# POLITECNICO DI TORINO corso di laurea magistrale in ingegneria energetica e nucleare tesi di laurea magistrale

Modellazione dinamica di celle a 5 $[{\rm V}]$ e realizzazione di celle ad alta potenza



Relatori Massimo Santarelli Silvia Bodoardo Firma dei relatori Candidato Emanuele Milo

Firma del candidato

AA 2017/2018

# Indice

1	Intr	oduzione alle celle elettrochimiche	7
	1.1	Celle secondarie e loro funzionamento	8
	1.2	Tensione a circuito aperto (Open Circuit Voltage)	8
	1.3	Dipendenza dalla temperatura dell' OCV	9
	1.4	Potenziale chimico	9
	1.5	Potenziale Electrochimico	0
	1.6	Equazione di Nernst	0
	1.7	Doppio strato elettrico	1
	1.8	Sovratensione	13
		1.8.1 Caduta ohmica	4
		1.8.2 Sovratensione per trasferimento di carica	15
		1.8.3 Sovratensione di diffusione	15
	1.9	Definizione parametri cella	6
		1.9.1 Capacità di una cella elettrochimica	6
		$1.9.2$ Stato di carica (SOC) $\ldots \ldots 1$	6
		1.9.3 Energia, Energia specifica e Densità di energia	7
		1.9.4 Potenza, Potenza specifica e Densità di potenza 1	7
		1.9.5 Efficienza Coulombica	8
		1.9.6 C-rate	8
		197 Auto-scarica	8
		198 Cicli di vita	8
	1.10	Diagramma di Ragone	8
<b>2</b>	Batt	terie agli ioni di litio 2	21
	2.1	Introduzione alle LIBs 2	21
	2.2	Funzionamento	23
	2.3	Materiali attivi utilizzati	25
		2.3.1 Materiali per elttrodi negativi	26
		2.3.2 Materiali per elettrodi positivi	28
	2.4	Elettrolita	31
		2.4.1 Finestra di stabilità dell'elettrolita	34
		2.4.2 Caratteristiche dei sali di litio utilizzati come soluti	36
	2.5	SEI (Solid Electrolyte Interface)	36
	2.6	Binder	37
	2.7	Fenomeni di degradazione nelle celle ad alto potenziale LNMO/gra-	
		fite	37
		2.7.1 Metodi per migliorare la stabilità dell'LNMO 4	10
3	Moo	dellizzazione del comportamento dinamico di una cella LIN-	
	MO	/grafite 4	.3 . 0
	3.1	Circuito equivalente	13
		3.1.1 Circuito equivalente IRC	4
	0.0	3.1.2 Circuito equivalente 2RC	16
	3.2	Descrizione dei materiali e della cella utilizzata 4	17
		3.2.1 Anodo	17 17
		3.2.2 Catodo	17 17
		3.2.3 Elettrolita	18
		3.2.4 Separatore	18

		3.2.5 Tipo di cella	48
	3.3	Assemblaggio della cella	49
	3.4	Prove sperimentali	49
		3.4.1 Ciclazione Galvanostatica	49
		3.4.2 Autoscarica LNMO/Grafite	49
		3.4.3 Carica pulsata	51
	3.5	Implementazione del modello del circuito equivalente su simscape	54
		3.5.1 Generatore di tensione	56
		3.5.2 Resistore $\ldots$	57
		3.5.3 Condensatore	57
	3.6	Implementazione del modello del circuito equivalente su simulink	58
	3.7	Implementazione del modello del circuito equivalente su matlab .	60
	3.8	Stima dei parametri	62
	3.9	Risultato delle simulazioni	65
		3.9.1 Simulatione prove a $C/5$	65
		3.9.2 Simulatione prove $C/10$	66
4	Cell	$e LNMO/TiO_2$	69
-	4.1	Sintesi del materiale anodico con binder CMC	70
		4.1.1 Composizione	70
		4.1.2 Miscelazione e stesura	70
	4.2	Sintesi del materiale anodico con binder PVDF	70
		4.2.1 Composizione	70
		4.2.2 Miscelazione e stesura	70
	4.3	Prove di Ciclazione Galvanostatica	72
		4.3.1 Celle $LNMO/TiO_2$ (CMC)	72
		4.3.2 Celle $LNMO(doped)/TiO_2$ (CMC)	75
		4.3.3 Celle $LNMO/TiO_2$ (PVDF)	78
		4.3.4 Ciclazioni galvanostatiche in range ridotto	79
	4.4	Voltammetria ciclica	83
		4.4.1 Tipologia di cella e strumentazione utilizzata per la vol-	
		tammetria ciclica	83
		4.4.2 Risultati	84
	4.5	SEM/EDX	85
	4.6	XRD	90
	4.7	Ciclazione galavanostatica a C-rate elevati	90
	4.8	Ciclazione galvanostatica con Liquidi ionici (IL)	92

# Introduzione

La domanda di batterie elettriche negli ultimi anni è fortemente aumentata essendo subentrati nuovi mercati legati a settori quali quello dell'autotrazione oltre a quello più consolidato dell'elettronica di consumo. E' inoltre in forte crescita anche la necessità di accumulo stazionario di energia elettrica al fine di sfruttare in maniera efficiente le fonti rinnovabili. Le batterie maggiormente utilizzate sono attualmente le batterie Litio-ione (LIBs) che sono tuttavia molto costose. Tra i principali parametri che è utile migliorare per ridurre i costi e migliorarne l'utilizzo, c'è l'energia specifica. Per aumentare l'energia specifica è possibile percorrere due strade: una è quella di utilizzare elettrodi con alta capacità specifica, la seconda è quella di realizzare celle ad alto potenziale. Al contempo è sempre più importante l'utilizzo e lo sviluppo di materiali a basso impatto ambientale, con elevata stabilità delle celle e in grado di mantenere le loro caratteristiche iniziali per molti cicli.

Nel presente lavoro di tesi è stato studiato il materiale catodico  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (LNMO), il quale presenta un potenziale Vs.  $Li/Li^+$  di 4.9 [V]. L'LNMO consente di ridurre i costi e l'impatto ambientale grazie all'utilizzo del Manganese, invece di elementi più comunemente utilizzati quali il Cobalto (tossico e classificato come possibile cancerogeno dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro), presente nei catodi in  $LiCoO_2$ .

Nel capitolo uno è presente una introduzione ai concetti base dell'elettrochimica, nel secondo capitolo vi è un introduzione alle batterie Litio-ione con una breve trattazione dei materiali utilizzati e di quelli promettenti fino ad arrivare all'LNMO, del quale sono stati trattati anche i principali problemi che ne limitano un'applicazione commerciale.

Nel terzo capitolo viene descritto il modello del circuito equivalente, il quale è stato utilizzato per simulare il comportamento dinamico di una cella LN-MO/Grafite. Il modello è stato implementato in due diverse varianti, nella più semplice il circuito è formato da un generatore di tensione contenente le informazioni relative alla tensione di equilibrio e da un resistore  $R_0$  rappresentante la resistenza ohmica della cella seguito in serie da un blocco RC (parallelo), necessario per simulare la risposta dinamica del sistema. Il modello più complesso prevede la presenza di un secondo blocco RC. Il modello è stato implementato su simscape, simulink e matlab. Ogni componente del circuito contiene i valori dei relativi parametri per i diversi stati di carica della cella. La loro stima è stata effettuata utilizzando la funzione parameter estimation di simulink, fornendo in input i dati ottenuti tramite delle prove di carica pulsata. Non è stato possibile realizzare un modello ampio e predittivo a causa della ridotta riproducibilità dei risultati sperimentali dovuta alla bassa stabilità del sistema.

Nell'ultimo capitolo viene trattato l'accoppiamento del materiale catodico LNMO con un anodo in  $TiO_2$ , il quale essendo caratterizzato da una struttura più compatta rispetto alla grafite si presta per la realizzazione di celle ad alta potenza, in grado dunque di funzionare con altri valori di corrente. Tale sistema ha presentato da subito una forte instabilità nella finestra di potenziale scelta. Le prime celle non hanno superato mediamente i tre cicli di vita, è dunque seguito uno screening per determinarne le cause. Sono stati per tale motivo testati tre diversi elettroliti, due binder e due separatori. Sono state inoltre eseguite analisi post mortem tramite FESEM e XRD sugli anodi. In fine è stato scelto come range di funzionamento una finestra di potenziale compresa tra 1.5 e 3.5 [V].

# Capitolo 1

# 1 Introduzione alle celle elettrochimiche

Una cella elettrochimica è un dispositivo in cui l'energia chimica viene convertita in energia elettrica o viceversa. Nel caso in cui una cella elettrochimica converta energia chimica in energia elettrica si parla di cella galvanica, nel caso contrario si parla di cella elettrolitica.

Una cella elettrochimica è formata fondamentalmente da un elettrodo positivo (catodo), da un elettrodo negativo (anodo) e da un elettrolita (nel caso di elettrolita liquido si ha la presenza di un separatore) che ha la funzione di condurre gli ioni e isolare elettricamente i due elettrodi, in modo da evitare che essi possano essere cortocircuitati. Convenzionalmente si definisce anodo l'elettrodo sul quale avviene la reazione di ossidazione in fase di scarica.

E' possibile differenziare le celle elettrochimiche in celle primarie e celle secondarie.

- Celle primarie: tale tipo di celle sono sistemi elettrochimici utilizzabili una sola volta, essendo le reazioni che avvengono al loro interno durante l'utilizzo irreversibili. Per esempio durante il loro funzionamento si verificano modifiche fisiche e strutturali degli elettrodi, inoltre il verificarsi di reazioni parassitiche rende praticamente impossibile invertire il processo di scarica.
- Celle secondarie: nel caso di celle secondarie si parla di sistemi elettrochimici che possono essere caricati e scaricati diverse volte, in quanto le reazioni che avvengono al loro interno sono reversibili.

Nella seguente trattazione si parlerà esclusivamente di celle secondarie.

### 1.1 Celle secondarie e loro funzionamento

La scarica di una cella elettrochimica inizia con la chiusura del circuito elettrico esterno che collega anodo e catodo, passando attraverso un utilizzatore elettrico. Il circuito esterno permette il passaggio della corrente e perciò l avvio delle reazioni chimiche di ossidoriduzione, con una conseguente deviazione dalle condizioni di equilibrio. Il verso della corrente è imposto dalla differenza di potenziale tra i due elettrodi, vanno perciò dall'anodo al catodo, producendo lavoro elettrico utilizzabile dall'utilizzatore. L'elettro-neutralità (i.e. il bilancio di carica) viene mantenuta tramite una corrente ionica che scorre attraverso l'elettrolita sempre dall'anodo verso il catodo. Una volta raggiunto l'elettrodo positivo, gli elettroni danno luogo alla reazione di riduzione, in questo modo si ha la deposizione/intercalazione dei cationi su/nel catodo. All'anodo in fase di scarica si avrà la seguente reazione generica :

$$M_n A \to M_{(n-x)} A + x M^{z+} + x z e^- \tag{1}$$

dove A è il materiale che compone l'anodo, M rappresenta un generico metallo (nel nostro caso si tratterà di litio), z rappresenta la carica dello ione. Al catodo invece per la fase di scarica la generica reazione è la seguente:

$$M_m C + x M^{z+} + z x e^- \to M_{(m+x)} C \tag{2}$$

dove C rappresenta il materiale che compone il catodo.

La reazione completa nella della fase di scarica, caratterizzata da una variazione di energia libera di Gibbs minore di zero ( $\Delta G < 0$ ), è la seguente:

$$M_m C + M_n A \to M_{(m+x)} C + M_{(n-x)} A \tag{3}$$

Il processo di carica consiste nella conversione di energia elettrica, in energia chimica associata ai prodotti della reazioni non-spontanee (caratterizzate da un  $\Delta G > 0$ ) che avvengono negli elettrodi. La carica di tali sistemi può essere effettuata semplicemente invertendo la direzione del flusso di elettroni imponendo una differenza di potenziale, forzando quindi la reazione di ossidoriduzione inversa non spontanea ( $\Delta G > 0$  durante la carica e  $\Delta G < 0$  durante la scarica). Gli ioni invece, per mantenere l'elettro-neutralità, si spostano, sempre attraverso l'elettrolita, dal catodo all'anodo. Le reazioni che caratterizzano il processo di carica si ottengono invertendo le equazioni 1 e 2.

Nella fase di scarica la nostra cella si comporta perciò da cella galvanica, mentre nella fase di carica si comporta da cella elettrolitica.

## 1.2 Tensione a circuito aperto (Open Circuit Voltage)

L' Open Circuit Voltage (OCV o  $V_{OC}$ ) o forza elettromotrice, può essere ottenuta tramite la seguente relazione:

$$E_{cell,rev} = -(\Delta G_R)/nF \tag{4}$$

dove n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione chimica, F è la costante di Faraday ( $F = 96485 \ Cmol^{-1}$ ) e  $\Delta G_R$  è la variazione di energia libera di Gibbs della reazione. L'OCV rappresenta il valore massimo di tensione disponibile per la scarica o il valore minimo da raggiungere per effettuare la carica della cella, come dice il nome stesso, esso è la differenza di potenziale misurata in condizioni di circuito aperto (dunque in condizioni di corrente nulla e perciò di equilibrio di ogni elettrodo).

## 1.3 Dipendenza dalla temperatura dell' OCV

L'energia libera di Gibbs è definita come

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \tag{5}$$

dove H è l'entalpia, T è la temperatura [K] e S è l'entropia. Derivando<sup>1</sup> rispetto alla temperatura, a concentrazioni e pressione costante si ha:

$$(\partial \Delta G / \partial T)_{p,n_i} = -\Delta S_R \tag{6}$$

dove  $\Delta S_R$  è la variazione di entropia della reazione. Dunque considerando la 4 si ha:

$$(\partial E_{cell,rev}/\partial T) = \Delta S_R/nF \tag{7}$$

# 1.4 Potenziale chimico

Consideriamo la seguente reazione:

 $n_A A + n_B B \longrightarrow n_C C + n_D D$ 

La variazione di energia libera di Gibbs della reazione è data da:

$$\Delta G_R = n_C \mu_C + n_D \mu_D - n_A \mu_A - n_B \mu_B \tag{8}$$

dove  $\mu_i$  rappresenta il potenziale chimico della i-esima specie. Il potenziale chimico definisce la variazione di energia libera di Gibbs quando una quantità infinitesima di sostanza è aggiunta alla miscela, mantenendo invariati gli altri componenti:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p,T,n_{i \neq i}} \tag{9}$$

Il potenziale chimico di una particolare sostanza in un sistema termodinamico è pari alla variazione dell'energia interna che subirebbe il sistema se gli venisse aggiunta una piccola quantità di quella sostanza, a entropia e volume fissati, divisa per la quantità di sostanza aggiunta.

La dipendenza del potenziale chimico dalla concentrazione è la seguente:

 $<sup>^{1}</sup>dh = Tds + pdv$ 

dg = dh - Tds - sdt = Tds + vdp - Tds - sdt = vdp - sdt

per un processo isobaro si ha chevdp=0e dunque dg=-sdt

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i) \tag{10}$$

dove  $\mu_i^0$  è il potenziale chimico standard , R  $[J/mol \cdot K]$  è la costante dei gas ideali, T [K] è la temperatura e  $a_i$  è l'activity<sup>2</sup>.

Se due specie ( A e B) con un elemento i comune sono messe in contatto, queste scambiano tale elemento fino a quando:

$$\mu_i(A) = \mu_i(B) \tag{11}$$

#### 1.5 Potenziale Electrochimico

Si indica come potenziale elettrochimico quello che assume un elettrodo metallico, immerso in un elettrolita i cui ioni siano dello stesso metallo costituente l'elettrodo, rispetto all'elettrolita medesimo. Il suo stabilirsi è dovuto al passaggio degli ioni dall'elettrodo alla soluzione e alla scarica degli ioni dalla soluzione all'elettrodo.

Per esempio, se mettiamo un elettrodo di rame (Cu) in contatto con una soluzione contenente ioni $Cu^{2+}$ 

si verifica la reazione seguente :

$$Cu^0(M) \rightleftharpoons Cu^{2+}(s) + 2e^{-}(M)$$

tale reazione porta alla separazione di cariche tra la soluzione elettrolitica e la fase metallica come rappresentato in figura 1. Come si può vedere, sono due i processi possibili. In figura 1, a sinistra è rappresentata la dissoluzione del generico metallo Me in ioni  $Me^{z+}$  nell'elettrolita, con conseguente accumulo di carica negativa sull'elettrodo e positiva nell'elettrolita, nell'immagine a destra è rappresentato il processo inverso in cui si verifica la deposizione di  $Me^{z+}$  sull'elettrodo con il conseguente accumulo di carica positiva sull'elettrodo e negativa nell'elettrolita (essendo l'elettrolita una soluzioni di cationi e anioni inizialmente neutra). Tale accumulo di carica può essere descritto in termini di potenziali elettrostatici, sia per il metallo  $\phi_M$ , che per l'elettrolita  $\phi_s$ .

