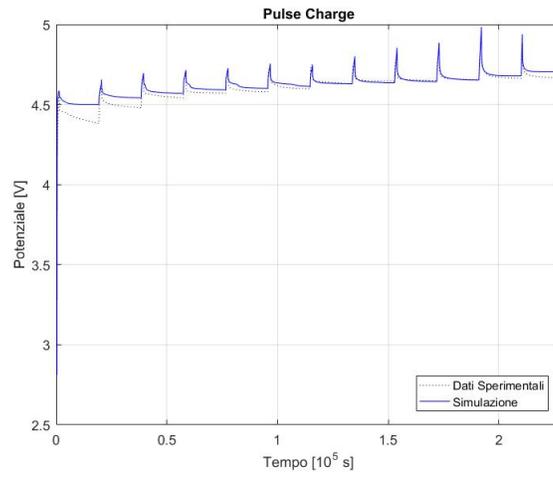


Figura 5.7: Validazione della prova di pulse charge.

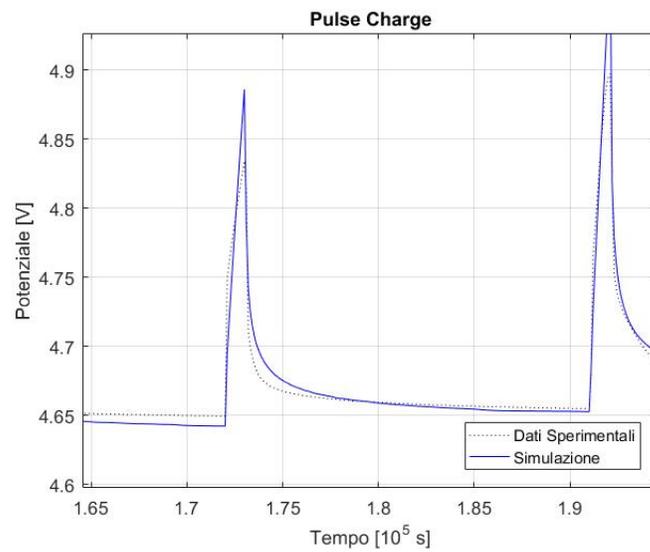


Figura 5.8: Validazione della prova di pulse charge, particolare.

### 5.3 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

Attraverso l'ausilio di un circuito elettrico equivalente mostrato in Figura 5.10 ed introdotto nel lavoro [19], è possibile ottenere il dato circa le resistenze ohmiche dell'elettrodo ed al trasferimento di carica per le celle nei vari test. Queste resistenze non sono quantitativi reali, bensì solo associate al lavoro perso per fenomeni di natura ohmica, quindi legato alla movimentazione degli elettroni, ed al lavoro perso per il trasporto degli ioni attraverso l'elettrodo. Queste resistenze sono degli equivalenti risultanti dall'applicazione di un modello quale quello circuitale, a sua volta rappresentante un equivalente elettrico di una cella e/o di un elettrodo, quindi non legato all'aspetto elettrochimico in sé. Questi risultati, mostrati nella Tabella 5.4 e nei Grafici 5.9, sottolineano l'incremento dei fenomeni resistivi nella cella in riferimento ai vari test (denominati con lettere che vanno dalla a alla g). Il circuito equivalente utilizzato permette di approssimare le curve a semicerchi che intersecano l'asse delle ascisse. I due punti di intersezione rappresentano le sopracitate resistenze ohmiche ed al trasferimento di carica. Il punto di massimo rappresenta la capacità totale della cella simmetrica, ossia il quantitativo di carica accumulabile.

Si evince che c'è un naturale aumento delle resistenze ohmiche ed al trasferimento di carica, fenomeno atteso in questo caso. L'andamento della resistenza al trasferimento di carica richiama una forma esponenziale, lasciando presumere un possibile legame tra il tempo precedente al test (ossia quanti giorni sono passati dall'assemblaggio della cella) e la resistenza stessa. Il risultato era atteso già in precedenza. Questo fitting però è stato usato solo per i semicerchi iniziali di ogni curva, non per il fitting di tutti i dati, poiché il semplice circuito restituisce come dato in uscita solo semicerchi, inadatti a validare le curve per intero. Questa operazione va quindi presa in considerazione limitatamente, usata solo al fine della caratterizzazione delle resistenze ohmiche ed al trasferimento di carica. Come da aspettativa, il trend evolutivo è crescente, il dato sottolinea come le perdite resistive della cella incrementino con il procedere dei test.

In Figura 5.11 sono stati riportati i risultati della validazione delle prove di spettroscopia mediante l'uso del modello di Newman. Esso ha restituito un output abbastanza adeguato, con un errore limitato, però questo aspetto è compensato dall'aderenza alla fisica della cella nonché al riferimento ai parametri reali di questa (a.e. la conducibilità). Il modello di Newman permette di ottenere questi dati, riportati in Tabella 5.5. Di questi dati, si sottolinea come la densità di corrente di scambio  $i_{0,pos}$  è paragonabile al dato bibliografico utilizzato precedentemente (circa  $3 \text{ Am}^{-2}$  contro i  $7.7 \text{ Am}^{-2}$  ottenuti), nello stesso ordine di grandezza. Anche i valori  $r_{p,pos}$  e  $r_{p,neg}$ , raggi particellari dei materiali attivi di entrambi gli elettrodi, sembrano essere in linea con i dati già ottenuti in test di laboratorio (caratterizzazione SEM [18]).

Il modello conferma il valore di conduttività della Grafite  $\sigma_{neg}$ , rispettando quanto riportato dal lavoro bibliografico eseguito da Park et al.[3]. Il valore di conduttività del catodo,  $\sigma_{pos}$ , è in linea con il valore ottenuto mediante la prova sperimentale delle quattro punte, eseguita presso il laboratorio del DISAT (Dipartimento di scienze applicate e tecnologia) in un precedente lavoro di tesi

Test	Configurazione diretta [ $\Omega$ ]	Configurazione inversa [ $\Omega$ ]
A	2.231	2.306
B	2.234	2.271
C	2.603	2.765
D	2.814	2.805
E	3.301	3.294
F	3.281	-
G	3.725	3.709

Test	Configurazione diretta [ $\Omega$ ]	Configurazione inversa [ $\Omega$ ]
A	10.61	10.77
B	15.57	14.34
C	24.05	23.37
D	37.51	32.65
E	60.26	60.93
F	60.49	-
G	98.99	98.58

Tabella 5.4: Valori delle resistenze ohmica ( $R_{\Omega}$ ) ed al trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ) per le celle simmetriche LNMO-LNMO non formate.

([18]). Si sottolinea come la capacità del doppio strato positivo ( $c_{dl,pos}$ ) sia in linea con i risultati ottenuti dalla prova di pulse charge e dal riferimento bibliografico.

I risultati del fitting di dati eseguito mediante i circuiti riportati in Figura 5.12 sono riportati (Fig. 5.13, 5.14 e 5.15). I dati utilizzati nel fitting sono relativi ai primi due test del secondo set di dati di entrambe le celle simmetriche, a cui è stato unito il risultato relativo alla sola seconda cella intera. Le validazioni non sono precise ma sono comunque da ritenersi accettabili.

Analizzando il diagramma, si nota come tutti e tre i modelli sono abbastanza fedeli al comportamento della cella ad alte frequenze. Questa zona va ad identificare fenomeni quali la resistenza della soluzione elettrolitica al passaggio degli ioni, la resistenza al trasferimento di carica legata al circuito esterno e i fenomeni di accumulo di cariche sugli strati doppi[22]. Considerando l'anodo, si possono notare due semicerchi, seguiti da un tratto lineare. Il primo semicerchio è associato alla resistenza di contatto dell'elettrodo, la resistenza della soluzione elettrolitica nella grafite ed i fenomeni associati al doppio strato elettrochimico, prodotto della degradazione dell'elettrolita. Affianco è possibile notare la pre-

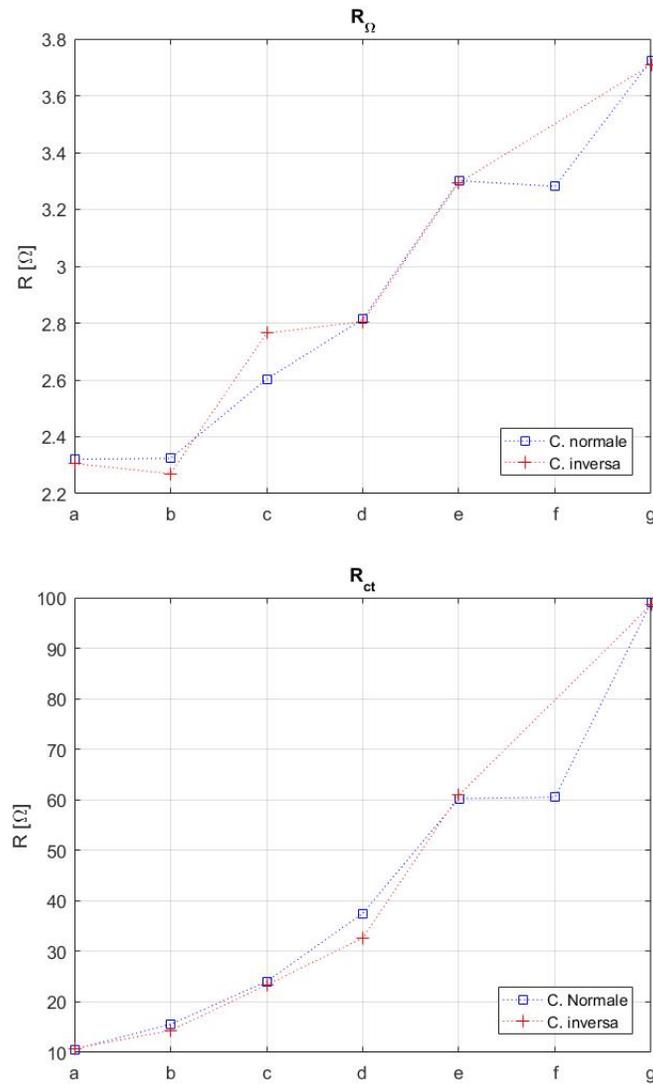


Figura 5.9: Andamenti dei valori di resistenza ohmica ed al trasferimento di carica per i test sulle celle simmetriche non formate LNMO-LNMO.

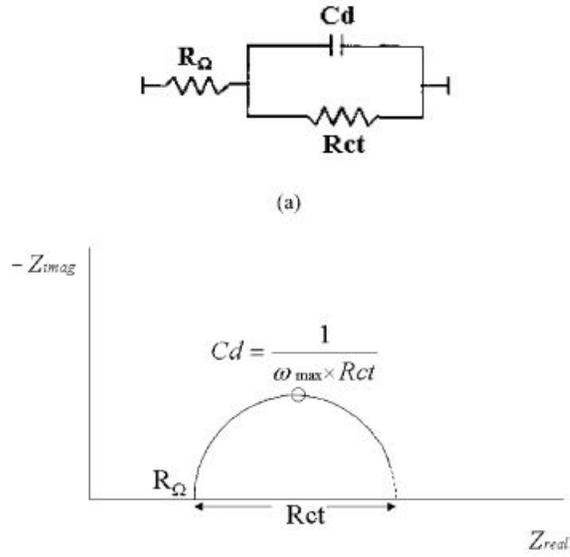


Figura 5.10: Modello circuitale utilizzato per il fitting dei dati.

$i_{0,pos} [Am^{-2}]$	$c_{dl,pos} [Fm^{-2}]$	$c_{dl,neg} [Fm^{-2}]$	$\sigma_{pos} [Sm^{-1}]$	$\sigma_{neg} [Sm^{-1}]$
7.7	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.357464	$2.99 \cdot 10^{-3}$	100
		$r_{p,pos} [m]$	$r_{p,neg} [m]$	
		$6.35 \cdot 10^{-7}$	$1.76 \cdot 10^{-7}$	

Tabella 5.5: Parametri ottenuti dalla validazione della prova di EIS attraverso il modello di Newman.