Nel caso di reazioni elettrochimiche, nelle quali si verifica la separazione di carica all'interfaccia l'equazione 10 deve essere modificata sommando al potenziale chimico un termine che tenga conto del potenziale elettrostatico  $\phi$  in ognuna delle fasi, la definizione di potenziale elettrochimico sarà la seguente:

 $\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i) + z_i F \phi$ 

In questo caso l'equilibrio tra le fasi viene raggiunto quando:  $\tilde{\mu}_i(A) = \tilde{\mu}_i(B)$ 

## 1.6 Equazione di Nernst

L'equazione di Nernst, mette in relazione il potenziale di riduzione di una reazione elettrochimica (relativa ad una semi-cella o ad una cella intera) con il potenziale standard, la temperatura e le activities delle specie chimiche coinvolte nelle reazioni di riduzione e ossidazione, essa è valida solo per una cella che contiene un sistema reversibile e in condizioni di equilibrio.

 $<sup>^2\</sup>mathrm{L}'$ activity esprime la deviazione del potenziale chimico della i-esima specie rispetto al potenziale standard dovuta alle variazioni di pressione e/o concentrazione.



Figura 1: Rappresentazione del fenomeno di separazione delle cariche.

Considerando la generica reazione:

1

$$n_A A + n_B B + \dots + n e^- \longrightarrow n_C C + n_D D + \dots$$

l'equazione di Nernst è la seguente :

$$E = E^{0} - \frac{RT}{nF} \cdot ln \frac{(a_{C})^{n_{C}} \cdot (a_{D})^{n_{D}} \dots}{(a_{A})^{n_{A}} \cdot (a_{B})^{n_{B}} \dots} = E^{0} - \frac{RT}{nF} \cdot ln \frac{\prod_{red} (a_{i})^{n_{i}}}{\prod_{or} (a_{i})^{n_{i}}}$$
(12)

dove E ed  $E^0$  sono rispettivamente il potenziale e il potenziale standard della semi-cella o della cella completa<sup>3</sup>.

Facendo riferimento al formal potential piuttosto che al potenziale standard la 12 diventa:

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \cdot ln \frac{(C_C^*)^{n_C} \cdot (C_D^*)^{n_D} \dots}{(C_A^*)^{n_A} \cdot (C_B^*)^{n_B} \dots} = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \cdot ln \frac{\prod_p (C_i^*)^{n_i}}{\prod_r (C_i^*)^{n_i}}$$
(13)

dove  $C_i^*$  è la concentrazione media della i-esima specie e  $E^{0'}$  è il formal potential, il quale tiene conto del coefficiente di activity. Un assunzione comune è quella di trascurare il coefficiente di activity in tal modo si ha che  $E^{0'} = E^0$ .

# 1.7 Doppio strato elettrico

La regione di interfaccia nella quale si verifica la separazione di carica, sull'elettrodo e nella soluzione elettrolitica viene detta doppio stato elettrochimico (electrochemical double layer DL). La formazione dello strato doppio è fondamentalmente dovuta a forze di tipo coulombiane.

Il modello di Grahame è il più complesso ed è anche quello che meglio approssima i risultati sperimentali, esso è composto dai seguenti parametri (partendo dall'elettrodo andando verso l'elettrolita):

$${}^3E^0_{cell} = E^0_{catodo} - E^0_{anodo}.$$

Electrode reaction	$E^0$ (V)	Electrode reaction	$E^0$ (V)
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3.01	$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	-0.34
$Rb^+ + e \rightleftharpoons Rb$	-2.98	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.27
$Cs^+ + e \rightleftharpoons Cs$	-2.92	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.23
$\mathbf{K}^+ + \mathbf{e} \rightleftharpoons \mathbf{K}$	-2.92	$\mathrm{Sn}^{2+} + 2\mathrm{e} \rightleftharpoons \mathrm{Sn}$	-0.14
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2.92	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2.84	$H^+ + e \rightleftharpoons 1/2H_2$	0.000
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.71	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.34
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.38	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$	0.40
$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1.75	$\dot{C}u^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.52
$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$	-1.70	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.80
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.80
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.05	$Pd^{2+} + 2e \Longrightarrow Pd$	0.83
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.76	$Ir^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ir$	1.00
$Ga^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ga$	-0.52	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.07
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.40	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36
$\ln^{3+} + 3e \rightleftharpoons \ln$	-0.34	$F_2 + 2e \rightleftharpoons F^-$	2.87

Tabella 1: Potenziali di elettrodo standard per le più comuni semi-celle.

- superficie dell'elettrodo;
- strato interno di Helmholtz (o IHP, dall'inglese Inner Helmholtz Plane): corrisponde al piano in cui sono presenti i centri degli ioni adsorbiti<sup>4</sup> in maniera specifica<sup>5</sup> alla superficie dell'elettrodo;
- piano di reazione, che separa lo strato interno di Helmholtz dallo strato esterno di Helmholtz;
- strato esterno di Helmholtz (o OHP, dall'inglese Outer Helmholtz Plane): corrisponde al piano in cui sono presenti i centri degli ioni adsorbiti alla superficie dell'elettrodo in maniera non specifica e nella posizione di massimo avvicinamento;
- doppio strato diffuso o strato di Gouy-Chapman.

 $<sup>^{4}</sup>$ L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico che consiste nell'accumulo di una o più sostanze fluide (liquide o gassose) sulla superficie di un condensato (solido o liquido). Nel fenomeno dell'adsorbimento le specie chimiche (molecole, atomi o ioni) instaurano tra loro un'interazione di tipo chimico-fisico (attraverso forze di Van der Waals o legami chimici intermolecolari) sulla superficie di separazione tra due diverse fasi (tale superficie è detta "interfase").

 $<sup>^{5}</sup>$ Uno ione è adsorbito in maniera specifica alla superficie del materiale adsorbente se tra lo ione adsorbito e la superficie prevalgono interazioni a corto raggio, mentre è adsorbito in maniera non specifica se tra lo ione adsorbito e la superficie si manifestano solo interazioni a lungo raggio.



Figura 2: Struttura del doppio strato elettrico secondo il modello di Grahame: 1. Strato di Helmoltz interno 2. Strato di Helmoltz esterno 3. Film diffusivo 4. Ioni solvatati 5. Ioni adsorbiti 6. Molecole di solvente.

# 1.8 Sovratensione

Con il termine sovratensione (in inglese overpotential) si indica la differenza tra il potenziale di elettrodo/cella alle condizioni di circuito chiuso (in presenza di corrente) e il potenziale di elettrodo/cella all'equilibrio (cioè in assenza di circolazione di corrente).In formule:

$$\eta(i) = E(i) - E^0 \tag{14}$$

dove E(i) è il potenziale (di lavoro) di elettrodo/cella, misurato sperimentalmente,  $E^0$  è il potenziale in condizioni di equilibrio ottenuto dall'equazione di Nernst (12) e  $\eta$  è la sovratensione della semi-cella considerata.

1

Essendo una cella completa composta fondamentalmente da anodo, elettrolita e catodo la sovratensione può essere scomposta come segue:

- caduta ohmica: la caduta di potenziale determinata dalla resistenza elettrica delle fasi omogenee (elettrodi e bulk dell'elettrolita);
- sovratensione anodica: sovratensione non di tipo ohmico localizzata nella semi-cella dove avviene l'ossidazione (area anodica);
- sovratensione catodica: sovratensione non di tipo ohmico localizzata nella se micella dove avviene la riduzione (area catodica).



Figura 3: Circuito equivalente semplificato, ottenuto trascurando gli effetti della cinetica di reazione e della diffusione.

La sovratensione della cella intera può essere dunque determinata nel modo seguente:

$$E_{catodo} - E_{anodo} = E^0_{catodo} - E^0_{anodo} + \eta_{an} - \eta_{cat} + \eta_{\Omega}$$
(15)

$$E_{cella} = E_{cella}^0 + \eta \tag{16}$$

dove  $E_{cella}$  è il potenziale di cella,  $E^0_{cella}$  è il potenziale di cella all'equilibrio,  $\eta_{an}$  è la sovratensione anodica;  $\eta_{cat}$  è la sovratensione catodica;  $\eta_{\Omega}$  è la caduta ohmica.

#### 1.8.1 Caduta ohmica

Quando una corrente elettrica fluisce nel circuito esterno al fine di mantenere l'elettro-neutralità delle semi-celle, si deve instaurare una corrente ionica tra i due elettrodi, attraverso l'elettrolita. Nel caso semplificato in cui le cadute di tensione legate alla cinetica delle reazioni e alla diffusione dei reagenti sono trascurabili, il comportamento della cella elettrochimica può essere approssimato da un circuito equivalente (figura 3), dove  $R_{\Omega}$  rappresenta la resistenza alla corrente ionica ed è più comunemente espresso come [ $\Omega \cdot cm^2$ ]. Per una cella elettrolitica (in carica), la Tensione esterna che deve essere applicata alla cella, è la somma della tensione della cella in condizioni di circuito aperto, più un termine relativo alla caduta ohmica :

$$E_{cell,elettrolica} = E_{cell,rev} + iR_{\Omega} = E_{cell,rev} + \Delta E_{\Omega}$$
(17)

dove i  $[A/cm^2]$  è la densità di corrente. Per una cella galvanica si ha :

$$E_{cell,elettrolica} = E_{cell,rev} - iR_{\Omega} = E_{cell,rev} - \Delta E_{\Omega}$$
(18)

Il voltaggio della cella in funzione della corrente nel caso delle semplificazioni fatte è rappresentato in figura (3), sulla destra.

#### 1.8.2 Sovratensione per trasferimento di carica

Un ulteriore caduta di potenziale è legata al fatto che le reazioni all'elettrodo non sono infinitamente veloci, una quota di potenziale viene persa al fine di mantenere un certo rateo di reazione.

Consideriamo l'equilibrio della seguente reazione elettrochimica generica riferita ad una semi-cella:

$$A(M) + ne^{-} \rightleftharpoons A(s)^{+} \tag{19}$$

tale semi-reazione rappresenta uno stato di equilibrio dinamico, cioè la velocità con cui avviene l'ossidazione di A con la sua conseguente dissoluzione nella soluzione elettrolitica è uguale alla velocità con cui  $A^+$  si riduce depositandosi sull'elettrodo, il passaggio degli ioni deve essere contemporaneamente compensato da una corrente (flusso elettronico equivalente in termini di carica) che dovrà essere uguale in valore assoluto nei due versi (corrente netta nulla), essendo la reazione in condizioni di equilibrio. Tale corrente è detta exchange current density,  $i_0$ .

Una corrente esterna netta viene ottenuta quando la corrente scambiata sulla superficie dell'elettrodo in uno dei due versi devia dal valore di  $i_0$ , tale deviazione dalla condizione di equilibrio è accompagnato da una variazione del potenziale di elettrodo  $E_{rev}$  definita dal sovrapotenziale per il trasferimento di carica  $\eta_K$  (kinetic overpotential).

Per una cella elettrolitica si ha:

$$E_{cell,electrolytic} = E_{cell,rev} + \eta_{k,anodic} + |\eta_{cathodic}| + iR_{\Omega}$$
(20)

mente per una cella galvanica si ha:

$$E_{cell,electrolytic} = E_{cell,rev} - \eta_{k,anodic} - |\eta_{cathodic}| + iR_{\Omega}$$
(21)

Equazione di Butler-Volmer:

La relazione tra corrente e  $\eta_K$  per una reazione generica che coinvolge n elettroni è fornito dalla equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_0 \cdot \left( e^{\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta} - e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot \eta} \right) \tag{22}$$

dove  $\alpha$  è il coefficiente di trasferimento, che è una misura della velocità con cui avviene il trasferimento degli elettroni attraverso l'interfase elettrodoelettrolita.

### 1.8.3 Sovratensione di diffusione

La sovratensione di diffusione si verifica per alti valori della corrente, in quanto per alti valori di essa, diventa limitante la diffusione delle specie chimiche nelle interfacce elettrolita-elettrodo e negli elettrodi stessi, il risultato è che diventa sempre più difficile fare arrivare una quantità sufficiente di reagenti, nei siti di reazione. In questa trattazione tale componente dei sovratensione può essere tralasciata, per tale motivo non viene approfondita.

#### 1.9 Definizione parametri cella

Una cella elettrochimica va caratterizzata sotto il profilo delle prestazioni, dell'impatto ambientale e del costo.

Da un punto di vista prestazionale i parametri più importanti sono, la capacità specifica, la densità di energia, la densità di potenza e i cicli di vita utile. Questi parametri dipendono dalle caratteristiche intrinseche dei materiali utilizzati all'interno della cella, dalle reazioni chimiche che occorrono agli elettrodi e dalle modificazioni strutturali ad esse legate, dai fenomeni di trasporto e dalle cinetiche di diffusione delle specie chimiche nella cella. I valori teorici dei suddetti parametri differiscono da quelli ottenuti sperimentalmente a causa del fatto che, mentre i valori teorici dipendono esclusivamente dalla termodinamica delle reazioni elettrochimiche che avvengono all'interno della cella, quelli reali sono influenzati anche dalla massa di elettrolita, dai separatori, dai collettori di corrente e dai terminali utilizzati.

#### 1.9.1 Capacità di una cella elettrochimica

La capacità Q, misurata in Coulomb [C] o [Ah], rappresenta la quantità di carica elettrica accumulata/resa disponibile dalla cella rispettivamente in una fase di carica e di scarica. La capacità della cella accumulata/scaricata in un intervallo di tempo può essere definita come:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t)dt \tag{23}$$

in condizioni di corrente applicata alla cella costante, diventa:

$$Q = I \cdot \Delta t \tag{24}$$

La capacità teorica  $Q_t$ , rappresenta la massima carica elettrica cumulabile o scaricabile dalla cella, essa può essere ottenuta sulla base della quantità di materiale attivo presente all'interno della cella con l'equazione seguente:

$$Q_t = z \cdot n \cdot F \tag{25}$$

, in cui n rappresenta il numero di moli di materiale attivo presente all'interno dell'elettrodo, z il numero di elettroni equivalenti coinvolti all'interno delle reazioni elettrochimiche e F è la costante di Faraday.

La capacità teorica specifica di una cella elettrochimica è la quantità di carica che un cella o batteria può accumulare o fornire, espressa per unità di massa  $\left(\frac{Ah}{a}\right)$  e può essere determinata dalla seguente relazione:

$$q_t = \frac{Q_t}{\sum_{i=1}^{N.R.} m_i}$$
(26)

### 1.9.2 Stato di carica (SOC)

Lo stato di carica rappresenta il livello di carica presente nella cella, può essere visto in similitudine all'indicatore del carburante di un autovettura. L'SOC assume valori compresi tra 0 e 1, quando si ha SOC=0, la cella (o la batteria)

è completamente scarica, mentre quando si ha SOC=1, la carica della cella ha raggiunto la sua capacità massima.

Il valore di SOC=0 può essere fissato in corrispondenza di un valore di OCV che rappresenta il potenziale minimo a cui vogliamo che la cella possa arrivare, allo stesso modo si può associare il valore SOC=1, al valore di OCV che rappresenta il massimo potenziale al quale vogliamo far lavorare la cella.

#### 1.9.3 Energia, Energia specifica e Densità di energia

L'energia che una cella elettrochimica è in grado di accumulare in fase di carica o fornire durante la fase di scarica, è data dal prodotto tra la capacità Q e la tensione V(SOC), che normalmente è funzione dello stato di carica:

$$E = \int_{SOC_i}^{SOC_f} Q \cdot V(SOC) d(SOC)$$
(27)

Essa viene generalmente espressa in Watt-ora [Wh].

Tale parametro può essere normalizzato sulla massa ottenendo così l'energia specifica, espressa in  $[\frac{Wh}{kg}]$ :

$$e_m = \frac{\int_{SOC_i}^{SOC_f} Q \cdot V(SOC) d(SOC)}{\sum_{i=1}^{N.R.} m_i}$$
(28)

allo stesso modo, può essere normalizzato sul volume, espresso in  $\frac{Wh}{m^3}$  come segue:

$$e_v = \frac{\int_{SOC_i}^{SOC_f} Q \cdot V(SOC) d(SOC)}{\sum_{i=1}^{N.R.} V_i}$$
(29)

#### 1.9.4 Potenza, Potenza specifica e Densità di potenza

La potenza, P, è definita come il prodotto tra la tensione della cella e la corrente da essa fornita, essa è espressa in Watt [W]:

$$P = V \cdot I = V \cdot \frac{Q_e}{\Delta t} \tag{30}$$

dove  $\Delta t$  rappresenta l'intervallo di tempo in cui avviene la carica o la scarica, e  $Q_e$  la capacità in gioco.

La potenza può essere riferita alla massa della cella, si ottiene in questo modo la potenza specifica espressa in  $\left[\frac{W}{kg}\right]$ :

$$p_m = \frac{P}{\sum_{i=1}^{N.R.} m_i} \tag{31}$$

Allo stesso modo la potenza, può essere riferita al volume della cella, come segue:

$$p_v = \frac{P}{\sum_{i=1}^{N.R.} V_i} \tag{32}$$

in tal modo si ottiene la densità di potenza, essa è espressa in  $\frac{W}{m^3}$ .

#### 1.9.5 Efficienza Coulombica

L'efficienza coulombica  $\eta$  rappresenta il rapporto tra la capacità di scarica del ciclo n-esimo, e la capacità di carica del medesimo ciclo:

$$\eta = \frac{Q_{scarica}}{Q_{carica}} \tag{33}$$

#### 1.9.6 C-rate

La corrente nominale,  $I_{1C}$ , rappresenta la corrente da scambiare con la cella, per caricarla ( o scaricarla) completamente in un ora.