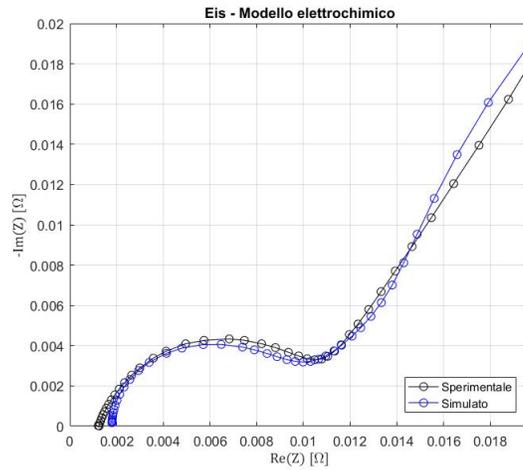


Figura 5.11: Risultato della validazione effettuata tramite l'uso del modello di Newman.

senza di un secondo semicerchio, corrispondente alle medie frequenze, il quale è associato a fenomeni resistivi dovuti al trasporto di carica. [33] Gli errori maggiori si verificano nelle zone a basse frequenze, ove il fenomeno prevalente è la diffusione del Litio all'interno degli elettrodi porosi, fenomeno caratteristico con costante di tempo elevata. Essendo il fenomeno complesso, tutti e tre i modelli non sono capaci di modellare a pieno questa zona. I dati sperimentali legati ad entrambe le tipologie di celle simmetriche mostrano dei piccoli tratti induttivi a frequenze alte. Questi tratti non hanno grande importanza, essendo essi legati a fenomeni induttivi nel circuito esterno alla cella, appartenente alla strumentazione. Al fine di semplificare la trattazione, è stato scelto di omettere reti induttive (come quelle mostrate da Momma et al. [24])

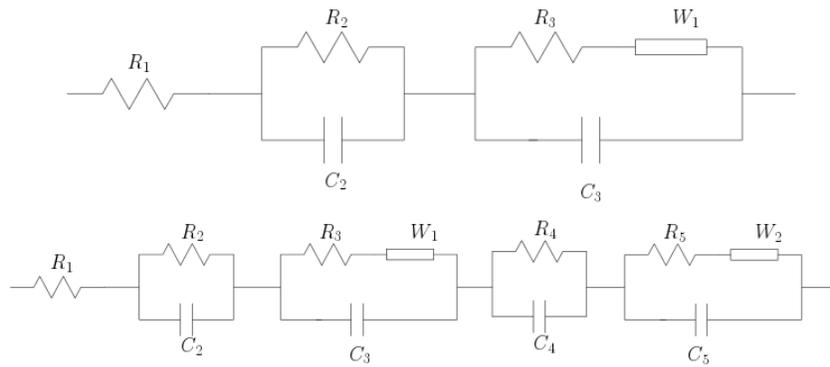
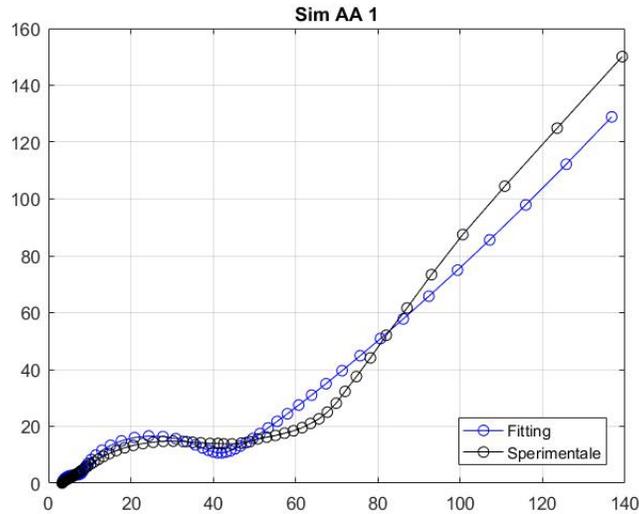
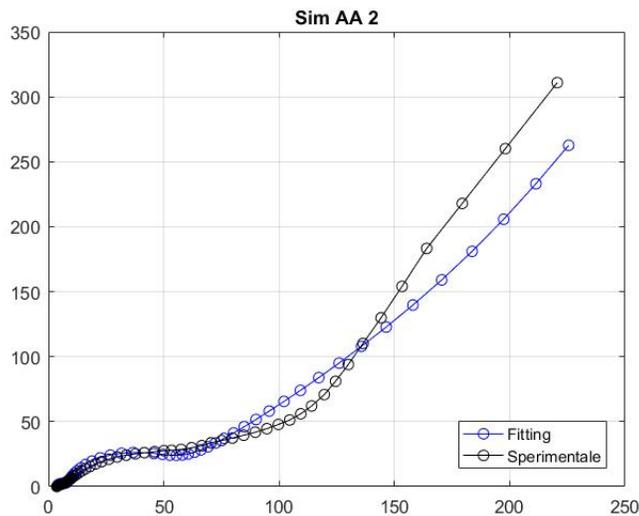


Figura 5.12: Circuito proposto per la validazione dei risultati associati alle celle simmetriche (sopra). Circuito proposto per la validazione dei risultati associati alla cella completa (sotto).

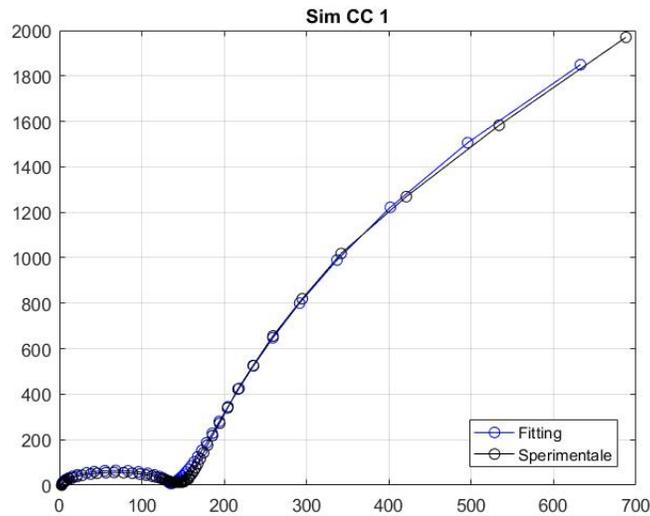


$R_1$ [ $\Omega$ ]	$C_2$ [ $F$ ]	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$C_3$ [ $F$ ]	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$A_w$ [ $\Omega s^{-0.5}$ ]
3.348	$0.3585 \cdot 10^{-3}$	26.58	$31.16 \cdot 10^{-6}$	4.248	27.68

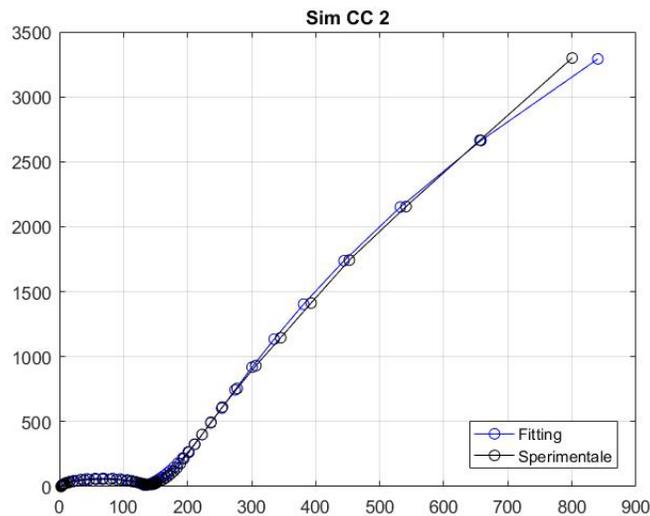


$R_1$ [ $\Omega$ ]	$C_2$ [ $F$ ]	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$C_3$ [ $F$ ]	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$A_w$ [ $\Omega s^{-0.5}$ ]
3.658	$0.6037 \cdot 10^{-3}$	33.55	$25.56 \cdot 10^{-6}$	3.372	58.88

Figura 5.13: Risultato della validazione dei risultati delle celle simmetriche Grafite-Grafite: risultati per la prima cella (sopra) e risultati per la seconda cella (sotto). Sotto ogni grafico sono riportate le tabelle con i valori ottenuti mediante il fitting.

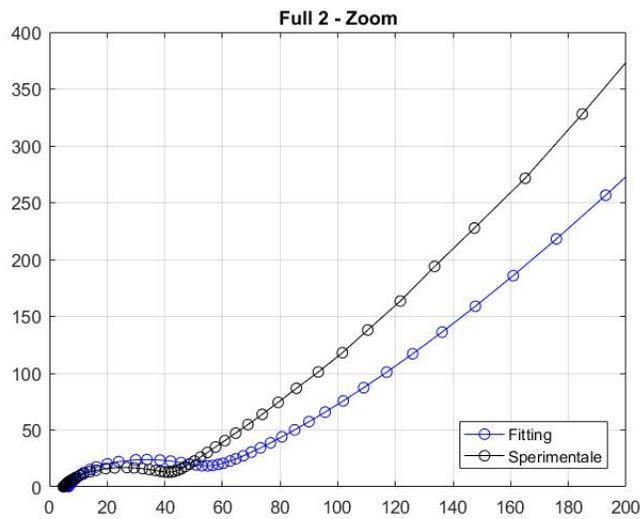
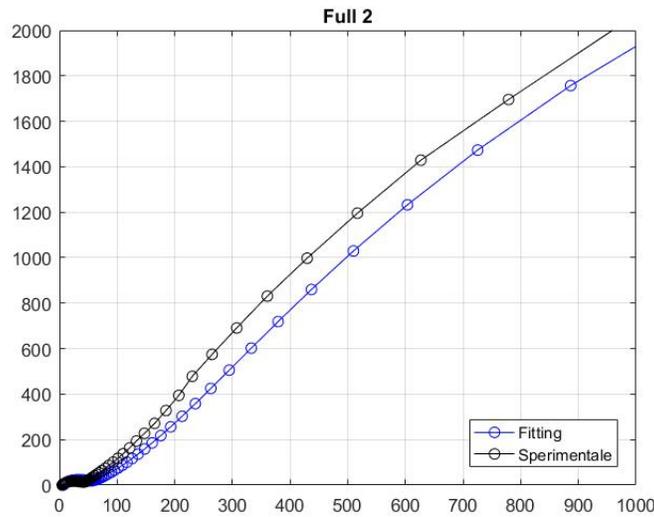


$R_1$ [ $\Omega$ ]	$C_2$ [ $F$ ]	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$C_3$ [ $F$ ]	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$A_w$ [ $\Omega s^{-0.5}$ ]
2.799	$1.518 \cdot 10^{-6}$	135.9	$5.7583 \cdot 10^{-3}$	$3.415 \cdot 10^{-6}$	750.4



$R_1$ [ $\Omega$ ]	$C_2$ [ $F$ ]	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$C_3$ [ $F$ ]	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$A_w$ [ $\Omega s^{-0.5}$ ]
2.788	$1.503 \cdot 10^{-6}$	135.6	$3.223 \cdot 10^{-3}$	$8.863 \cdot 10^{-6}$	1271

Figura 5.14: Risultato della validazione dei risultati delle celle simmetriche LNMO-LNMO: risultati per la prima cella (sopra) e risultati per la seconda cella (sotto). Sotto ogni grafico sono riportate le tabelle con i valori ottenuti mediante il fitting.



$R_1$ [ $\Omega$ ]	$C_2$ [F]	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$C_3$ [F]	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$A_{w,1}$ [ $\Omega s^{-0.5}$ ]
6.543	$2.951 \cdot 10^{-6}$	41.04	$3.756 \cdot 10^{-6}$	3.328	310.7
$C_4$ [F]	$R_4$ [ $\Omega$ ]	$C_5$ [F]	$R_5$ [ $\Omega$ ]	$A_{w,2}$ [ $\Omega s^{-0.5}$ ]	
$1.52 \cdot 10^{-3}$	244.4	$0.9431 \cdot 10^{-3}$	4874	4.192	

Figura 5.15: Risultato della validazione dei risultati associati alla cella completa: grafico completo (sopra) e zoom ad alte frequenze (sotto). Sotto il grafico è riportata la tabella con i valori ottenuti mediante il fitting.