Il C-rate è una misura della velocità di carica o scarica, esso è definito come il rapporto tra la corrente di carica ( o scarica), e la corrente nominale (1C) della cella elttrochimica:

$$C = \frac{I_{app}}{I_{1C}} \tag{34}$$

#### 1.9.7 Auto-scarica

Le batterie inattive vanno incontro ad una progressiva riduzione della carica erogabile, tale fenomeno va sotto il nome di auto-scarica. L'auto-scarica è fortemente dipendente dalla temperatura e cresce con essa. Inoltre è inizialmente più marcata e si riduce proporzionalmente nel tempo. Il fenomeno è collegabile ad una serie di reazioni parassitiche che coinvolgono i materiali attivi che formano gli elettrodi.

#### 1.9.8 Cicli di vita

I cicli di vita di una cella elettrochimica sono il numero di cariche e scariche che un cella può eseguire prima che:

- le sue prestazioni in termini di capacità si siano ridotte fino ad un valore solitamente posto pari all' 80% della sua capacità nominale;
- le sue prestazioni in termini di potenza massima si siano ridotte fino ad un valore solitamente posto pari all' 80% della sua potenza massima nominale.

Quando una di queste due condizioni si verifica la cella è arrivata alla fine della propria vita utile, (EoL, End of Life).

Lo stato di salute (SOH), è un indicatore delle condizioni di degrado delle batterie, si ha che:

- SOH=1, quando la cella o la batteria è nuova (BoL, Begin of Life);
- SOH=0, quando la cella ha raggiunto la fine della propria vita utile (EoL).

### 1.10 Diagramma di Ragone

Il diagramma di Ragone, ha come ascissa la potenza specifica [Wh/kg] e come ordinata l'energia specifica [W/kg], questo tipo di diagramma è utile al fine di confrontare tra loro celle di diversa tipologia come ad esempio nel caso di

utilizzo di materiali differenti oppure anche tecnologie di stoccaggio dell'energia di tipo differente ( ad esempio super-capacitori ).

Nel diagramma di Ragone è mostrato possibile rappresentare l'andamento energia specifica (accumulabile o scaricabile) in funzione della potenza specifica. Le prestazioni ottimali della cella sono individuate dal ginocchio della curva, infatti normalmente per una determinata tipologia di celle, superato un certo valore di potenza specifica si assiste ad un crollo dell' energia specifica.



Figura 4: Diagramma di Ragone: nel diagramma è possibile vere le diverse tecnologie e per ognuna di essa è rappresentato l'andamento dell'energia specifica in funzione della potenza specifica.

# Capitolo 2

# 2 Batterie agli ioni di litio

# 2.1 Introduzione alle LIBs

La batteria ricaricabile agli ioni di litio è comunemente impiegata nell'elettronica di consumo. È attualmente uno dei tipi più diffusi di batteria per notebook e smartphone, con uno dei migliori rapporti potenza-peso, effetto memoria trascurabile ed un fenomeno di autoscarica ridotto. Tali batterie possono essere pericolose se impiegate impropriamente e se vengono danneggiate, in oltre possano avere una vita utile più corta rispetto ad altri tipi di batteria.

Il Litio è un metallo alcalino (densità  $535kg/m^3$ , Peso atomico 6,941), ed è l'elemento che presenta il minore potenziale di riduzione (-3.045 V rispetto all'elettrodo standard di idrogeno). Lo ione Litio è caratterizzato da un raggio ionico<sup>6</sup> che risulta tra i più bassi tra quelli degli ioni a singola carica, il che ne determina un'elevata mobilità.

Grazie alle proprietà del litio, le batterie Li-ion godono delle seguenti proprietà:

- Elevata densità di energia e tensione;
- Maggiore leggerezza rispetto alle altre batterie ricaricabili equivalenti, il che le rende la migliore tecnologia per le applicazioni mobili e il settore automotive;
- Possibilità di operare in diversi range di potenziale tramite la selezione di materiali adatti ad essi;
- Grazie all'assenza di metalli pesanti (e.g. cadmio, mercurio, etc.), sono particolarmente facili da smaltire;
- Presenza trascurabile del cosiddetto «effetto memoria»;

 $<sup>^{6}</sup>$ Il raggio ionico indica il raggio assunto dall'atomo, supposto sferico e definito, dopo essere stato ionizzato, ovvero privato o fornito di una certa quantità di elettroni, gli elettroni di valenza.



• Possibilità di rilasciare elevate correnti e possibilità di eseguire un elevato numero di cicli.

Figura 5: Confronto tra differenti tipologie di batterie secondarie.

Attualmente la ricerca si è indirizzata sul tentativo di incrementare le prestazioni delle batterie sia dal punto di vista della densità di energia (volumetrica e gravimetrica) sia dal punto di vista della densità di potenza (volumetrica e gravimetrica). Per aumentare la densità di potenza è necessario lavorare a C-rate elevati, questo su molti materiali porta ad un degrado rapido degli elettrodi, un esempio di materiale utilizzato per celle ad alta densità di potenza è il biossido di titanio ( $TiO_2$ ), utilizzato per la produzioni di anodi. Tale materiale pur essendo in grado di sopportare elevati C-rate, è caratterizzato da una capacità teorica bassa, se confrontata con altri materiali anodici. Per aumentare la densità di energia, due sono le strade possibili:

- 1. utilizzare materiali che consentono di avere una maggiore capacità: in questa direzione si va per esempio con gli anodi in silicio (silicone) o magnesio, i quali hanno capacità teoriche molto elevate. Essi sono affetti da problemi relativi all'eccessivo aumento di volume durante la fase di carica, che causa una perdita di contatto elettrico, dopo solo poche ciclazioni, per tale motivo gli anodi che fanno uso di questa tipologia di materiali per ottenere una certa ciclabilità hanno capacità reali molto minori di quella massima relativa al materiale puro.
- 2. utilizzare materiali che consentano di arrivare ad alti potenziali: un esempio di questa tipologia di materiali sono i catodi ad alto potenziale come quelli a base di  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O$  (LNMO), il problema da affrontare quando si vuole lavorare con celle ad alto potenziale sono le numerose reazioni parassitiche che si possono verificare, in primo luogo l'elettrolita non può lavorare fuori dalla propria finestra di stabilità altrimenti reagisce causando un rapido degrado della cella.

Materiale	Li	С	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Si	Sn	Sb	AI	Mg
Densità (g/cm³)	0.53	2.25	3.5	2.3	7.3	6.7	2.7	1.3
Fase Litiata	Li	LiC <sub>6</sub>	$Li_7Ti_5O_{12}$	Li <sub>4.4</sub> Si	Li <sub>4.4</sub> Sn	Li₃Sb	LiAl	Li₃Mg
Capacità specifica Teorica	3862	372	175	4200	994	660	993	3350
(mAh g <sup>-1</sup> )								
Variazione Volume (%)	100	12	1	420	260	200	96	100
Potenziale verso Li (V)	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1

Figura 6: Proprietà di diversi materiali utilizzabili come anodi in batterie al litio. (fonte:Report ENEA RdS/2013/238)

# 2.2 Funzionamento

Durante il processo di carica di una cella agli ioni di Litio, come mostrato in figura 7 , i processi fondamentali sono i seguenti:

- 1. Ossidazione di un metallo presente nell'elettrodo positivo: imposta una differenza di potenziale o una corrente, gli elettroni liberati per via dell'ossidazione di uno dei metalli costituenti l'elettrodo positivo si dirigono verso il collettore di corrente, generando così un accumulo di carica positiva nell'elettrodo, la quale viene bilanciata dagli ioni  $Li^+$ , che attraversano per diffusione l'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita passando così in soluzione;
- 2. Gli elettroni attraversano il circuito elettrico esterno e l'utilizzatore elettrico ad esso collegato, guidati dalla differenza di potenziale tra i due elettrodi, raggiungendo in tal modo l'elettrodo negativo. Allo stesso modo, dovendo essere rispettata l'elettro-neutralità delle semi-celle, gli ioni  $Li^+$ , si muovono nell'elettrolita, superano il separatore e raggiungono la superficie dell'anodo, l'elettrolita non deve partecipare alla reazione, deve comportarsi solo come mezzo per la conduzione ionica;
- 3. Una volta raggiunta la superficie dell'elettrodo negativo, gli ioni diffondono nell'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita, intercalano nella struttura dell'elettrodo negativo, bilanciando l'eccesso di carica negativa dovuta agli elettroni che arrivano dal circuito esterno.



Figura 7: Funzionamento di una cella agli ioni di Litio.

Prendendo in esame una cella composta da un anodo in grafite  $(C_6)$ , e un catodo formato da un generico ossido metallico  $(LiMO_2)$  le reazioni nella fase di carica sono le seguenti:

• semi-reazione al catodo:

$$Li_n MO_2 \rightarrow Li_{n-x} MO_2 + xLi^+ + xe^-$$
 (35)

• semi-reazione all'anodo:

$$C_6 + xLi^+ + xe^- \to xLiC_6 \tag{36}$$

• reazione completa:

$$Li_n MO_2 + C_6 \to Li_{n-x} MO_2 + xLiC_6 \tag{37}$$

Per la fase di scarica, le reazioni possono essere ottenute invertendo le equazioni (35 36 37).

I collettori di corrente non partecipano attivamente alle reazioni elettrochimiche, essi hanno esclusivamente la funzione di condurre la corrente elettrica all'interno della cella e di assicurare la consistenza degli elettrodi. I materiali dei collettori di corrente vengono scelti in base alla loro conducibilità elettrica, economicità e stabilità chimica nell'intervallo operativo di potenziale dell'elettrodo corrispondente. Come materiale per il collettore anodico, nel caso delle batterie agli ioni di Litio nelle quali il potenziale di lavoro dell'elettrodo negativo può variare tra 0.2 -2.5 V, è possibile utilizzare il Rame in quanto, essendo esso caratterizzato da un potenziale vs.  $Li/Li^+$ di 2.7 V, risulta stabile. Allo stesso modo per il collettore catodico si può usare l'alluminio, il quale ha un potenziale pari a 4.7 V vs.  $Li/Li^+$ , risultando in tal modo stabile.

#### 2.3 Materiali attivi utilizzati

Le prime celle reversibili al litio erano formate da un catodo realizzato con metalli di transizione in grado di accettare ioni di Litio e da anodi formati da Lito metallico, il quale, vista la sua elevata reattività, reagisce facilmente con l'elettrolita, tale reazione conduce alla formazione di uno strato di interfaccia stabile detto SEI ( Solid Electrolyte Interface), che ha la caratteristica di essere permeabile agli ioni  $Li^+$ . Questo tipo di celle era tuttavia affetto dalla formazione delle dendriti (specialmente per alti C-rate), tale fenomeno è causato da una deposizione irregolare del litio durante la reazione di riduzione. Il problema principale legato alle dendriti è che con l'aumentare del numero di ciclazioni fatte dalla cella, possono crescere fino a realizzare un cortocircuito, bucando il separatore, il che decreta la fine della vita della cella e può portare anche a reazioni pericolose (esplosione della cella). Le modalità di formazione delle dendriti sono state ampiamente studiate nelle ultime decadi, e si stanno tuttora cercando soluzioni per ovviare a tale fenomeno in modo da poter utilizzare anodi di Litio metallico, dato che essi hanno un elevata capacità teorica [19, 25].



Figura 8: Rappresentazione del pocesso di formazione dei dendriti .

Per aggirare il problema del Dendritismo si provò inizialmente ad utilizzare leghe di tipo Litio-semimetallo (LiAl), meno reattive ma fragili e difficili da lavorare, in alternativa si provarono composti di intercalazione del Litio, ad esempio  $LiC_6$ ,  $Li_xMn_2O_4$ , ecc.

L'approccio che diede risultati migliori fu quello di basarsi sulla combinazione di due elettrodi di intercalazione/ inserzione, anziché uno soltanto, in modo che mentre un elettrodo accetta gli ioni di litio, l'altro li rilascia e viceversa. I composti di intercalazione del litio sono materiali aventi una matrice che consente l'inserzione e l'estrazione di ioni di  $Li^+$  in modo reversibile e senza modifiche strutturali dell'ospite (un esempio è la grafite nella quale il litio va a inserirsi tra i piani), mentre nei materiali di inserzione, il Litio reagisce facendo variare la struttura del materiale, tale modifica rimane comunque reversibile. Questa tipologia di batterie rappresenta la famiglia delle batterie agli ioni di Litio.

Un approccio differente è stato quello di non intervenire sui materiali degli elettrodi, ma piuttosto sull' elettrolita, ciò portò alla nascita delle Li-SPE (Solid Polymer Electrolyte), nelle quali l'elettrolita liquido, è sostituito da un materiale polimerico solido.

Per sintetizzare la situazione relativa ai materiali disponibili e sotto studio, per la realizzazione di batterie Li-ion si utilizzano grafici del tipo potenziale vs. Litio/Capacità come in figura 9.



Figura 9: Materiali per elettrodi di batterie ricaricabili agli ioni di litio. Fonte: J.-M. Tarascon and M. Armand. Nature, 414(6861):359–367, nov 2001.

### 2.3.1 Materiali per elttrodi negativi

Attualmente i materiali anodici più utilizzati sono quelli su base carboniosa, questo tipo di materiali sono caratterizzati da un ottima conducibilità elettrica, potenziali simili a quelli del Litio metallico, una buona resistenza alla ciclazione e costi ridotti, tuttavia vista la ridotta capacità teorica la ricerca si è indirizzata verso materiali differenti.

**Grafite e hard carbons:** I materiali anodici di tipo carbonioso[14] possono essere divisi in due famiglie :

- Carboni grafitici: sono formati da grandi grani di grafite, essi possono arrivare a raggiungere livelli di capacità prossimi alla capacità teorica. In ogni caso questa tipologia di materiali non possono essere accoppiati a elettroliti basati su carbonati di propilene (PC) in quanto PC intercala insieme agli ioni di litio tra i piani della grafite, causando perdita di capacità e delaminazione.
- Carboni duri: sono formati da piccoli grani disordinati di grafite, essi sono meno suscettibili a delaminazione. I piccoli grani di grafite hanno tra di loro piccoli vuoti che consentono di avere una minore variazione di volume a causa dell'intercalazione degli ioni  $Li^+$ . Questi nano-vuoti consentono in oltre di raggiungere capacità specifiche superiori a quella teorica (372  $mAhg^{-1}$ ). Tuttavia essendo le particelle di grafite di dimensioni ridotte si ottiene un aumento della superficie del materiale attivo con una conseguente crescita del materiale che reagisce nella formazione del SEI. Inoltre a causa dei vuoti si ha una riduzione della densità di capacità.

Litio Titanio Ossido(LTO): LTO [14]  $(Li_4Ti_5O_{12})$  ha la caratteristica di avere una maggiore stabilità termica, di poter lavorare a C-rate elevati consentendo in tal modo di ottenere elevati valori di potenza specifica e densità di

potenza, offre inoltre un elevato numero di cicli di vita, esso tuttavia non consente di realizzare celle ad alto potenziale, essendo il suo potenziale di equilibrio vs. Litio pari a circa 1.55 [V], possiede una capacità teorica bassa (gravimetrica 175  $mAhg^{-1}$  e volumetrica 600  $mAhcm^{-3}$ ), non ha un elevata diffusivita nei confronti degli ioni di Litio e non è caratterizzato da un ottima conducibilità elettrica. L'aumento di volume relativo alla litiazione dell' LTO risulta essere molto ridotto (0.2 %) e inoltre l'alto potenziale rende l' LTO sicuro in quanto non si incorre nella formazione di dendriti. Un problema dell' LTO è la formazione di gas a causa della reazione del materiale attivo con gli elettroliti organici.



Figura 10: Struttura cristallina della grafite litiata (a sinistra) e dell' LTO a destra. Tratta da [14].

Silicio: Gli anodi in silicio[16],[26] sono caratterizzati da una capacità specifica teorica di un ordine di grandezza superiore a quella degli anodi realizzati in grafite ( $Li_{4.4}Si$  4200  $mAhg^{-1}$ ), sotto questo punto di vista sarebbe un materiale eccezionale, tuttavia i processi di litiazione e delitiazione sono accompagnati da enormi variazioni di volume, il che porta ad una rapida degradazione dell'anodo dovuta alle tensioni che si instaurano all'interno del materiale, che degradano la struttura stessa del materiale, causando perciò una perdita di contatto tra le particelle costituenti l'anodo, rendendo il litio inserito nella fase di litiazione precedente irraggiungibile per la successiva fase di delitiazione, con un conseguente perdita di capacità e materiale attivo.

Per ovviare ai problemi connessi al notevole aumento di volume si è fatto ricorso all'uso di silicio nano-strutturato, si è visto infatti che particelle nell'ordine di 200 [nm] sono in grado di resistere alla tensioni che si generano all'interno del materiale, riuscendo in tal modo a mantenere il contatto elettrico. A causa dell'elevato rapporto superficie/volume una grossa quantità di materiale attivo reagisce andando a formare il SEI. Tra gli anodi di silicio studiati in letteratura si possono elencare le seguenti famiglie:

- Film sottile: sono quelli che hanno mostrato capacità maggiori e vita ciclica più lunga;
- Nanowires di silicio;

Material	Lithiation potential (V)	Delithiation potential (V)	$D (cm^2 s^{-1})$	Volume change
Graphite	0.07, 0.10, 0.19	0.1, 0.14, 0.23	10 <sup>-11</sup> -10 <sup>-7</sup>	10%
LTO	1.55	1.58	10 <sup>-12</sup> -10 <sup>-11</sup>	0.20%
Si	0.05, 0.21	0.31, 0.47	10 <sup>-13</sup> -10 <sup>-11</sup>	270%
Ge	0.2, 0.3, 0.5	0.5, 0.62	10 <sup>-12</sup> -10 <sup>-10</sup>	240%
Sn	0.4, 0.57, 0.69	0.58, 0.7, 0.78	10 <sup>-16</sup> -10 <sup>-13</sup>	255%
Li <sub>2</sub> O (amorphous)	N/A	N/A	$5 \times 10^{-12} - 5 \times 10^{-10}$	N/A

Tabella 2: Proprietà di alcuni materiali anodici.