# Conclusioni

Il design e l'impiego di dispositivi elettrochimici per usi energetici passa obbligatoriamente attraverso la conoscenza e la scelta dei materiali. La necessità di caratterizzare un materiale è fondamentale al fine di comprendere il possibile uso e le problematiche che possono verificarsi nell'installazione e nell'uso di una batteria, sia essa per impiego automobilistico che per impieghi differenti (ad esempio domestico). Partendo dal criterio della resa energetica, si è proceduto con la scelta dell'LNMO come materiale catodico, vista la sua buona densità energetica, la sua ottima compatibilità ambientale e l'elevato potenziale raggiungibile. Esso è un materiale sperimentale oggetto di varie ricerche, molto promettente per le sue caratteristiche. Ad esso è stata accoppiata la Grafite, anodo ampiamente utilizzato nelle celle di fabbricazione industriale e sperimentale.

La ciclazione delle celle e la validazione hanno mostrato come la frazione volumica di materiale attivo di entrambi gli elettrodi che effettivamente partecipa alle reazioni di intercalazione del Litio può variare, sebbene di poco rispetto ai dati di fabbrica. Questi cambiamenti producono effetti sul potenziale, variabili per ogni singola cella. La non totale riproducibilità del comportamento implica un ulteriore approfondimento circa la stabilità del materiale, specie in relazione all'elettrolita impiegato.

La prova di spettroscopia di impedenza ha permesso di valutare il comportamento della cella, di studiare la diffusione, i fenomeni dissipativi e capacitivi. Le prove sperimentali hanno mostrato l'evoluzione dei comportamenti dei materiali attivi. In particolare, l'impiego di celle simmetriche è un accorgimento che ha permesso di isolare i contributi delle celle, portando in evidenza le problematiche. Si può concludere da questo test che l'accoppiamento anodo-elettrolita è complicato, i fenomeni di degradazione dell'elettrolita incrementano l'instabilità della cella intera, anche per via della difficoltà di formare uno strato SEI stabile dal punto di vista chimico ed elettrochimico. Nonostante ciò, il maggior contributo all'impedenza è dato dal catodo. È interessante notare come i contributi delle celle simmetriche siano distinguibili e possano essere sommati e confrontati con i risultati globali, costituendo un approccio sperimentale alternativo alla misurazione mediante l'uso del terzo elettrodo.

I modelli utilizzati per la validazione sono svariati. Oltre a quelli presentati, esistono software di varia complessità di utilizzo; l'implementazione del modello può anche essere eseguito mediante software dotati di fogli di calcolo ed apposite applicazioni per l'ottimizzazione. Il modello teorico di Newman è omni-comprendente e dettagliato ma poco flessibile quando richiesto, impreciso nell'uso associato a celle non industriali. I modelli semplificati - quale quello del circuito equivalente qui impiegato - possono abdicare al proposito di ricerca di un significato fisico, però mostrano la flessibilità richiesta. Nel presente studio, i secondi hanno mostrato performance migliori, così come in molti lavori sperimentali, sempre attraverso un impiego di essi *cum grano salis*. Si è scelto di trovare un compromesso tra la precisione nella fase di validazione e la compatibilità con la fisica della cella attraverso l'utilizzo di una versione modificata del circuito di Momma et al., così da avere la possibilità di interpretare i dati ottenuti.

I test dimostrano come le alte potenzialità del sistema LNMO-Grafite siano controbilanciate da una marcata instabilità. Ne consegue la necessità dello studio di altri materiali o di utilizzo di determinati accorgimenti. La Grafite può essere sostituita con altri materiali anodici, si può pensare di testare altri elettroliti di varie categorie (polimerici, liquidi ionici, etc.), si può scegliere di utilizzare l'LNMO rivestito («coated») o sottoposto preventivamente a drogaggio («doped»). La rotta futura della ricerca in questo settore deve essere il miglioramento della stabilità interna della cella, facendo tesoro dei dati prestazionali di questi materiali.



# Bibliografia

- [1] Larry R. Faulkner Allen J. Bard. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. PAPERBACKSHOP UK IMPORT, 2001.
- [2] H.A. Kiehne. *Battery Technology Handbook (Electrical & Computer Engineering)*. CRC Press, 2003.
- [3] Myounggu Park, Xiangchun Zhang, Myoungdo Chung, Gregory B. Less, and Ann Marie Sastry. A review of conduction phenomena in li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(24):7904–7929, dec 2010.
- [4] D. V. Ragone. Review of battery systems for electrical-ly powered vehicles. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International, feb 1968.
- [5] Martin Winter and Ralph J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104(10):4245–4270, oct 2004.
- [6] Jun Ma, Pu Hu, Guanglei Cui, and Liquan Chen. Surface and interface issues in spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : Insights into a potential cathode material for high energy density lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 28(11):3578–3606, may 2016.
- [7] Sid Megahed and Bruno Scrosati. Lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 51(1-2):79–104, aug 1994.
- [8] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, and Gleb Yushin. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18(5):252–264, jun 2015.

- [9] J.-M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In *Materials for Sustainable Energy*, pages 171–179. Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, oct 2010.
- [10] Jeffrey W. Fergus. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(4):939–954, feb 2010.
- [11] G. Q. Liu, L. Wen, and Y. M. Liu. Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and its derivatives as cathodes for high-voltage li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(12):2191–2202, apr 2010.
- [12] E. Peled and S. Menkin. Review—SEI: Past, present and future. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7):A1703–A1719, 2017.
- [13] M. B. Pinson and M. Z. Bazant. Theory of SEI formation in rechargeable batteries: Capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(2):A243–A250, dec 2012.
- [14] P. Zanello. *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice, and Application*. Royal Society of Chemistry, 2003.
- [15] Jeffrey W. Fergus. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(15):4554–4569, aug 2010.
- [16] Jennifer L. Schaefer, Yingying Lu, Surya S. Moganty, Praveen Agarwal, N. Jayaprakash, and Lynden A. Archer. Electrolytes for high-energy lithium batteries. *Applied Nanoscience*, 2(2):91–109, dec 2011.
- [17] John B. Goodenough and Kyu-Sung Park. The lithium rechargeable battery: A perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4):1167–1176, jan 2013.

- [18] Vittorio Gai Pron. Caratterizzazione elettrochimica e modellazione dell'interfaccia solida elettrodo-elettrolita (sei) in celle li-ione a 5v. Master's thesis, Politecnico di Torino, 2016/17.
- [19] Jun Li, Edward Murphy, Jack Winnick, and Paul A Kohl. The effects of pulse charging on cycling characteristics of commercial lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 102(1-2):302–309, dec 2001.
- [20] C. G. Zoski, editor. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier Science, 2007.
- [21] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000.
- [22] C.H. Chen, J. Liu, and K. Amine. Symmetric cell approach towards simplified study of cathode and anode behavior in lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 3(1):44–47, jan 2001.
- [23] C.H. Chen. Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries. *Fuel and Energy Abstracts*, 43(4):263, jul 2002.
- [24] Toshiyuki Momma, Tokihiko Yokoshima, Hiroki Nara, Yuhei Gima, and Tetsuya Osaka. Distinction of impedance responses of li-ion batteries for individual electrodes using symmetric cells. *Electrochimica Acta*, 131:195–201, jun 2014.
- [25] John Newman Thomas F. Fuller, Marc Doyle. Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(1):1, 1994.
- [26] John Newman Marc Doyle, Thomas F. Fueller. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(6):1526, 1993.

- [27] Marc Doyle. Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(6):1890, 1996.
- [28] Arpit Maheshwari, Mihaela Aneta Dumitrescu, Matteo Destro, and Massimo Santarelli. A MODELING APPROACH TO UNDERSTAND CHARGE DISCHARGE DIFFERENCES IN THERMAL BEHAVIOUR IN LITHIUM IRON PHOSPHATE – GRAPHITE BATTERY. *Electrochimica Acta*, 243:129–141, jul 2017.
- [29] Andreas Nyman, Mårten Behm, and Göran Lindbergh. Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in LiPF<sub>6</sub>–EC–EMC electrolyte. *Electrochimica Acta*, 53(22):6356–6365, sep 2008.
- [30] C. Arbizzani, F. De Giorgio, L. Porcarelli, M. Mastragostino, V. Khomenko, V. Barsukov, D. Bresser, and S. Passerini. Use of non-conventional electrolyte salt and additives in high-voltage graphite/LiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub> batteries. *Journal of Power Sources*, 238:17–20, sep 2013.
- [31] Susumu Kuwabata. Electrochemical synthesis of composite films of manganese dioxide and polypyrrole and their properties as an active material in lithium secondary batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(1):10, 1994.
- [32] Gaddes D. The effects of pulsed charging on lithium ion batteries. Master’s thesis, Georgia Institute of Technology, 2016.
- [33] J Song. Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 111(2):255–267, sep 2002.

# Elenco delle figure

1.1	Struttura base di una batteria secondaria. . . . .	6
1.2	Rappresentazione semplificata di un diagramma di Ragone per vari sistemi elettrochimici per la conversione energetica. . . . .	16
1.3	Diagramma di comparazione tra varie tipologie di batterie. . . . .	17
2.1	Struttura di una batteria agli ioni di Litio . . . . .	21
2.2	Ciclo di formazione delle dendriti. Si nota la formazione di nuclei di Litio isolato. . . . .	21
2.3	Grafico di paragone tra i materiali catodici delle principali batterie secondarie agli ioni di Litio che mette in relazione i potenziali vs. $Li/Li^+$ e le capacità ottenibili. . . . .	22
2.4	Rappresentazione dello strato SEI in prossimità dell'interfaccia tra l'anodo in Grafite e l'elettrolita polimerico (PE). Le lettere indicano varie regioni costituenti il SEI. . . . .	24
2.5	Schema semplificato rappresentante la diffusione ed il trasporto degli ioni di Litio attraverso l'elettrolita salino ( $LiPF_6$ ) in fase di carica. Gli ioni $Li^+$ vengono estratti da un elettrodo e trasportati nell'altro, originando così un gradiente di concentrazione opposto rispetto alla direzione della migrazione. . . . .	25
2.6	Tabella riportante le principali proprietà di vari materiali attivi per catodi. . . . .	27
2.7	Struttura stratificata dell'ossido di Litio e Cobalto. . . . .	28
2.8	Tabella di confronto tra i più importanti materiali catodici riportante la struttura cristallina, la capacità specifica, la capacità specifica volumetrica e il voltaggio medio. . . . .	30
2.9	Struttura a spinello dell'ossido di Litio e Manganese LMO. . . . .	31
2.10	Struttura tipo-olivina della molecola di $LiFePO_4$ . . . . .	31
2.11	Struttura tipo-tavorite del LFSF o $LiFeSO_4F$ . . . . .	32
2.12	Prospetto comparativo tra metalli usati nei catodi di conversione, confrontati a partire dalla conduttività elettronica e dal potenziale massimo raggiungibile. . . . .	34
2.13	Rappresentazione grafica delle reazioni interfacciali, della struttura interna e dettaglio del separatore in una batteria LNMO ( $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ) / Grafite. [6] . . . . .	35