- Nanoparticelle di silicio : si tratta di anodi formati da nanoparticelle di silicio miscelate con additivi conduttivi ( nanoparticelle di silicio e additivi quali grafene o carbon black), vengono utilizzate anche nanoparticelle[28] porose in modo da ridurre l'aumento di volume;
- Nanostrutture cave di silicio: si tratta di particelle di silicio, che avendo a disposizione spazio al loro interno hanno un aumento ridotto di volume relativo alla litiazione.

**Biossido di Stagno:** Il  $SnO_2$  è stato considerato un materiale anododico promettente, per via del ridotto impatto ambientale e l'alta capacità teorica (782  $mAhg^{-1}$ ), che è praticamente più del doppio di quella degli anodi commerciali in grafite (370  $mAhg^{-1}$ ). L'utilizzo commerciale del biossido di stagno, è stato tuttavia inibito dalla sua elevata perdita di capacità già durante il forming e un notevole degrado nei cicli successivi , derivante dagli elevati cambiamenti di volume (similmente a quanto accade con il silicio) e dall'agglomerazione delle nanoparticelle di stagno durante il processo di inserzione degli ioni di litio, che provocano la polverizzazione e la perdita di contatto elettrico negli elettrodi. Come per il silicio diverse strategie per migliorarne la resistenza sono state studiate. Ad esempio sono state utilizzate nanoparticelle cave[10], ricoperte da uno strato conduttivo a base carboniosa al fine di ridurre le variazioni di volume e migliorare la stabilità dell'elettrodo.

In alcuni casi il biossido di stagno è stato utilizzato insieme a nanostrutture cave di silicio[11], mentre un altro esempio di ottimizzazione è rappresentato dall'utilizzo di un materiale nano-composito  $SnO_2 / TiO_2$ , disperso su una matrice di materiale carbonioso poroso[20].

Svariati altri materiali anodici sono attualmente studiati quelli sopra riportati costituiscono semplicemente quelli ritenuti più promettenti.

Una differenza che va evidenziata è che mentre per i primi due materiali si parla di intercalazione del Litio, per gli ultimi due si parla di inserzione, per questi si ha infatti una variazione nella struttura del materiale ospite.

#### 2.3.2 Materiali per elettrodi positivi

Per realizzare una cella ad alte prestazioni in termini di densità di energia gravimetrica e volumetrica, come detto in precedenza si hanno due possibilità, cercare di aumentare il potenziale della cella, oppure aumentare la capacità specifica( densità di capacità gravimetrica) e la densità di capacità (volumetrica). Se per l'anodo si vuole avere un potenziale standard vs. Litio più basso possibile nel caso del catodo si ha la situazione opposta. Inoltre se per i materiali anodici si può fare poco in termini di potenziale, dovendo perciò cercare nella direzione di materiali ad alta capacità, nel caso del catodo si può optare per materiali ad alto potenziale, quali ad esempio l' LNMO, oppure come per gli anodi si può tentare di utilizzare materiali ad alta capacità. Batterie come le Li\Zolfo o le Li\Aria che non possono essere definite esattamente batterie Litio ione, puntano proprio sull'elevata capacità.

I materiali catodici maggiormente utilizzati[18] possono essere classificati nei seguenti tre gruppi:

- Ossidi stratificati;
- Metallofosfati tipo-olivina e silicati;
- Ossidi tipo-spinello.

Crystal structure	Compound	Specific capacity (mAh g <sup>-1</sup> ) (theoretical/experimental)	Volumetric capacity (mAh cm <sup>-3</sup> ) (theoretical/ typical in commercial cells)	Average voltage (V)	Level of development
Layered	LiTiS <sub>2</sub>	225/210	697	1.9	Commercialized
	LiCoO <sub>2</sub>	274/148	1363/550	3.8	Commercialized
1	LiNiO <sub>2</sub>	275/150	1280	3.8	Research
	LiMnO <sub>2</sub>	285/140	1148	3.3	Research
	LiNi0.33Mn0.33C00.33O2	280/160	1333/600	3.7	Commercialized
	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	279/199	1284/700	3.7	Commercialized
	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	458/180	1708	3.8	Research
Spinel	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	148/120	596	4.1	Commercialized
	LiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	142/84	704	4.0	Research
Olivine	LiFePO <sub>4</sub>	170/165	589	3.4	Commercialized
	LiMnPO <sub>4</sub>	171/168	567	3.8	Research
	LiCoPO <sub>4</sub>	167/125	510	4.2	Research
Tavorite	LiFeSO <sub>4</sub> F	151/120	487	3.7	Research
	LIVPO <sub>4</sub> F	156/129	484	4.2	Research

Tabella 3: Caratteristiche di materiali di intercalazione catodici.

In tabella 3 sono riportati diversi materiali catodici e le relativa proprietà.

**Ossidi stratificati** Il generico ossido stratificato può essere rappresentato dalla formula chimica  $LiMO_2$ , nella quale la M rappresenta uno o più metalli di transizione. Un esempio di materiali di questa famiglia è il  $LiCoO_2$ , il quale è un materiale catodico molto diffuso per via della sua elevata ciclabilità, tuttavia esso è caratterizzato da una capacità disponibile ridotta (non tutto il litio può essere estratto dalla struttura senza causarne una transizione di fase che ne degrada le proprietà[15]), pari a 130  $mAhg^{-1}$  e presenta un potenziale standard verso  $Li/Li^+$  pari a 3.2 [V]. Ulteriori problemi legati al suo utilizzo sono la sua tossicità (e dunque l'impatto ambientale ad esso legato), dovuta alla presenza del Cobalto, e la scarsa disponibilità.



Figura 11: Struttura del LiFePO4.

Metallofosfati tipo-olivina e silicati I materiali a base di fosfati ristrutturati con olivine, che possono essere rappresentati dalla generica formula  $LiMPO_4$ dove M, può essere ferro (Fe), manganese (Mn), cobalto (Co), oppure nichel (Ni), hanno avuto risalto negli scorsi anni. Il  $LiFePO_4$  è attualmente ritenuto il materiale più sicuro e longevo tra tutti i materiali catodici, essendo caratterizzato da un forte legame covalente nel polianione  $(PO_4)^{-3}$ , che infatti determina la formazione di una struttura 3D altamente stabile prevenendo il rilascio di ossigeno nello stato carico. Il materiale  $LiFePO_4$  (3.4 [V] vs.  $Li/Li^+$ , capacità specifica disponibile 170  $mAhg^{-1}$ ), è ecologico e potrebbe diventare anche particolarmente economico. La principale problematica di questo materiale riguarda la sua sintesi, la quale risulta molto complessa al fine di superare la bassa conducibilità elettronica e ionica del materiale. Fanno parte di questa famiglia di materiali i metallofosfati come  $LiCoPO_4$  e  $MnPO_4$ , interessanti per le celle ad alto potenziale ma caratterizzati da una fase delitiata meno stabile. Si parla di silicati quando al posto del fosforo troviamo il silicio, essi sono caratterizzati dalla seguente formula  $Li_2MSiO_4$  (M = Mn o Co), risultano interessanti per il basso costo e la loro abbondanza.

**Ossidi tipo spinello** I materiali caratterizzati da una struttura 3D consentono una migliore diffusività degli ioni di Litio mostrando per tale motivo vantaggi rispetto ai materiali caratterizzati da una struttura 2D . Questi materiali sono in genere caratterizzati da una struttura del tipo  $AB_2O_4$ e un esempio di questa tipologia di materiale è il  $MgAlO_4$ , il quale ne rappresenta il capostipite. In generale, di questa tipologia di materiali, solo quelli caratterizzati da una struttura a spinello normale, in cui gli ioni di litio sono localizzati nei siti 8a e gli ossidi metallici nei 16d, sono utilizzabili come materiali catodici. In questi materiali, infatti, i siti 8a e 16d formano un percorso tridimensionale per la diffusione degli ioni di litio.



Figura 12: Stuttura tipica dei materiali del tipo  $AB_2O_4$ .

Di questa classe di elementi, particolarmente interessante per via del suo basso costo è risultato essere il  $LiMn_2O_4$ , esso tuttavia pur possedendo ottime caratteristiche dal punto di vista dell'impatto ambientale, della tensione operativa e delle proprietà di trasporto, è caratterizzato da un eccessiva solubilità all'interno degli elettroliti organici. Al fine di risolvere tale problema si è arrivati alla sostituzione di una parte del manganese (Mn) con il nichel (Ni), è stato in tal modo ottenuto il  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  (LNMO). Esso è caratterizzato da una tensione vs.  $Li/Li^+$  pari a circa 4.75 [V]. L' LNMO accoppiato con Litio metallico ha mostrato un elevata stabilità, tuttavia nelle celle LNMO/Grafite si assiste ad una rapida degradazione, dovuta a diversi fattori, tra i quali la decomposizione dell'elettrolita (normalmente si parla di elettroliti a basa di sale  $LiPF_6$ , disciolto in solventi a base di carbonati) innescata dall'alta tensione della cella. Sempre a causa dell'elevata tensione della cella è stata studiata la stabilità dei diversi materiali costituenti la cella [6]. Una trattazione più approfondita dei fenomeni di degradazione sarà effettuata nei paragrafi successivi.

## 2.4 Elettrolita

L'elettrolita ha la funzione di trasportare gli ioni tra i due elettrodi, durante i processi di carica e scarica. Esso deve essere caratterizzato da:

- 1. elevata conducibilità ionica ( $\sigma_{Li^+} > 10^{-4} Sm^{-1}$ );
- 2. bassa conducibilità elettronica ( $\sigma_e < 10^{-10}~S\,cm^{-1}),$ al fine di ridurre il fenomeno dell'autoscarica;
- stabilità elettrochimica nel range di potenziali relativi alle celle nelle quali viene utilizzato;
- 4. elevato coefficiente di trasferimento;
- 5. non deve dare origine a reazioni parassitiche con i materiali presenti nella cella e con i quali entra in contatto;



Figura 13: Struttura chimica dei carbonati di riferimento (CE ed EMC), etile propil etere (EPE), carbonato ciclico fluorurato (F-AEC), fluorurato lineare carbonato (F-EMC) e etere fluorurato (F-EPE). Copyright 2013 The Royal Society of Chemistry.

- 6. deve essere ecologico, non infiammabile e non tossico;
- 7. è necessario che rimanga fluido in un ampio intervallo di funzionamento, esso deve dunque avere un elevata temperatura di ebollizione e una bassa temperatura di fusione;
- 8. deve avere un costo ridotto.

Gli elettroliti più comuni sono soluzioni liquide di uno o più sali disciolti in solventi o miscele di solventi acquosi o organici.

**Elettroliti non-acquosi :** Oggi la maggior parte degli elettroliti usati nelle celle commerciali consistono in soluzioni non acquose, formate dal sale di Litio  $LiPF_6$ , disciolto in miscele di solventi organici, quali il carbonato di etilene (EC),con la formula  $(CH_2O)_2CO)$ ), il Di-metilcarbonato (DMC),con formula  $C_3H_6O_3$ , il propilene carbonato (PC), con laformula  $CH_3C_2H_3O_2CO$ , il dietil carbonato (DEC), con la formula  $OC(OCH_2CH_3)_2$  e l'etil-metil carbonato (EMC), con la formula  $C_4H_8O_3$ .

Al fine di realizzare batterie ad alto potenziale è necessario realizzare un elettrolita ottenuto con un solvente con una maggiore stabilità agli alti potenziali rispetto ai solventi convenzionali. Yang et. al. [23], hanno analizzato le reazioni di un elettrolita ( 1 M  $LiPF_6$  disciolto in una miscela in parti uguali di EC/DMC/DEC), in una cella ad alto potenziale LNMO/Li, la quale è stata caricata sia in corrente continua che con corrente crescente (10 mA/s), in un range di potenziali compreso tra 4.0 e 5.3 [V]. La conclusione tratta dallo studio è che gli elettroliti commerciali risultano instabili sopra i 4.5 [V]. Un altro

Solvent	FW	d, g cm <sup>-3</sup> (25 °	°C) $\varepsilon_r$ (25 °C)	$\eta,$ mPa s (25	°C) $E_{\text{homo}}$ , eV	$E_{\rm lumo}$ , eV	mp, °C	bp, °C	fp, °C
Ethylene carbonate (EC)	88	1.32 (40 °C)	90 (40 °C)	1.9 (40 °C)	-12.86	1.51	36	238	143
Propylene carbonate (PC)	102	1.2	65	2.5	-12.72	1.52	-49	242	138
Dimethyl carbonate (DMC)	90	1.06	3.1	0.59	-12.85	1.88	5	90	17
Ethyl methyl carbonate (EMC)	104	1.01	3	0.65	-12.71	1.91	-53	108	23
Diethyl carbonate (DEC)	118	0.97	2.8	0.75	-12.59	1.93	-74	127	25

Tabella 4: Proprietà fisico-chimiche dei solventi più comuni.

elettrolita commerciale (1.2 M  $LiPF_6$  disciolto in una miscela di EC e EMC EC/EMC=3/7 in peso ) è stato testato da Hu et. al. [5]. Il comportamento di tale elettrolita è stato studiato sia a temperatura ambiente che a temperature elevate in celle complete del tipo LNMO/grafite e in celle in cui i due elettroli sono stati accoppiati a Litio metallico (LNMO/Li e Li/grafite). Dallo studio è stato concluso che per la cella di LNMO/grafite ad alta tensione, l'elettrolita si decompone facilmente sopra 4,9 V, e tale decomposizione è accelerata quando la cella viene portata ad una temperatura pari a 55 ° C o quando la cella viene caricata a tensioni ancora più elevate. Perciò risulta evidente che anche quest'ultimo elettrolita non è adatto per essere impiegato in celle ad alto potenziale, si sta attualmente provando a risolvere il problema tramite l'utilizzo di additivi sacrificali.

Molto promettenti, per l'applicazione nelle celle ad alto potenziale risultano essere i composti organici del Fluoro, perché le molecole fluorurate hanno un potenziale di ossidazione più elevato, grazie all'elevata elettronegatività che caratterizza l'atomo di Fluoro. Zhang et al. [27] ha studiato la stabilita di diversi elettroliti fluorurati, trovando che l'elettrolita E5 (1.2 M Li-PF6 in F-AEC/F-EMC/F-EPE (2/6/2)), mostra una migliore stabilità rispetto all'elettrolita basato sulla miscela EC/EMC .

**Elettroliti acquosi :** Gli elettroliti acquosi hanno il vantaggio di non essere infiammabili ( al contrario degli elettroliti organici), avere un basso impatto ambientale oltre che un basso costo di produzione[2]. Questa tipologia di elettroliti sono eccessivamente limitati da una ridotta finestra di stabilità elettrochimica, il che comporta che le batterie realizzate con elettrolita acquoso sono caratterizzate da una bassa densità di energia.

Liquidi ionici (ILs) : Interessante risulta essere l'utilizzo di liquidi ionici come elettrolita. Essi si presentano come un alternativa più sicura rispetto hai comuni elettroliti, essendo essi non voltatili e non infiammabili. I ILs presentano le seguenti proprietà:

- alta conducibilità ionica;
- ottima stabilità chimica;
- alta solubilità in composti non organici;
- ampia finestra di stabilità elettrochimica.

I ILs risultano essere più costosi rispetto agli elettroliti basati su solventi non acquosi, e sono inoltre caratterizzati da una maggiore viscosità, che si traduce in una conducibilità ionica inferiore, rispetto agli elettroliti comuni. **Elettrolita polimerico:** Gli elettroliti polimerici possono essere suddivisi sulla base del loro stato in :

- Elettroliti polimerici solidi ;
- Elettroliti polimerici gel.

Gli elettroliti polimerici solidi sono caratterizzati da una elevata stabilità, essi sono in grado di prevenire la formazione e la crescita dei dendriti. Il problema fondamentale di questa classe di materiali è la ridotta conducibilità ionica, per tal motivo la ricerca è indirizzata nel tentativo di aumentarne tale proprietà.

Gli elettroliti polimerici gel sono poco volatili, ed hanno una elevata stabilità termica. I i più comuni sono basati sul Poly-vinylidenefluoride (PVdF). Rispetto agli elettroliti polimerici solidi essi non sono in grado di offrire una uguale protezione alla formazione dei dendriti di Litio.

#### 2.4.1 Finestra di stabilità dell'elettrolita

In una cella elettrochimica il catodo deve avere un basso potenziale elettrochimico  $\mu_c$  (e dunque gli elettroni dell'orbitale di valenza devono avere un basso livello di energia di Fermi), in quanto esso deve poter ricevere facilmente elettroni (riducendosi), al contrario l'anodo deve essere caratterizzato da un valore elevato di potenziale elettrochimico  $\mu_a$  (e dunque gli elettroni dell'orbitale di valenza devono avere un elevato valore di energia di Fermi) in quanto esso deve essere in grado di cedere elettroni (ossidandosi) facilmente. La stabilità chimica della cella si ottiene solamente se l'elettrolita utilizzato non tende a decomporsi nell'intervallo di potenziali che va da  $\mu_a$  a  $\mu_c$ .