2.14	Strutture reticolari del LNMO: a) spinello a facce centrate ( $Fd3m$ ); b) cubica semplice ( $P4_332$ ). . . . .	36
2.15	Struttura della grafite con ioni di Litio intercalati tra i piani reticolari. . . . .	38
2.16	Rappresentazione della struttura a spinelli dell'ossido di Titanio LTO ( $Li_4Ti_5O_{12}$ ). . . . .	40
2.17	Schematizzazione dell'interfaccia solido-elettrolita SEI con varie fasi al suo interno.[12] . . . . .	41
2.18	Illustrazione dei livelli LUMO e HOMO in (a) un elettrolita liquido con elettrodi solidi e (b) in un elettrolita solido con elettrodi fluidi. Con la dicitura $eV_{OC}$ si identifica il potenziale a circuito aperto, ossia la differenza tra potenziali chimici, mentre con la dicitura $E_g$ si indica il gap energetico dell'elettrolita. . . . .	44
2.19	Strutture e comparazione tra i vari elettroliti liquidi. Si elencano varie proprietà: RP, potenziale di riduzione; OP, potenziale di ossidazione; FP, flash point; $\epsilon$ costante dielettrica a 25°C; $\eta$ viscosità a 25°C. . . . .	46
2.20	Tabella di confronto tra i solventi più usati per gli elettroliti. Si sottolinea la presenza dell'EC, principale solvente utilizzato. . . . .	47
3.1	Dischetto di separatore Celgard 2325. . . . .	51
3.2	Raffigurazione grafica di un cella ECC-Ref con tutti i componenti principali. . . . .	52
3.3	Ciclazione galvanostatica della cella ad un C-rate pari a 0.1 . . . . .	55
3.4	Ciclazione galvanostatica della cella ad un C-rate pari a 0.2 . . . . .	55
3.5	Variatione della capacità specifica della cella nella ciclazione galvanostatica, prova a C-rate pari a $\frac{C}{10}$ . . . . .	56
3.6	Variatione della capacità specifica della cella nella ciclazione galvanostatica, prova a C-rate pari a $\frac{C}{5}$ . . . . .	56
3.7	Relazione soc-OCV per i materiali catodico ed anodico. In relazione al catodo, il valore di SOC pari a zero indica che il materiale è completamente delitiato; il valore di SOC pari ad uno indica che il catodo è completamente litiato. Per ciò che riguarda l'anodo, vale l'opposto: lo stato di carica nullo indica che il materiale è completamente litiato, lo stato di carica unitario indica che il materiale è completamente delitiato. . . . .	57
3.8	Prova di carica pulsata della cella ad un C-rate pari a $\frac{C}{5}$ . In basso a destra sono mostrati due picchi di potenziale. . . . .	59
3.9	Prova di carica pulsata ad un C-rate pari a $\frac{C}{10}$ . In basso a destra sono mostrati due picchi di potenziale. . . . .	59

3.10 Schema esemplificativo del doppio strato elettrico per il sistema elettrodo-elettrolita. Con la dicitura «Solvent» sono indicate le molecole di elettrolita. In questo caso le cariche positive sono rappresentate da cationi solvatati in un gruppo di molecole di elettrolita. Le diciture «Inner» ed «Outer Helmholtz Plane» identificano rispettivamente i luoghi dei punti nello spazio composti da cationi parzialmente e totalmente solvatati nell'elettrolita (secondo la teoria di Helmholtz).[20] . . . . .	60
3.11 Potenzziostato CH Instruments 1660D. . . . .	62
3.12 Grafico di Nyquist per la prova di spettroscopia di impedenza della cella simmetrica in Grafite non formata. Il grafico mostra le prove in tutte le configurazioni. I numeri indicano le frequenze del picco della curva. . . . .	64
3.13 Grafico di Nyquist per la prova di spettroscopia di impedenza della cella simmetrica in Grafite non formata. Il grafico mostra le prove in configurazione diretta. I numeri indicano le frequenze del picco della curva. . . . .	65
3.14 Grafico di Nyquist per la prova di spettroscopia di impedenza della cella simmetrica in Grafite non formata. Il grafico mostra le prove in configurazione inversa. I numeri indicano le frequenze del picco della curva. . . . .	65
3.15 Grafico di Nyquist per la cella simmetrica Grafite-Grafite, primo set di dati. Sono riportati il comportamento a tutte le frequenze (sopra) ed a medie ed alte frequenze (sotto). . . . .	66
3.16 Grafico di Nyquist per la cella simmetrica Grafite-Grafite, secondo set di dati. Sono riportati il comportamento a tutte le frequenze (sopra) ed a medie ed alte frequenze (sotto). . . . .	67
3.17 Grafico di Nyquist ottenuto dai test effettuati su celle simmetriche non formate LNMO-LNMO, grafico completo (sopra) e zoom ad alte e medie frequenze (sotto). I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva. . . . .	69
3.18 Grafici di Nyquist per le celle simmetriche non formate LNMO-LNMO, risultati test in configurazione diretta (sopra) ed inversa (sotto). . . . .	70
3.19 Grafico di Nyquist ottenuto dai test effettuati su celle simmetriche formate LNMO-LNMO, grafico completo (sopra) e zoom ad alte e medie frequenze (sotto). I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva. . . . .	71
3.20 Grafico di Nyquist ottenuto dai test effettuati su celle simmetriche formate LNMO-LNMO, secondo set di dati, grafico completo. I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva. . . . .	72
3.21 Grafico di Nyquist ottenuto dai test effettuati su celle complete non formate, grafico completo (sopra) e zoom ad alte e medie frequenze (sotto). I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva. . . . .	74

3.22	Grafico di Nyquist ottenuto dal Test A, effettuato su celle complete formate, grafico completo (sopra) e zoom ad alte e medie frequenze (sotto). I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva. . . . .	75
3.23	Grafico di Nyquist ottenuto dal Test A, effettuato su celle complete formate. I numeri indicano le frequenze a cui è associato il massimo di ogni curva. . . . .	76
3.24	Confronto tra la semisomma dei dati appartenenti al primo set ed i dati sperimentali relativi alle celle complete. In alto il risultato completo, in basso lo zoom ad alte frequenze. . . . .	77
3.25	Confronto tra la semisomma dei dati appartenenti al primo set ed i dati sperimentali relativi alle celle complete. In alto il risultato completo, in basso lo zoom ad alte frequenze. . . . .	78
4.1	Raffigurazione semplificata della cella in cui sono riportati i limiti della dimensione spaziale $x$ e gli strati che la compongono. . . . .	83
4.2	Figura riportante le quattro impedenze circuitali proposti nel lavoro di Momma et al. [24] . . . . .	89
4.3	Modello circuitale proposto per la validazione dei dati di impedenza associati alle celle simmetriche. . . . .	90
4.4	Modello circuitale proposto per la validazione dei dati di impedenza associati alla cella completa. . . . .	90
5.1	Validazione della prova di ciclazione galvanostatica, con C-rate pari a $1/5$ . . . . .	98
5.2	Validazione della prova di ciclazione galvanostatica, con C-rate pari a $1/10$ . . . . .	98
5.3	Validazione ciclo di carica e scarica della cella a C-rate pari a $1/5$ . . . . .	99
5.4	Validazione ciclo di carica e scarica della cella a C-rate pari a $1/10$ . . . . .	99
5.5	Grafico in cui sono mostrate le variazioni di pendenza della curva del potenziale, come riportato dal lavoro di Arbizzani et al. [30]. Questo grafico riporta il potenziale in relazione alla capacità specifica di un materiale catodico LNMO simile a quello utilizzato in questo lavoro, ossia $LiNi_{0.4}Mn_{0.6}O_4$ . . . . .	100
5.6	Profili di concentrazione salina dell'elettrolita negli elettrodi e nel separatore durante il processo di carica, a) caso con $i = 2.2793 Am^{-2}$ (C-rate pari a $C/5$ ); b) caso con $i = 1.1396 Am^{-2}$ (C-rate pari a $C/10$ ). . . . .	102
5.7	Validazione della prova di pulse charge. . . . .	104
5.8	Validazione della prova di pulse charge, particolare. . . . .	104
5.9	Andamenti dei valori di resistenza ohmica ed al trasferimento di carica per i test sulle celle simmetriche non formate LNMO-LNMO. . . . .	107
5.10	Modello circuitale utilizzato per il fitting dei dati. . . . .	108
5.11	Risultato della validazione effettuata tramite l'uso del modello di Newman. . . . .	109

5.12 Circuito proposto per la validazione dei risultati associati alle celle simmetriche (sopra). Circuito proposto per la validazione dei risultati associati alla cella completa (sotto). . . . . 110

5.13 Risultato della validazione dei risultati delle celle simmetriche Grafite-Grafite: risultati per la prima cella (sopra) e risultati per la seconda cella (sotto). Sotto ogni grafico sono riportate le tabelle con i valori ottenuti mediante il fitting. . . . . 111

5.14 Risultato della validazione dei risultati delle celle simmetriche LNMO-LNMO: risultati per la prima cella (sopra) e risultati per la seconda cella (sotto). Sotto ogni grafico sono riportate le tabelle con i valori ottenuti mediante il fitting. . . . . 112

5.15 Risultato della validazione dei risultati associati alla cella completa: grafico completo (sopra) e zoom ad alte frequenze (sotto). Sotto il grafico è riportata la tabella con i valori ottenuti mediante il fitting. . . . . 113

# Elenco delle tabelle

1.1	Lista di alcuni valori del potenziale standard $E_o$ per alcune reazioni coinvolgenti il Litio, caratteristiche di alcuni tipi di elettrodi comunemente utilizzati nelle batterie Litio-ione. . . . .	10
1.2	Perdita di capacità per varie tipologie di batterie secondarie. . .	19
2.1	Tabella di confronto tra i principali materiali anodici riportante il potenziale di litiazione e la massima variazione di volume sperimentata. . . . .	39
3.1	Tabella riportante gli spessori di ognuno dei componenti della cella.	52
4.1	Nomenclatura dei parametri fisici usati nel modello. . . . .	80
4.3	Pedici utilizzati. . . . .	81
4.4	Principali parametri geometrici utilizzati nel modello di Newman.	91
4.5	Volume di tutti i componenti della cella, derivati dall'Equazione 4.47. . . . .	91
4.6	Densità dei materiali costituenti la cella. . . . .	92
4.7	Frazioni in massa e volume dei costituenti dell'elettrodo positivo.	92
4.8	Frazioni in massa e volume dei costituenti dell'elettrodo negativo.	93
4.9	Valori di concentrazione di Litio massima e di capacità specifica degli elettrodi. . . . .	94
4.10	Valori di conducibilità e resistività elettrica per entrambi gli elettrodi. . . . .	95
5.1	Tabella riassuntiva dei parametri ottenuti dalla validazione. Sopra i dati per l'elettrodo negativo, sotto i dati per l'elettrodo positivo. I dati sono relativi alle prove con C-rate pari a 1/5. . .	101
5.2	Tabella riassuntiva dei parametri ottenuti dalla validazione. Sopra i dati per l'elettrodo negativo, sotto i dati per l'elettrodo positivo. I dati sono relativi alle prove con C-rate pari a 1/10. . .	102
5.3	Valori di frazione di materiale attivo per entrambi gli elettrodi ricavata nella validazione della prova di carica pulsata. . . . .	103
5.4	Valori delle resistenze ohmica ( $R_\Omega$ ) ed al trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ) per le celle simmetriche LNMO-LNMO non formate. . . . .	106

5.5 Parametri ottenuti dalla validazione della prova di EIS attraverso  
il modello di Newman. . . . . 108



# Ringraziamenti

Un grande ringraziamento va a mio padre, mia madre e mio fratello, per il loro continuo e costante sostegno, il loro affetto immenso, la loro grande comprensione e l'alta stima che essi hanno di me. Con loro al mio fianco, il futuro non può che essere meraviglioso e brillante.

É doveroso da parte mia ringraziare Daniele e Samira, cari amici di questi anni torinesi, compagnia costante in ogni situazione. La loro disponibilità ed il loro interesse nei miei confronti ha rappresentato molto per me in questi faticosi anni universitari.

Un ringraziamento anche a tutti coloro che mi hanno supportato in questi anni, parenti ed amici, a voi tutti che siete stati al mio fianco. Fare delle liste non è mai cosa elegante, sono certo che chi mi conosce sa già di essere intestatario del mio affetto e della mia gratitudine.