Si definiscono orbitali di frontiera, HOMO (highest occupied molecular orbital, orbitale molecolare a più alta energia occupato) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital, orbitale molecolare a più bassa energia non occupato), un legame chimico si stabilisce quando un orbitale HOMO di una molecola interagisce con l'orbitale LUMO di un'altra molecola reagente, originando una nuova configurazione stabilizzata.



Figura 14: Rappresentazione del gap energetico LUMO/HOMO, rispetto ai potenziali elettrochimici della degli elettrodi. In blu è rappresentato il caso stabile, in rosso il caso in cui la cella risulterebbe instabile.

Un elettrolita per essere utilizzabile in una determinata della cella deve soddisfare le seguenti condizioni [8]:

1. Il gap energetico tra HOMO e LUMO deve essere superiore al potenziale della della cella, in condizioni di circuito aperto:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} > \mu_a - \mu_c = V_{OC}$$

2. Il livello energetico dell'orbitale LUMO  $E_{LUMO}$  deve essere maggiore di  $\mu_a$ :

$$E_{LUMO} > \mu_a$$

se la condizione non fosse verificata, l'anodo reagirebbe con l'elettrolita riducendosi.

3. Il livello energetico dell'orbitale HOMO  $E_{HOMO}$  deve essere minore di  $\mu_c$ :

$$E_{HOMO} < \mu_c$$

se la condizione non fosse verificata l'elettrolita reagirebbe con il catodo il quale si ossiderebbe.

Grazie alla formazione dello strato passivante SEI, durante la fase di forming della cella, si ottiene un incremento del gap energetico, e cessano (o almeno si riducono di molto), le reazioni di ossidazione e riduzione ad opera dell'elettrolita sugli elettrodi.



Figura 15: Effetto del SEI sul gap energetico.

#### 2.4.2 Caratteristiche dei sali di litio utilizzati come soluti

Negli elettroliti liquidi formati da solvente (o miscela di solventi) e sali di litio, il compito di trasportare gli ioni di Litio spetta al soluto. Le caratteristiche ideali che quest'ultimo dovrebbe avere sono:

- Il sale deve dissociarsi completamente nel solvente;
- L'anione deve essere mobile, per garantire una buona conduttività ionica;
- L'anione deve essere stabile al catodo, e deve inoltre essere compatibile con tutti i materiali presenti all'interno della cella, deve inoltre ovviamente essere compatibile con il solvente.

# 2.5 SEI (Solid Electrolyte Interface)

Generalmente, la crescita del SEI deriva dalla reazione elettrochimica irreversibile tra l'elettrolita e la superficie dell'elettrodo, che compete con la reazione di semi-cella desiderata, sulla superficie dell'elettrodo. Solitamente, nelle LIBs il SEI si forma sull'elettrodo negativo perché gli elettroliti comuni non sono stabili al potenziale operativo dell'anodo durante la ricarica. La reazione tra l'elettrolita e il materia attivo dell'elettrodo porta alla formazione di uno strato solido sulla superficie del materiale attivo, tale strato risulta essere composto da un'enorme varietà di composti. Se la formazione e la crescita del SEI non si arrestasse durante il funzionamento della cella, dunque successivamente alla fase di forming della cella, renderebbe le batterie agli ioni di litio inutilizzabile a causa della continua perdita di litio. Il SEI non conduce elettroni ed è quasi impenetrabile alle molecole del solvente (le molecole di solvente non devono raggiungere il materiale attivo), esso è inoltre in grado di condurre gli ioni di Litio, consentendo dunque lo scambio ionico tra elettrodo ed elettrolita. Una volta si che si è formato lo strato iniziale di SEI, questo grazie alla sua impermeabilità alle molecole del solvente, gli impedisce di entrare in contatto con la superficie del materiale attivo, in tal modo, non potendo il solvente reagire con ioni di litio ed elettroni, si arresta la crescita di SEI. Una trazione approfondita del SEI è presente in [17] La figura 16 fornisce un diagramma schematico del reazioni in competizione tra la reazione desiderata e quella che porta alla formazione del SEI.


Figura 16: Rappresentazione della reazione desiderata (intercalazione del Litio) e della reazione di formazione del SEI [17].

#### 2.6 Binder

Il legante, ha la funzione di mantenere il contatto tra le particelle che costituiscono l'elettrodo (materiale attivo e additivo conduttivo) e quest'ultime con il collettore. Il legante serve dunque a prevenire il distaccamento delle particelle. Esso viene utilizzato in piccole quantità (2-5% in massa, del materiale anodico).

## 2.7 Fenomeni di degradazione nelle celle ad alto potenziale LNMO/grafite

Diversi studi hanno cercato di determinare quali sono i processi che portano ad una rapida degradazione della cella LNMO/grafite. Michalak et al. [13] hanno condotto un analisi dei gas prodotti nella cella a partire dal primo ciclo.

Sono state in tal modo individuate le seguenti reazioni, dato che il  $C_2H_4$  (figura 17 (d)) viene prodotto solo nella parte iniziale della carica, nel lato dell'anodo, e il segnale DEMS relativo non ha particolari caratteristiche nei cicli successivi, è stato associato alla formazione del SEI:

$$C_3H_4O_3 + 2Li^+ + 2e^- \longrightarrow Li_2CO_3 + C_2H_{4(q)}$$

$$C_3H_4O_3 + 2Li^+ + 2e^- \longrightarrow (CH_2OCO_2Li)_2 + C_2H_{4(q)}$$

Per quanto riguarda la  $CO_2$  questa può essere prodotta sia per l'ossidazione del solvente dell'elettrolita alla superficie del catodo:

$$C_4H_8O_3 \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3^+ + e^- + CO_{2(q)}$$



Figura 17: (a) Profili di tensione e relative curve derivate, e Segnali DEMS per (b) m / z = 2 ( $H_2$ ), (c) m / z = 44 ( $CO_2$ ) e (d) m / z = 27, 28 ( $C_2H_4$ ) di una cella LNMO/grafite con correnteà C/10. Le barre blu indicano  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ e  $Ni^{3+}/Ni^{4+}$  coppie redox. La carica (CC) e le capacità di scarica (CC) sono le seguenti: 144 (CC) e 129  $mAhg^{-1}$  (DC) nel primo ciclo; 125 (CC) e 123  $mAhg^{-1}$  (CC) nel quarto ciclo. Michalak et al. [13].

oppure a causa della reazione con i prodotti della decomposizione come  $LiOCO_2CH_3$ che si forma all'interfaccia LNMO/elettrolita con HF, il quale è dovuto alla reazione dell'acqua (che seppur nell'ordine dei ppm è sempre presente) con il sale di Litio  $LiPF_6$ :

$$LiOCO_2CH_3 + HF \rightarrow LiF + CH_3OH + CO_{2(q)}$$

Il segnale relativo a  $H_2$  (m/z = 2),mostra un picco all'inizio di ogni ciclo di carica ed è stato messo in relazione con la riduzione di  $H^+$ (proveniente da tracce di acqua o prodotti di decomposizione come alcohols) sull'anodo.

L'elevata produzione di gas è problematica anche per una questione di contatto elettrico dato che la formazione di bolle di  $CO_2$ , causa una riduzione delle superfici di contatto. E' inoltre possibile che la  $CO_2$  prodotta al catodo possa essere ridotta all'anodo reagendo con  $Li^+$  causando in tal modo una riduzione del materiale attivo.

Kim et al. [6], parlano del processo di dissoluzione del Ni e del Mn, evidenziando il fatto che tale dissoluzione mostra un andamento simile a quello della decomposizione dell'elettrolita, perciò è stato ipotizzato un contributo ad opera dell'HF nel processo di dissoluzione. Il processo di dissoluzione cresce al crescere dell'SOC mentre risulta costante rispetto al tempo. Gli ioni di Ni e Mn migrano dal catodo verso l' anodo, dove si depositano e reagendo con gli ioni di Litio causano una crescita continua del SEI (rendendo impossibile la formazione di un SEI stabile all'anodo) comportando perciò un consumo di materiale attivo.



Figura 18: Rappresentazione semplificata dei processi di degradazione delle celle LNMO/grafite[13].

La presenza sull'anodo di Ni e Mn è stata documentata da diverse analisi post mortem degli elettrodi.



Figura 19: Spettro a dispersione di energia a raggi X (EDX) che mostra che una nanoparticella depositata (circa 30 nm, evidenziato con un quadrato) contiene sia Mn che Ni. Copyright American Chemical Society, 2013.

In aggiunta, vari prodotti derivanti da reazioni con gli ioni di Ni e Mn disciolti sono stati ritrovati sulla superficie del catodo tra questi ad esempio LiF,  $MnF_2$ ,  $NiF_2$ , e polimeri di specie organiche, i quali causano un aumento dell'impedenza della cella [21].

Quando si parla di celle ad alte potenziale, come nel caso delle celle LN-MO/grafite, deve essere messa in dubbio la stabilità di tutti i componenti della cella, nel paragrafo precedente si è già discusso della stabilità dell'elettrolita, tuttavia anche altri materiali interni alla cella possono dare origine a reazioni non desiderate. Il carbon black ampiamente usato negli elettrodi per mantenere una buona conduttività, sembra avere un ruolo nel processo di decomposizione dell'elettrolita [4], inoltre anche le pareti della cella fatte in acciaio inossidabile (SS-316) sembrano non essere immuni a fenomeni di corrosione.

#### 2.7.1 Metodi per migliorare la stabilità dell'LNMO

**Doping e coating** Una possibile strada per migliorare le proprietà dell'LN-MO e dunque la sua resistenza alla ciclazione è il doping ad opera di cationi o anioni metallici, in grado di modificarne le proprietà.

Ad esempio Kosova et al. [7] hanno sintetizzato e confrontato un LNMO «classico», e un LNMO dopato con la seguente formula  $LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5-y}M_{x+y}O_4$ (M = Co, Cr, Ti; x + y = 0.05). I catodi dopati hanno mostrato migliori proprietà elettrochimiche.

Il doping del materiale catodico pur essendo in grado di aumentarne la stabilità non può comunque proteggerne la superficie. A tal fine è necessario utilizzare il coating, il quale consente di proteggere la superficie del materiale catodico dalle reazioni che si originano con l'elettrolita e riducendo in tal modo il fenomeno della dissoluzione di Ni e Mn. I materiali più usati sono gli ossidi  $Al_2O_3$ , ZnO,  $ZrO_2$ , e  $Bi_2O_3$  e i fosfati ( $AlPO_4$ ,  $Li_xFePO_4$ ,  $ZrP_2O_7$ ). L'utilizzo di questo tipo di rivestimenti può essere applicato anche sul casing della cella in modo da evitarne la corrosione.

Ce-Wen Nan et al [22] hanno sintetizzato un catodo in micro-sfere di LNMO con il metodo dello co-precipitazione. Con un analisi XDR (X-RAY DIFFRAC-TION) hanno rilevato l'assenza di impurità nel materiale sintetizzato. Il materiale è stato dopato con il Fluoro al fine di migliorare la stabilità della struttura a spinello ottenendo in tal modo una resistenza a correnti più elevate e una maggiore resistenza alla ciclazione. In aggiunta è stato effettuato un coating di  $LiSiO_4$ , (caratterizzato da un elevata diffusività ionica) che è risultato in grado di migliorare la resistenza del materiale a temperature elevate. In conclusione hanno ottenuto, provando diverse combinazioni  $(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4, (LNMO), LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{3.98}F_{0.02}$  con  $Li_4SiO_4$  coating 2% in peso (LNMOFLSO-1),  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{3.98}F_{0.02}$  con  $Li_4SiO_4$  coating 3% in peso (LNMOF-LSO-2),  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{3.98}F_{0.02}$  con  $Li_4SiO_4$  coating 3% in peso (LNMOF-LSO-3) ) che in tutti i casi si ha un miglioramento delle proprietà del materiale e che la combinazione ottimale è stata l' LNMOF-LSO-2 come si può vedere in figura 20 e 21.



Figura 20: Comportamento di LNMO, LNMOF, LNMOF-LSO-1, LNMOF-LSO-2 e LNMOF-LSO-3, ad una temperatura di 55 °C e a diversi valori di corrente. Immagine tratta da[22].

**Sostituzione dell'elettrolita** La non stabilità dell'elettrolita è sicuramente tra i maggiori problemi nelle celle ad alta tensione. I prodotti che hanno origine dalla decomposizione dell'elettrolita danno infatti origine a diverse reazioni parassitiche. In questo caso la ricerca si sta muovendo in diverse direzione. Ad esempio si sta provando con l'aggiunta agli elettroliti convenzionali di additivi sacrificali come ad esempio il LiBOB il cui effetto è stato già analizzato in uno studio del 2011 [3]. Gli additivi organici tendono a formare un film conduttivo sulla superficie del catodo, impedendo in tal modo la decomposizione dell'elettrolita, migliorando la resistenza del materiale alla ciclazione.



Figura 21: Comportamento di LNMO, LNMOF, LNMOF-LSO-1, LNMOF-LSO-2 e LNMOF-LSO-3, con una corrente 5 C e ad una temperatura di 55 °C. Immagine tratta da[22].

Un altra possibile soluzione è l'utilizzo di un elettrolita solido ( che sarebbe però caratterizzato da una conduttività ionica inferiore a quelle degli elettroliti liquidi), o in alternativa l'utilizzo di elettroliti florurati. In ogni caso molte energie si stanno spendendo al fine di trovare un elettrolita stabile per le celle ad alta tensione.

Interessante potrebbe essere l'utilizzo di una configurazione della cella del tipo MEC (Multilayer Electrolyte Cell), nella quale si hanno sostanzialmente due elettroliti liquidi separati da un elettrolita solido. In questo modo si è praticamente in grado di isolare totalmente le reazioni relative all'interfaccia solido/elettrolita delle due semi-celle, si riesce cioè a bloccare la migrazione dei prodotti della decomposizione dell'elettrolita, oltre che della dissoluzione di Ni e Mn, dal catodo verso l'anodo, in modo da evitarne la deposizione sulla superficie anodica[12].

# Capitolo 3

## 3 Modellizzazione del comportamento dinamico di una cella LNMO/grafite

## 3.1 Circuito equivalente

Per modellizzare il comportamento della cella è stato usato il modello del circuito equivalente. Il circuito equivalente più semplice è formato da :

- Generatore di tensione: il generatore di tensione rappresenta la cella in condizioni di equilibrio, contiene dunque quelle che sono le informazioni relative alle tensioni di equilibrio (OCV) in funzione dei vari stati di carica (SOC), della cella che vogliamo simulare.
- Resistore  $(R_0)$ : la resistenza è espressa in funzione dello stato di carica. Il resistore nel modello più semplice serve a modellizzare da solo tutte le sovratensioni, ma si riesce in tal modo a simulare in maniera efficace solamente sistemi semplici, nei quali è dominante la sovratensione ohmica. Non si può infatti simulare il comportamento dinamico della cella.



Figura 22: Rappresentazione del circuito equivalente con una sola resistenza.

L'equazione topologica del circuito è:

$$V_{batt}(t) = OCV(SOC) - R_0(SOC) \cdot i_{batt}(t)$$
(38)

#### 3.1.1 Circuito equivalente 1RC

Al fine di riuscire a simulare il comportamento dinamico della cella, al circuito con la sola resistenza viene aggiunto in serie, un parallelo RC. A questa parte del circuito è dunque assegnato il compito di simulare il transitorio di tensione che si verifica quando si ha una variazione della corrente applicata, il quale viene influenzato sicuramente dal comportamento del doppio strato e dalla relativa capacità. I valori di  $R_1 \in C_1$ , sono funzione dello stato di carica esattamente come  $OCV \in R_0$ .

Il circuito 1RC è rappresentato in figura 23.



Figura 23: Rappresentazione del circuito equivalente con la resistenza ohmica rappresentata da  $R_0$ , connessa in serie con il parallelo formato da il condensatore  $C_1$  e la resistenza  $R_1$ .

In questo caso l'equazione che definisce l'andamento della tensione nel tempo è:

$$V_{batt}(t) = OCV(SOC) - R_0(SOC) \cdot i_{batt}(t) - v_{RC}(t)$$
(39)

con $V_{RC}(t)$ che si ottiene a partire dall'equazione costitutiva dei componenti $C_1$ e $R_1:$ 

$$v_{R1}(t) = i_{R1}(t) \cdot R_1(SOC)$$
(40)

$$i_{C1}(t) = C_1(SOC) \cdot \frac{dv(t)_{C1}}{dt}$$
 (41)

essendo  $C_1$  e  $R_1$  in parallelo si ha che:

$$v_{R1}(t) = v_{C1}(t) = v_{RC}(t) \tag{42}$$

Dato che la somma delle correnti entranti in un nodo è uguale alla somma delle correnti uscenti (primo principio di Kirchhoff) possiamo scrivere:

$$i_{batt}(t) = i_{R1}(t) + i_{C1}(t) \tag{43}$$

dalla 40 considerando la 42 si ha:

$$i_{R1}(t) = \frac{v_{RC1}(t)}{R_1(SOC)}$$
(44)

possiamo in questo modo sostituire nella 43 la 41e la 44, ottenendo in tal modo l'equazione differenziale lineare del primo ordine, che descrive l'andamento della tensione sul parallelo RC:

$$\frac{dv(t)_{RC}}{dt} + \frac{v(t)_{RC}}{R_1 \cdot C_1} = \frac{i(t)_{batt}}{C_1}$$
(45)

#### 3.1.2 Circuito equivalente 2RC

Al fine di aumentare ulteriormente la capacità del sistema di simulare il comportamento dinamico della cella, è necessario aumentare la complessità del circuito aggiungendo altri paralleli RC.



Figura 24: Rappresentazione del circuito equivalente con la resistenza ohmica rappresentata da  $R_0$ , connessa in serie con il parallelo formato dal condensatore  $C_1$  e la resistenza  $R_1$ , il quale è a sua volta connesso in serie con il parallelo formato dal condensatore  $C_2$  e la resistenza  $R_2$ .

Aggiungendo dunque un ulteriore parallelo RC al circuito 1RC otteniamo il circuito 2RC rappresentato figura 24. In questo caso si ha che l'equazione che descrive l'andamento della tensione è la seguente:

$$V_{batt}(t) = OCV(SOC) - R_0(SOC) \cdot i_{batt}(t) - v_{RC1}(t) - v_{RC2}(t)$$
(46)

dove i termini $v_{RC1}$ e $v_{RC2}$ vanno ricavati dalle seguenti equazioni differenziali:

$$\frac{dv(t)_{RC1}}{dt} + \frac{v(t)_{RC1}}{R_1 \cdot C_1} = \frac{i(t)_{batt}}{C_1}$$
(47)

$$\frac{dv(t)_{RC2}}{dt} + \frac{v(t)_{RC2}}{R_2 \cdot C_2} = \frac{i(t)_{batt}}{C_2}$$
(48)

Aumentando il numero di RC, il modello ha una maggiore flessibilità e riesce dunque ad approssimare in modo sempre più preciso il funzionamento del sistema, ma ad un aumento della precisione, corrisponde un aumento del costo computazionale sia per la stima dei parametri nella fase di creazione del modello, che per l'esecuzione di un eventuale software basato su questa tipologia di modello, installato su centraline con risorse in termini di calcolo che potrebbero essere limitate. Risulta perciò fondamentale la scelta del giusto compromesso tra precisione e complessità del sistema.

#### 3.2 Descrizione dei materiali e della cella utilizzata

### 3.2.1 Anodo

Il materiale anodico utilizzato è una grafite  $C_6$  (advanced grafite R04-17A-5526A), prodotta a livello industriale dalla Imerys, stesa su un collettore di corrente in rame Cu. Non sono state fornite schede tecniche relative al materiale da parte del produttore, in quanto è attualmente coperto da segreto industriale.

Da una misura degli spessori si è ottenuto:

- spessore medio dell'elettrodo:  $\bar{s}_a = 0,084454545[mm];$
- spessore medio del collettore:  $\bar{s}_{a.c.} = 0,02475[mm];$
- spessore medio del materiale attivo  $\bar{s}_{m.a.} = \bar{s}_a \bar{s}_{c.a.} = 0,059704545[mm].$

L'anodo è stato tagliato in dischetti da 18[mm], e il mass loading dell'anodo è risultato essere pari a  $3mg/cm^2$ .

#### 3.2.2 Catodo

Il materiale attivo catodico, che rappresenta la parte centrale del presente studio, è l' LMNO  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ . Il catodo prodotto a livello industriale è stato fornito dalla Lithops ed è stato realizzato a partire dall'LNMO prodotto dalla Nei corp (NANOMYTE® SP-10E (LMNO)). La composizione in massa del catodo è la seguente:

- LNMO 90%
- Binder 5%
- Carbon black SUPER C65 5%;

Da una misura degli spessori si è ottenuto:

- spessore medio dell'elettrodo:  $\bar{s}_c = 0,0547[mm];$
- spessore medio del collettore:  $\bar{s}_{c.c.} = 0,017[mm];$
- spessore medio del materiale attivo  $\bar{s}_{m.c.} = \bar{s}_c \bar{s}_{c.c.} = 0,0377[mm].$

Anche il catodo come l'anodo è stato tagliato in discetti da 18[mm], e il mass loading del catodo è pari a 2,7[mg/cm2]

#### 3.2.3 Elettrolita

Come elettrolita è stato utilizzata una soluzione LiPF6 1M 3:7 in volume di EC:EMC contenente un additivo sacrificale per ovviare ai problemi relativi alla decomposizione sulla superficie del catodo, la composizione esatta è coperta da segreto industriale.

#### 3.2.4 Separatore

Il separatore utilizzato è il Celgard 2325, il quale è caratterizzato da:

- spessore:  $25\mu m$ ;
- porosità: 39;
- dimensioni pori:  $0.028\mu m$ ;

Il separatore è stato tagliato in discetti da 18[mm].

#### 3.2.5 Tipo di cella

Come cella,<br/>per i test, è stata usata una EL cell, senza elettrodo di riferimento. In tale cella vanno usati dischetti della dimensione di 18[mm]. La EL cell è costruita in acciaio inossidabile. La cella è rappresentata in figura 25.



Figura 25: Rappresentazione schematica di una EL cell.

#### 3.3 Assemblaggio della cella

La cella è stata assemblata all'interno di una glove box, in presenza di argon. La procedura di assemblaggio può essere suddivisa nelle seguenti fasi:

- 1. Il dischetto anodico viene posto sul fondo della cella;
- 2. Dopo aver inserito l'anodo, al disopra di esso, viene posato il separatore;
- Una volta inserito il separatore, viene aggiunto l'elettrolita liquido (circa 4-5 gocce);
- 4. Dopo l'aggiunta dell'elettrolita, si può inserire il catodo e procedere con la chiusura della cella.

#### 3.4 Prove sperimentali

#### 3.4.1 Ciclazione Galvanostatica

La ciclazione galvanostatica viene effettuata applicando alla cella un certo valore di corrente (uguale in modulo, nella fase di carica e in quella di scarica) e monitorando la tensione ai capi della cella. Nella fase di carica la tensione delle celle aumenta fino ad un valore limite prefissato,  $V_{max}$ , una volta raggiunto tale valore di tensione, il verso della corrente viene invertito iniziando in tal modo la fase di scarica, durante la quale la tensione diminuisce. Una volta raggiunto il valore minimo di tensione prefissato,  $V_{min}$ , il verso della corrente viene nuovamente invertito e ricomincia la fase di scarica.

La ciclazione galvanostatica è stata effettuata per la preparazione della cella al fine di effettuare la prove di pulse charge e di autoscarica e per valutare il comportamento della cella in termini di stabilità.

#### 3.4.2 Autoscarica LNMO/Grafite

Per la prova di autoscarica la cella è stata sottoposta a ciclazione galvanostatica, sono stati eseguiti 3 cicli a C/10 e 4 a C/5 (figura 26). La cella è stata successivamente lasciata in fase di rest, durante la quale è stato monitorato l'andamento della tensione ai capi della cella. Nella parte iniziale della prova si ha un immediata riduzione del valore di tensione dovuto al comportamento del doppio strato. L'andamento della tensione del sistema nella prima parte della prova (figura 27 (1)) non presenta pertanto un anomalia. Nella fase successiva (figura 27 (2)) si ha una riduzione del valore di tensione non particolarmente accentuata, tuttavia non viene mai raggiunta una condizione di equilibrio. In questa fase va evidenziato un gradino durante il secondo giorno di rest e un aumento della pendenza della curva il quinto e sesto giorno. Nella fase finale della prova (figura 27 (3)), si ha una brusca riduzione del valore di tensione della cella, il che mette in evidenza una ridotta stabilità del sistema dopo sette giorni di rest. L'andamento della tensione durante la prova è stato monitorato lasciando la cella connessa al ciclatore galvanostatico, la resistenza del circuito pur essendo molto alta (idealmente infinita), può aver permesso l'instaurarsi di una corrente che seppur molto piccola potrebbe avere accelerato leggermente il processo di scarica.



Figura 26: Cicli di formazione della cella LNMO/Grafite per la prova di autoscarica.



Figura 27: Andamento della tensione in condizioni di circuito aperto.



Figura 28: Variazione percentuale della tensione durante la prova di autoscarica.

#### 3.4.3 Carica pulsata

Per determinare il comportamento dinamico della cella sono state utilizzate delle prove di carica pulsata con correnti C/10 e C/5. Tali prove sono composte da fasi di carica intervallate da fasi di rest di 5 ore.

Prima di iniziare con il test di carica pulsata, le celle sono state formate a temperatura ambiente, con una corrente C/10. Al primo ciclo galvanostatico di carica-scarica effettuato a C/10 ne è stato fatto seguire un altro. Dopo questa prima fase, le celle sono state sottoposte a ciclazione galvanostatica ad un C-rate pari a quello della prova a carica pulsata che sarebbe dovuta seguire, per altri 5 cicli di carica/scarica.

Nel caso delle prove di carica pulsata a C/5, le celle erano state dunque preparate con 2 cicli a C/10 e 5 C/5, al fine di ottenere un comportamento più stabile possibile tra un ciclo e quello successivo in termini di capacità.

La perdita di capacità espressa come:

$$Cf = \frac{Charge \ capacity \ ciclo \ i - Charge \ capacity \ ciclo \ (i+1)}{Charge \ capacity \ ciclo \ i}$$

è riportata in tabella 5.

Perdita di capacità di carica (in %) rispetto al ciclo precedente						
$1 \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 3$	$3 \rightarrow 4$	$4 \rightarrow 5$	$5 \rightarrow 6$	$6 \rightarrow 7$	
14	12%	3%	2%	1%	1%	

Tabella 5: Perdita di capacità di carica durante i primi cicli.

L'efficienza columbica della cella relativa ai primi cicli e riportata in tabella 6.

Efficienza columbica e capacità di scarica nei primi cicli $(C/5)$							
ciclo	1	2	3	4	5	6	7
eff.	83%	95%	96%	98%	98%	96%	95%
capacità [mAh]	2.436	2.093	1.843	1.790	1.762	1.749	1.737

Tabella 6: Efficienza columbica e capacità di carica nei primi cicli (C/5).

Dai dati, si distingue chiaramente la fase di formazione della cella, infatti specialmente nel primo ciclo si vede un elevata perdita di capacità e una ridotta efficienza columbica, dovuta alla formazione del SEI. Successivamente al quinto ciclo la cella sembra essersi stabilizzata. In figura 29 sono riportati i cicli di preparazione della cella.



Figura 29: Cicli di preparazione della cella prima della prova di carica pulsata.

Superata la fase di preparazione la cella è stata lasciata in fase di rest, successivamente alla quale, è stata effettuata la prova di carica pulsata.

La cella è stata portata con una corrente pari 0,28972[mA](C/10), fino ad un livello di tensioni pari a 3.5, una volta raggiunto tale livello di tensione, è partita la prova di carica pulsata, con una corrente di 0,57966[mA]. In figura 30 è riportato l'andamento di tensione e corrente durante la prova.



Figura 30: Carica pulsata a C/5, con fasi di rest di 5 [h].

Nel caso della prova a C/10, la cella è stata preparata con 7 cicli a C/10, prima di effettuare la prova a carica pulsata (figura 31).

Anche in questo caso una volta finita la fase di preparazione, la cella è stata lasciata in una fase di rest, successivamente alla quale si è partiti con la prova di carica pulsata, applicando una corrente di 0,28972[mA] (figura 32).



Figura 31: Preparazione della cella, con corrente 0, 289718184[mA].



Figura 32: Prova di carica pulsata, fasi di carica con corrente pari a 0,289718184[mA], intervallate da fase di rest di 5 [h].

In generale le varie celle testate si sono dimostrate molto instabili, con comportamenti molto diversi tra loro a parità di condizioni di test (temperatura,corrente e intervallo di tensione). Quasi tutte le celle non sono riuscite a superare la fasi di carica e scarica pulsata, e il valori di capacità delle varie celle non hanno evidenziato una differenza dovuta C-rate delle prove. A causa della scarsa riproducibilità delle prove sarebbe stato necessario eseguire un numero elevato di test, in modo tale da provare ad individuare un trend chiaro nel comportamento delle celle in funzione delle condizioni di funzionamento.

Un ulteriore obiettivo che era stato prefissato, era quello di caratterizzare il comportamento delle celle oltre che per i diversi valori di C-rate anche in funzione di diverse temperature, questo sempre a causa dell'elevata instabilità della cella avrebbe richiesto un numero enorme di prove sperimentali.

## 3.5 Implementazione del modello del circuito equivalente su simscape

Il modello del circuito equivalente presentato nel primo paragrafo del capitolo 3, è stato implementato su simulink, utilizzando l'estensione simscape. I blocchi utilizzati all'interno del modello sono stati creati appositamente per la realizzazione del circuito. Nei file ssc, la tipologia di componente è stata impostata tramite l'inserimento delle equazioni caratteristiche, che ne definisce la natura.

Le informazioni relative ai parametri che caratterizzano il singolo componente vengono salvati all'interno delle lookup table. In una lookup table 1-D si ha un vettore contenente i brekpoint, cioè i valori di un parametro ai quali vogliamo legare i valori di un secondo parametro i quali sono contenuti in un secondo vettore, come in tabella 7.

X	0	0.1	0.2	0.3	 1
У	y(0)	y(0.1)	y(0.2)	y(0.3)	 y(1)

Tabella 7: Esempio di Lookup table.

In ciascuno dei componenti, i parametri caratteristici sono stati implementati in funzione dello stato di carica. I blocchi hanno perciò al loro interno lookup table in cui i brekpoint sono i valori dello stato di carica rispetto ai quali sono stati determinati il valori di tali parametri.

Sono stati implementati due modelli, al fine di simulare il comportamento dinamico del sistema, il più semplice modello utilizzato è quello in cui oltre alla resistenza ohmica è presente il parallero RC, presente in figura 33. I risultati ottenuti con questo modello, sono stati confrontati con quello avente due gruppi RC in parallelo rappresentato in figura 34;



Figura 33: Diagramma del modello implementato su simscape con un solo RC.



Figura 34: Diagramma del modello simscape con due moduli RC.

#### 3.5.1 Generatore di tensione

Nel generatore di tensione, all'interno della lookup table sono riportate le informazioni relative al valore delle OCV per i diversi valori dello stato di carica.

In questo blocco viene effettuata la valutazione dello stato di carica utilizzando il metodo coulomb counting, e cioè l'SOC è stato valutato sulla base dell'integrale sul tempo della corrente scambiata dalla cella.

Considerando la corrente  $i_{batt}$  l'energia scambiata dalla cella nell'intervallo di tempo dt è:

$$Q_{sc} = \int_{0}^{t} i_{batt}(t)dt \tag{49}$$

assumendo per la corrente la seguente convenzione:

- $i_{batt} < 0$ , se la corrente è estratta dalla cella;
- $i_{batt} > 0$ , se la corrente è fornita alla cella;

ed essendo  $C_{cella}$  la capacità reale della cella (che in generale varia al variare della temperatura e del C-rate) si ha che:

$$SOC(t) = SOC_0 + \frac{Q_{sc}}{C_{cella}}$$
(50)

dove  $SOC_0$  rappresenta lo stato di carica della cella nell'istante iniziale.

Se ad esempio ci trovassimo in condizioni di cella completamente scarica all'istante  $t = t_0 = 0$ , avremmo  $SOC(t_0) = SOC_0 = 0$ . A questo punto fornendo la corrente *i* (che secondo la convenzione dei segni scelta assume valore positivo) in un intervallo di tempo  $\Delta t$  la cella scambia un energia pari a  $Q_{sc}(>0)$ , si ha in tal modo un aumento dello stato di carica (siamo cioè in una fase di carica).

#### 3.5.2 Resistore

Il generico componente resistore, è stato implementato, inserendo le lookup table e l'equazione costitutiva, come in figura 35. I valori della resistenza in corrispondenza dei valori di brekpoint realtivi all'SOC (SOC\_bp) sono inseriti all'interno del vettore R\_table. Nella simulazione il modello, in base al valore di SOC, calcola il valore della resistenza interpolando linearmente tra i valori di R\_table corrispondenti ai valori di SOC\_bp tali che :

$$SOC_{bp(i)} < SOC < SOC_{bp(i+1)}$$

```
parameters
SOC_table={[0;0.25;0.50;0.75;1], '1'}; % state of charge
breakpoints
R_table={ones(5,1), 'Ohm'}; %vector with R value (a)
end
let .
R=tablelookup(SOC_table,R_table,SOC,interpolation=linear
, extrapolation=nearest);
in (b)
v==i*R;
end
```

Figura 35: Definizione dei parametri del generico resistore (a), equazione costitutiva del componente resistore (b).

#### 3.5.3 Condensatore

Il generico componente condensatore, è stato implementato inserendo la lookup table e l'equazione costitutiva come in figura 36. I valori di capacità in corrispondenza dei valori di brekpoint realtivi all'SOC (SOC\_bp) sono inseriti all'interno del vettore C\_table. Nella simulazione il modello, come per il caso del resistore, in base al valore di SOC, determina il valore di capacità da utilizzare interpolando linearmente.

```
parameters
SOC_table={[0;0.25;0.50;0.75;1],'1'};
C_table={1,'F'};
v0 = {0, 'V'}; (a)
end
let
    C=tablelookup(SOC_table,C_table,SOC,
interpolation=linear, extrapolation=nearest);
    in
    i==C * v.der;
    end (b)
```

Figura 36: Definizione dei parametri del generico condensatore (a), equazione costitutiva del componente condensatore (b).

## 3.6 Implementazione del modello del circuito equivalente su simulink

Il modello del circuito equivalente, oltre a poter essere implementato utilizzando l'estensione simscape, può essere implementato utilizzando le sole librerie simulink, sulla base delle equazione differenziale che descrive il circuito e del metodo utilizzato per la stima dinamica dello stato di carica.

Per la valutazione dello stato di carica in questo caso (come su simscape) è stato utilizzato il metodo del coulomb counting implementato come in figura 37.



Figura 37: Calcolo dello stato di carica dinamico su simulink.

Considerando al circuito 2RC si ha che il singolo blocco RC è stato implementato come in figura 38, e successivamente l'equazione 46 è stata risolta come in figura 39.

I parametri del circuito  $(R_0, R_1, C_1, C_2)$ , e l'*OCV* dovendo variare in funzione dello stato di carica, sono stati inseriti tramite lookup table 1-D (con interpolazione lineare) come in figura 40.

Poter implementare il modello direttamente su simulink evitando l'utilizzo di simscape può risultare particolarmente interessante, in quanto consente di sfruttare il modello del circuito equivalente su simulink anche nel caso in cui non si disponga dell'estensione simscape. Tuttavia simscape consente una più semplice integrazione del modello della batteria in sistemi più complessi.



Figura 38: Calcolo della tensione su singolo blocco $\operatorname{RC},$  relativa alla 47 .



Figura 39: Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC  $\left(46\right)$  .



Figura 40: Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table.

## 3.7 Implementazione del modello del circuito equivalente su matlab

Prendendo in considerazione il modello 2RC e facendo riferimento alle equazioni 47,48 e 46, è possibile implementare il modello del circuito equivalente direttamente su matlab, evitando in tal modo l'utilizzo di simulink.

L'andamento della tensione su i singoli blocchi RC ( $RC1 \in RC2$ ) può essere determinato risolvendo le equazioni 47 e 48 utilizzando i metodi alle differenze finite. Ad esempio utilizzando il metodo di Crank–Nicolson, per il generico blocco RC si ha che:

$$\frac{V_{k+1} - V_k}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \left[ -\frac{V_{k+1}}{(RC)_{k+1}} + \frac{I_{k+1}}{C_{k+1}} - \frac{V_k}{(RC)_k} + \frac{I_k}{C_k} \right]$$
(51)

dalla quale esplicitando il termine  $V_{k+1}$  si ottiene :

$$V_{k+1} = \frac{V_k \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{R_k C_k}\right) + \frac{1}{2} \cdot \Delta t \cdot \left(\frac{I_{k+1}}{C_{k+1}} + \frac{I_k}{C_k}\right)}{\left(1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{R_{k+1} C_{k+1}}\right)}$$
(52)

dove  $V_{k+1}$  rappresenta la differenza di potenziale ai capi del generico blocco RC all'istante  $t_{k+1}$ .

Una volta determinato l'andamento della tensione nei blocchi RC è possibile tramite l'equazione 46 determinare la tensione della cella  $V_{cella}$ .

Le equazioni relative ai blocchi RC1 e RC2 e l'equazione 46 sono state implementate come in figura 41.

```
% Calcolo dei potenzali dei blocchi RC
V1(kk)= (V1(kk-1)*(1-1/2*DT/(R1(kk-1)*C1(kk-1)))...
+(1/2*DT*(I(kk)/C1(kk)...
+I(kk-1)/C1(kk-1))))/(1+1/2*DT/(R1(kk)*C1(kk)));
V2(kk)= (V2(kk-1)*(1-1/2*DT/(R2(kk-1)*C2(kk-1)))...
+(1/2*DT*(I(kk)/C2(kk)...
+I(kk-1)/C2(kk-1))))/(1+1/2*DT/(R2(kk)*C2(kk)));
% Calcolo del potenziale della cella
V RC(kk)=Voc(kk)+R0(kk)*I(kk)+V1(kk)+V2(kk);
```

Figura 41: Calcolo di  $V_{RC1}, V_{RC2} \in V_{cella}$  all'istante  $t_k$ .

Per quanto riguarda i parametri del circuito equivale, questi devono essere espressi in funzione dello stato di carica. Per determinare dunque il valore di ogni parametro al passo k, si utilizza la funzione interp1, la quale ci consente di interpolare linearmente tra due valori del vettore del parametro d'interesse in funzione del valore di SOC esattamente come accade su simulink con le lookup table (figura 42).

Figura 42: Determinazione dei parametri del circuito equivalente al passo kk in funzione dello stato di carica.

Lo stato di carica è stato calcolato usando sempre il metodo del coulomb counting, implementato su matlab sostituendo la 49 nella 50, e risolvendo l'integrale della corrente rispetto al tempo il metodo dei trapezi come si può vedere in figura 43.

Figura 43: Calcolo dello stato di carica utilizzando il metodo dei trapezi per risolvere l'integrale della corrente.

#### 3.8 Stima dei parametri

La stima dei parametri è stata effettuata utilizzando la funzione parameter estimation di simulink.

L'input fornito al programma per la stima dei parametri è l'andamento della tensione in funzione del tempo. Tali valori vengono confrontati con il risultato proveniente dalla simulazione, ottenuti sulla base dell'input di corrente in funzione del tempo e dei parametri provvisori che verranno sovrascritti per l'iterazione successiva. La determinazione dei parametri viene effettuata tramite la minimizzazione dell'errore, il metodo usato è il nonlinear least squares con l'algoritmo Trust-Region-Reflective.

Un problema che può presentarsi è quello di incorrere in punti di minimo locale, come si può vedere in figura 46, seppure l'errore risulta ancora evidente, il programma non riesce più a variare i parametri tra un iterazione e quella successiva, in tal caso è necessario riavviare la stima dei parametri avendo prima cambiato i parametri iniziali, oppure continuare la ricerca dei parametri con un metodo e algoritmo differente.

Per ciascuno dei parametri, lo zero è stato imposto come valore del limite inferiore, in quanto non avrebbe alcun senso avere capacitori con capacità, o resistori con resistenza minore di zero.

Al fine di velocizzare la stima dei parametri, è stato utilizzato il parallel computing toolbox di matlab.



Figura 44: Selezione dei parametri da stimare, per simulare il comportamento della cella per il modello con circuito equivalente 2RC.



Figura 45: Stima dei parametri del circuito equivalente 2RC all'iterazione n.1(a)Confronto tra l'andamento della tensione reale, ottenuta sperimentalmente, con quella simulata. (b)Andamento dei valori dei parametri.



Figura 46: (a)Confronto tra l'andamento della tensione reale, ottenuta sperimentalmente, con quella simulata, all'interazione n.25. (B)Andamento dei valori dei parametri.

## 3.9 Risultato delle simulazioni

## 3.9.1 Simulatione prove a C/5

Per le prove a C/5, nel caso del modello 1RC, si è riuscito a simulare il comportamento della cella (figura 47), ma i limiti di un modello più semplice risultano evidenti effettuando un confronto con il risultato della simulazione ottenuta dal modello 2RC.



Figura 47: Confronto tra la curva simulata ottenuta con il modello 1RC e la curva reale ottenuta sperimentalmente, relativo alla prova di carica pulsata a C/5.

Nel caso del modello 2RC si può vedere infatti un ottimo livello di approssimazione (figura48).



Figura 48: Confronto tra la curva simulata ottenuta con il modello 2RC e la curva reale ottenuta sperimentalmente, relativo alla prova di carica pulsata a C/5.

## 3.9.2 Simulazione prove C/10

Nel caso della prove C/10 si vede come entrambi i modelli facciano fatica a simulare il comportamento nella fase iniziale della carica pulsata, qui l'andamento della tensione nella fase di rest scende senza lasciare intravedere un tendenza a stabilizzarsi anche dopo 5 ore (figura 49 e 50).



Figura 49: Confronto tra la curva simulata ottenuta con il modello 1RC e la curva reale ottenuta sperimentalmente, relativo alla prova di carica pulsata a C/10.



Figura 50: Confronto tra la curva simulata ottenuta con il modello 2RC e la curva reale ottenuta sperimentalmente, relativo alla prova di carica pulsata a C/10.

# Capitolo 4

## 4 Celle $LNMO/TiO_2$

Alla luce dell'elevata instabilità del sistema LNMO/Grafite è interessate determinare il comportamento di tale catodo accoppiato con altre tipologie di anodo.

In questa sezione è stato effettuato un confronto tra il sistema LNMO/Grafite trattato nel Capitolo 3 e un sistema  $LNMO/TiO_2$ . Per quest'ultimo sono state effettuate due diverse formulazioni del materiale anodico, mentre il materiale catodico è rimasto naturalmente lo stesso. Per tutte le celle assemblate l'elettrodo limitante è stato l'anodo.

Sulla base della composizione degli elettrodi, del loro peso e delle capacità teoriche si ha che:

- Catodo: il peso dei dischetti catodici a base di LNMO è 36.0mg, (5% binder, 5% CB ,90% LNMO, collettore (Al) 13.5[mg]). La massa di materiale attivo è dunque 20.9[mg].La capacità teorica specifica del materiale è pari a 147[mAh/g], dunque la capacità del catodo risulta essere pari a 3.07[mAh];
- Anodo: il peso massimo che è stato misurato per i dischetti anodici è stato pari a 40, 1[mg] (10% binder, 20% CB ,70%  $TiO_2$ , collettore 33.3mg). La massima massa di materiale attivo presente sui dischetti anodici è stata dunque 4.76[mg], ed essendo la capacità specifica teorica del materiale 175mAh/g si ha che la capacità massima degli anodi utilizzati è pari a 0.833[mhA];

Sulla base delle capacità specifiche si ha che:

$$x \cdot 147/175[\frac{mAh/g(catodo)}{mAh/g(anodo)}] = 1$$

$$x = 1.19[g]$$

dunque per ogni grammo di materiale attivo sull'anodo, a livello teorico, dobbiamo avere 1.19[g] di materiale attivo catodico.

#### 4.1 Sintesi del materiale anodico con binder CMC

#### 4.1.1 Composizione

Per la prima stesura la composizione (in peso) del materiale anodico è la seguente:

- $TiO_2$  70%, il materiale è un Hombicat N 100;
- Binder 10% CMC (carbossimetilcellulosa);
- Carbon Black super C45 20%;

#### 4.1.2 Miscelazione e stesura

Il materiale è stato miscelato in modi differenti. Il primo metodo è stato quello dell'agitazione magnetica tramite l'utilizzo di ancorette magnetiche, il secondo metodo è stato quello del ball milling. I vantaggi del secondo metodo rispetto al primo sono:

- minor tempo necessario per la miscelazione;
- minore quantità di solvente .

In questo caso con il binder CMC il solvente utilizzato per la miscelazione è stato ovviamente acqua deionizzata essendo il CMC un binder acquoso.

Successivamente alla miscelazione, si è proceduto con la stesura del materiale con uno spessore di 200 nm, su un collettore in rame. Il materiale è stato fatto asciugare prima in aria, successivamente è stato tagliato in dischetti di 12 e 18 mm per essere poi ulteriormente asciugato per 5 ore a 120 °C in stufa a vuoto.

L'adesione del materiale sul collettore di corrente è risultata essere buona e non ci sono state difficoltà nel taglio dei dischetti anodici.

#### 4.2 Sintesi del materiale anodico con binder PVDF

#### 4.2.1 Composizione

Per la prima stesura la composizione (in peso) del materiale anodico è la seguente:

- $TiO_2$  70% in peso (Hombicat N 100);
- Binder 10% PVDF (polivinilidenfluoruro);
- Carbon Black super C45 20%;

#### 4.2.2 Miscelazione e stesura

Avendo usato il PVDF come binder il solvente utilizzato è stato l' NMP (1-Metil-2-pyrrolidone). La miscelazione è stata effettuata con il ball milling in modo da ottenere uno slurry denso per la stesura utilizzando la minor quantità possibile di solvente. Il materiale è stato steso con uno spessore di 200 nm su un collettore in Rame e successivamente è stato fatto asciugare sotto cappa. Una volta asciutto il materiale è stato tagliato in dischetti da 18 [mm] e asciugato ulteriormente per 5 ore a 120 °C in stufa a vuoto.



Figura 51: Materiale anodico dopo il taglio dei dischetti. (a) Anodo a base di  $TiO_2$  avente come binder CMC.(b) Anodo a base di  $TiO_2$  avente come binder PVDF, dopo il taglio dei dischetti.



Figura 52: Anodo a base di TiO2 con binder PVDF.

Nel taglio del materiale in dischetti, è risultata evidente la differenza di adesione del materiale sul collettore, in questo caso infatti il materiale attorno i dischetti tendeva a staccarsi, come è possibile vedere in figura 51(b).

## 4.3 Prove di Ciclazione Galvanostatica

### 4.3.1 Celle $LNMO/TiO_2$ (CMC)

Inizialmente sono stata effettuate delle ciclazioni galvanostatiche in una finestra di potenziale avente  $V_{min} = 1 [V]$  e  $V_{max} = 4.1 [V]$ . In tale range di potenziale le celle sono risultate altamente instabili con tutti e tre gli elettroliti provati. La  $V_{max}$  è stata ridotta per tale ragione a 3.5 [V], anche in questo caso celle non sono riuscite a fare più di tre cicli.

Separatore e elettrolita celle  $LNMO/TiO_2$  (CMC) Nelle prove di ciclazione galavanostatica sono stati provati i seguenti elettroliti:

- Soluzione 1 M di LiPF<sub>6</sub> in 3:7 (in volume) di EC:EMC + additivo (eCAI-MAN);
- 2. Soluzione 1 M di  $LiPF_6$  in 1:1 (in volume) di EC: DMC + 1% VC;
- 3. Soluzione 1 M di  $LiPF_6$  in 1:1 (in volume) di EC:DEC ;

Sono stati inoltre utilizzati due diversi separatori il primo è stato lo stesso utilizzato nelle celle LNMO/Grafite, dunque un Celgard 2325, il secondo è stata
utilizzata la fibra di vetro Whatman. Nelle figure 53,54,55,56 è possibile vedere che la sostituzione dell'elettrolita e del separatore non ha portato ad un miglioramento della stabilità del sistema.



Figura 53: Ciclazione galvanostatica su cella  $LNMO/TiO_2$  con separatore celgard 2325 e elettrolita costituito da una soluzione 1M di  $LiPF_6$  in EC:DMC 1:1 + 1% VC.



Figura 54: Ciclazione galvanostatica su cella  $LNMO/TiO_2$  con separatore celgard 2325 e elettrolita costituito da una soluzione 1M di  $LiPF_6$  in EC:DMC 1:1 + 1% VC.



Figura 55: Ciclazione galvanostatica su cella  $LNMO/TiO_2$  con separatore celgard 2325 e elettrolita costituito da una soluzione 1M di  $LiPF_6$  in EC:DMC 1:1.



Figura 56: Ciclazione galvanostatica su cella  $LNMO/TiO_2$  con separatore whatman e elettrolita costituito da una soluzione 1M di  $LiPF_6$  in EC:DMC 1:1.

#### 4.3.2 Celle LNMO(doped)/TiO<sub>2</sub> (CMC)

Al fine di determinare il motivo dell'instabilità del sistema, si è provato ad utilizzare dei catodi in LNMO doped, nello specifico i materiali ultizzati sono stati un LNMO dopato con ferro e un LNMO dopato in alluminio. Tali materiali hanno mostrato una stabilità superiore riuscendo ad effettuare un numero di cicli superiore rispetto al caso dell'LNMO baseline. Le prove sono state programmate effettuando i primi 3 cicli a C/10, seguiti da 3 cicli a C/5 successivamente ai quali sono stati effettuati 3 cicli a 1C per ritornare successivamente ad una corrente C/10 rieseguendo in loop le fasi precedenti fino a quando le celle non smettono di funzionare. L'elettrolita utilizzato è stato una soluzione 1M di  $LiPF_6$  in 1:1 (in volume) di EC:DEC, come separatore è stato utilizzato il whatman.

Il catodo dopato con Fe ha mostrato una migliore resistenza anche rispetto al catodo dopato con Al, anche se il risultato ottenuto oltre a non essere soddisfacente mostra che anche in questo caso come per l'LNMO baseline si verificano reazioni tali da compromettere il funzionamento della cella in pochi cicli. La maggiore resistenza dei catodi dopati dovrebbe essere dovuta alla stabilizzazione della struttura cationica disordinata dell'LNMO e alla modifica del reticolo cristallino ad opera di Fe e Al [9, 24].



Figura 57: Ciclazione galvanostatica su cella  $LNMO(Al)/TiO_2~({\rm CMC})$  con correnti C/10,C/5 e 1C.



Figura 58: Grafico Tensione-Capacità specifica relativa ai primi tre cicli a C/5.



Figura 59: Ciclazione galvanostatica su cella  $LNMO(Fe)/TiO_2~({\rm CMC})$  con correnti C/10,C/5 e 1C.



Figura 60: Grafico Tensione-Capacità specifica relativa ai primi tre cicli a C/5 (LNMO(Fe)/TiO\_2 (CMC).

In tutte le prove di ciclazione galvanostatica appare un plateau quando la cella è scarica e si ha vicina a  $V_{Min} = 1[V]$  (cioè quando il potenziale della semicella anodica è massimo), la ragione di tale plateau non è chiara. Il fenomeno si è presentato con tutti e tre i catodi (LNMO baseline, LNMO(Fe) e LNMO(Al)), con tutti gli elettroliti provati e con tutti i separatori.

#### 4.3.3 Celle $LNMO/TiO_2$ (PVDF)

Per indagare un eventuale complicità nel degrado della cella da parte del binder acquoso in CMC sono state effettuate delle prove di ciclazione galvanostatica (seguendo la stessa metodologia descritta precedentemente) anche sulle celle assemblate usando l'anodo a base di biossido di titanio avente come legante il PVDF. Come catodo è stato utilizzato l'LNMO baseline, come elettrolita è stata utilizzata una soluzione 1M di  $LiPF_6$  in 1:1 (in volume) di EC:DEC e come separatore è stata utilizzata la fibra di vetro whatman. Dalle prove si è evidenziata una maggiore resistenza alla ciclazione, ma è rimasta chiaramente visibile la presenza del plateau in fase di scarica per bassi valori di potenziale della cella come si può vedere in figura 61.



Figura 61: Ciclazione galavanostatica su cella  $LNMO/TiO_2$ , con anodo avente come binder polivinilidenfluoruro (PVDF).



Figura 62: Grafico Tensione-Capacità specifica relativa ai primi tre cicli a C/5 (LNMO/TiO\_2 (PVDF)).

#### 4.3.4 Ciclazioni galvanostatiche in range ridotto

Avendo notato la presenza di un plateau tra i potenziali 1.3 [V] e 1 [V] in tutte le prove di ciclazione galavanostatica effettuate, il che è indicativo dell'avvenire di reazioni indesiderate in corrispondenza di tale intervallo di potenziali si è deciso di ridurre il range operativo della cella. Riducendo la finestra di potenziale operativa della cella tra i potenziali di 1.5 [V] e 3.5 [V] si nota immediatamente l'assenza del plateau, inoltre in tale range di potenziale si è riusciti ad eseguire un elevato numero di cicli.



Figura 63: Ciclazione galavanostatica su cella  $LNMO/TiO_2$ , con anodo avente come binder carbossimetilcellulosa (CMC), eseguita in un range di potenziale tra 1.5 e 3.5 [V].



Figura 64: Grafico Tensione-Capacità specifica relativa ai primi tre cicli a C/5  $(LNMO/TiO_2 \text{ (CMC)})$ ,eseguiti con range ridotto (1.5-3.5[v]).

Le celle hanno presentato una buona efficienza columbica nei cicli con C-rate 1C (figura 65) eseguiti successivamente ai cicli rappresentati in figura 63.



Figura 65: Efficienza columbica di una cella  $\text{LNMO}/TiO_2(\text{CMC})$ , testata tra i potenziali di 1.5 e 3.5 [V].

Per quanto riguarda la perdita di capacità, questa non è trascurabile, come è possibile vedere in figura 67 e 66 , tuttavia i risultati sono abbastanza buoni, inoltre i margini di miglioramento sono molto ampi in quanto il materiale utilizzato sul lato catodico non ha subito trattamenti di doping o coating e il processo di ottimizzazione della cella non è sicuramente concluso. Nel caso dell'LNMO dopato con ferro o alluminio si è notata una maggiore resistenza delle celle, ciò è probabilmente dovuto alla maggiore stabilità di tali catodi i quali sono caratterizzati da una minore tendenza al fenomeno della dissoluzione del manganese. L'utilizzo di catodi doped LNMO(Fe) e LNMO(Al) risulta dunque essere promettente.



Figura 66: Perdita di capacità (espressa in percentuale) in celle  ${\rm LNMO}/TiO_2,$ già formate e con c-rate 1C .



Figura 67: Andamento della capacità specifica di una cella  $LNMO/TiO_2$  con c-rate pari a 1C.

Si può dunque dire che sicuramente le reazioni che causano una rapida degradazione della cella, hanno luogo per valori di potenziale compresi tra 1 e 1.5 [V].

Nei paragrafi successivi saranno trattate delle analisi post mortem sugli anodi effettuate al fine di migliorare la comprensione di ciò che causa il rapido degrado del sistema. Si sospetta una possibile azione catalitica da parte del manganese nella decomposizione dell'elettrolita sulla superficie del materiale anodico, il quale al contrario della grafite non tende a reagire con il manganese.

#### 4.4 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica viene effettuata facendo variare linearmente con il tempo (velocità di scansione costante, misurata in [V/s]) la tensione applicata alla cella e monitorando l'andamento della corrente attraverso la cella. Il potenziale viene misurato tra l'elettrodo di lavoro (uno tra anodo e catodo), e l'elettrodo di riferimento (solitamente in Litio metallico), a potenziale costante, mentre la corrente viene misurata tra anodo e catodo (che costituiscono l'elettrodo di lavoro e il controelettrodo). Partendo dal valore di tensione di equilibrio (OCV) corrispondente alle condizioni di cella scarica o valore di tensione minimo che ci interessa indagare, viene applicata una tensione crescente (linearmente nel tempo) fino ad arrivare ad un valore di tensione massima  $V_{max}$ , raggiunto il quale la tensione viene fatta decrescere (linearmente nel tempo) fino a raggiungere il valore  $V_{min}$ . Una volta raggiunto il valore minimo di tensione si può procedere con un nuovo ciclo. Al variare del potenziale per ogni sostanza che può essere ridotta (o ossidata) si ottiene una variazione della corrente misurata, la quale aumenta fino ad un valore massimo per poi diminuire formando un picco nel voltammogramma. Il valore del picco si traduce nel massimo valore di corrente sostenuto dal reagente. Per un processo reversibile quando il voltaggio viene invertito, una volta raggiunto il valore di tensione per il quale si riossida (o riduce) il prodotto formato nella prima parte della scansione si ottiene una corrente di opposta polarità. Nel voltammogramma si vedrà un nuovo picco con una forma simile al precedente ma con inversa polarità. I potenziali dei due picchi non coincidono per via della sovratensione.

#### 4.4.1 Tipologia di cella e strumentazione utilizzata per la voltammetria ciclica

Per la prova di voltammetria ciclica è stata utilizzata una T cell (figura 68(b)) con elettrodo di riferimento in Litio metallico, nella quale vengono utilizzati dischetti di materiale attivo con diametro di 12[mm].

Lo strumento utilizzato è il potenziostato CH 660D EW (della CH Instruments) (figura 68(a)).



Figura 68: (a)Potenziostato CH 660D EW, (b) T cell.

#### 4.4.2 Risultati

Da una voltammetria ciclica eseguita con una velocità di scansione di 0.5 [mV/s] tra i potenziali  $V_{max} = 3.5[V]$  e  $V_{min} = 1.3[V]$ , utilizzando come elettrodo di lavoro l'anodo in  $TiO_2$  e dunque come controelettrodo il catodo in  $LiN_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ , si è visto il normale comportamento del biossido di titanio. In figura 69 è riportato il voltammogramma dell'anodo a base di  $TiO_2$ . Per i vari cicli è possibile individuare due picchi (anodico e catodico) intorno a 1.7 V e 2 V. L'assenza di altri picchi evidenzia la presenza di una sola fase cristallina all'interno del campione. I due picchi a ~ 1.7 e 2 V sono attribuibili all'inserzione e alla deinserzione del litio nell'anatasio.



Figura 69: Voltammetria ciclica eseguita tra  $V_{Min} = 1.3[V]$  e  $V_{Max} = 3.5[V]$ , con elettrodo di riferimento in litio metallico, elettrodo di lavoro in  $TiO_2$  e controelettrodo in  $LiN_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ .

#### $4.5 \quad \text{SEM}/\text{EDX}$

Al fine di comprendere quale sia il fenomeno che porta ad un rapido degrado dei materiali all'interno della cella, sono state acquisite post mortem delle immagini SEM (Scanning Electron Microscopes) e sono state effettuate delle analisi EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis), dalle quali si vede, un elevata quantità di Fluoro, indicativa della presenza del sale contenuto nell'elettrolita rimasto sull'elettrodo una volta che questo è stato rimosso dalla cella, il Titanio che costituisce il materiale attivo dell'elettrodo, la presenza di questi due elementi risulta dunque essere normale oltre che prevedibile. Si è vista inoltre la presenza di Rame e Manganese sulla superficie dell'elettrodo. Il Rame proviene ovviamente dal collettore di corrente anodico, risulta chiaramente visibile in figura 70(a) (punti più brillanti). La presenza di rame sulla superficie dell'elettrodo dovrebbe essere dovuta alla manipolazione dell'anodo una volta estratto dalla cella e non ad una deposizione di origine elettrochimica. La quantità di manganese come si può vedere (figura 73(e), figura 71) sulla superficie dell'elettrodo non risulta essere particolarmente elevata ( il catodo in LNMO dopato con Ferro dovrebbe infatti ridurre il fenomeno di dissoluzione del Manganese) ma rimane tuttavia presente, il che evidenzia la presenza del fenomeno di migrazione degli ioni di manganese dal lato catodico al lato anodico durante il funzionamento della cella.







Figura 70: (a) Immagine SEM di una porzione dell'anodo a base di  $TiO_2$ utilizzato in una cella  $LNMO(Fe)/TiO_2$ (CMC) acquisita post mortem (b) spettro del punto 4.



(a)



Element	Wt%	Wt% Sigma
0	15.47	0.41
F	56.02	0.50
Ti	15.49	0.26
Mn	0.42	0.12
Cu	12.60	0.46
Total: 100.00	100.00	
	(c)	

Figura 71: (a) Immagine SEM di una porzione di elettro<br/>do in $TiO_2$  (b) spettro relativo al punto 6. (c) Composizione superficiale per<br/>centuale in peso.



σμη

Figura 72: Immagine SEM di una porzione dell'anodo a base di  $TiO_2$  acquisita post mortem, utilizzato in una cella  $LNMO(Fe)/TiO_2(CMC)$ .

Per determinare la distribuzione degli elementi sulla superficie dell'elettrodo ne è stata effettuata una mappatura. In figura 73 è riportata la mappatura relativa alla porzione presente nell'immagine SEM in figura 72.



Ο Κα1









(c) Mn Kα1

C Kα1\_2

(d)



Figura 73: Mappatura EDX di una porzione di anodo a base di  $TiO_2$  eseguita post mortem, utilizzato in una cella  $LNMO(Fe)/TiO_2(CMC)$ .

#### 4.6 XRD

Da un analisi XRD eseguita post mortem sugli anodi in  $TiO_2$ , è stata determinata la presenza di sali di manganese. Il che conferma la presenza del fenomeno di migrazione degli ioni di manganese dal lato catodico verso quello anodico. La presenza di manganese sull'anodo, già determinata tramite FESEM, viene dunque confermata.



Figura 74: Analisi XRD post mortem su anodo a base di  $TiO_2$ .

#### 4.7 Ciclazione galavanostatica a C-rate elevati

La cella fatta ciclare all'interno del range ridotto ha mostrato una buona stabilità, si è dunque passati alla fase successiva testandone il comportamento con un C-rate pari 10C. La cella ha dimostrato di essere in grado di resistere a tale corrente. Inoltre pur non essendo trascurabile il fenomeno di perdita di capacità, la combinazione di questi materiali risulta essere promettente al fine di realizzare celle ad alta potenza. In figura 75 viene messa in evidenza la perdita percentuale di capacità, rispetto al primo ciclo eseguito con C-rate 10C, in funzione del numero di cicli eseguiti. Risulta evidente che la perdita di capacità è costante e regolare, non sono presenti comportamenti anomali. Un obiettivo sarà sicuramente quello di ridurre la pendenza di tale curva. L'efficienza columbica della cella, come si può vedere in figura 76, si è dimostrata essere ottima esattamente come nel caso di correnti 1C.



Figura 75



Figura 76



Figura 77: Andamento della capacità specifica di una cella  $LNMO/TiO_2$  con c-rate pari a 10C.

#### 4.8 Ciclazione galvanostatica con Liquidi ionici (IL)

Per determinare il contributo dell'elettrolita nel processo elettrochimico che si verifica nel range di potenziali 1-1.3[V] si è deciso di sostituire l'elettrolita standard con un liquido ionico.

Da una prova effettuata con un liquido ionico  $(0.1 \text{ M } LiTFSI+0.9 \text{ M } Pyr_{1.3}TFSI)$ come elettrolita in un range di potenziale compreso tra 1 e 3.5 [V], è emersa la totale assenza del plateau visto nelle diverse prove, riportate nel paragrafo 4.3, nelle quali sono stati utilizzati elettroliti standard. Tale risultato porta a concludere che quel plateau è fondamentalmente legato ad una reazione di decomposizione dell'elettrolita che potrebbe essere catalizzata dal manganese e avente come sito di reazione la superficie del materiale anodico. Utilizzando il IL si riesce molto probabilmente a limitare in primo luogo il fenomeno di dissoluzione del manganese e la conseguente migrazione sul lato anodico e in secondo luogo si ha un elettrolita caratterizzato da una maggiore stabilità e dunque con una minore tendenza a decomporsi. Inoltre in una cella di questo meno meno viene meno la caratteristica dei solventi organici di essere infiammabili, si ha dunque una cella intrinsecamente più sicura[1].

Il problema che si ha nell'utilizzo di un liquido ionico puro è probabilmente legato alla conducibilità ionica di quest'ultimo ( $\sigma = 2 \ mScm^{-1}$  a circa 25°C), la quale risulta essere un quinto di quella dell'elettrolita standard (1 M di  $LiPF_6$  in 1:1 (in volume) di EC:DEC, $\sigma = 10.7 \ mScm^{-1}$ , a circa 25 °C), causando valori di capacità molto bassi con correnti pari a C/10,C/5 e 1C come è possibile vedere in figura 79.



Figura 78: Ciclazione galvanostatica (primi cicli (3 C/10,3 C/5,3 1C,3 C/10)) di una cella  $LNMO/TiO_2$  avente come elettrolita il seguente liquido ionico 0.1 M Litfsi+0.9 M Pyr 1.3tfsi.



Figura 79: Andamento della capacità di una cella  $LNMO/TiO_2$ ,<br/>avente come elettrolita il seguente liquido ionico 0.1 M Litfsi+0.9 M Pyr 1.3<br/>tfsi con C-rate C/10(3) C/5(3) 1C(3) C/10(3) 1C.

Pur non essendo praticabile la strada che prevede un utilizzo di IL puri, risulta comunque interessante un utilizzo di quest'ultimi in miscela agli elettroliti utilizzati nelle prove precedenti. La determinazione di una composizione ottimale dell'elettrolita può dunque essere oggetto di studi futuri al fine di ottenere un ottimizzazione del sistema.

## Conclusioni

Al fine di aumentare la densità di energia delle celle Li-ion si è deciso di utilizzare il materiale catodico LNMO, il quale consente di realizzare celle caratterizzate da alti valori di tensione. L'utilizzo dell'LNMO è auspicabile anche per via del ridotto impatto ambientale e del basso costo, caratteristiche importanti alle quali si aggiunge l'elevata reperibilità delle materie prime. Si è deciso di accoppiare il catodo in LNMO ad un anodo in grafite prodotto a livello industriale, avendo in tal modo un anodo con caratteristiche note e con differenze minime tra i vari dischetti di materiale utilizzati nelle diverse prove.

Il sistema LNMO grafite come noto dalla letteratura è caratterizzato da una stabilità non elevata, a causa della dissoluzione con conseguente migrazione degli ioni di manganese e di una serie di reazioni che hanno come effetto finale la decomposizione dell'elettrolita. La risoluzione di tale problematiche è l'obiettivo principale della ricerca su tale sistema.

Al fine di modellare il comportamento della cella è stato utilizzato il modello del circuito equivalente in due varianti, il primo circuito è formato da un generatore di tensione contenente le informazioni relative alla tensione di equilibrio e da un resistore  $R_0$  rappresentante la resistenza ohmica della cella seguito in serie da un blocco RC (parallelo), necessario per simulare la risposta dinamica del sistema. La seconda variante del circuito vede la presenza di un secondo blocco RC aggiunto in serie al primo.

A causa delle problematiche che affliggono il sistema LNMO/Grafite, le prove sperimentali effettuate hanno mostrato una bassa riproducibilità dei risultati, il che ha reso notevolmente complicata la realizzazione di un modello i cui parametri vanno stimati a partire dai risultati sperimentali, rendendo troppo complessa la realizzazione di un modello ampio e predittivo, particolarmente adeguato al monitoraggio ed alla gestione di un pacco batterie. E' tuttavia possibile affermare che il modello del circuito equivalente unito allo strumento di determinazione dei parametri di simulink, potrà essere utilizzato con ottimi risultati nel momento in cui si avrà una cella LNMO/grafite stabile al livello delle batterie Li-ion attualmente in commercio.

Dai risultati ottenuti è possibile dire che il modello con circuito equivalente 2RC ha mostrato un'ottima capacità di simulare il comportamento dinamico della cella e risulta essere la scelta migliore nel caso in cui sia necessario un alto livello di precisione. Il modello con circuito equivalente 1RC può essere la scelta più indicata nel caso in cui non vi sia la necessità di simulare con alta precisione il comportamento dinamico della cella e si abbia contestualmente la necessita di un modello particolarmente leggero in modo da poter ad esempio essere implementato su centraline elettroniche dotate di una ridotta capacità di calcolo.

Alla luce dell'instabilità che caratterizza il sistema LNMO/Grafite si è deciso di sostituire l'anodo in grafite con un anodo a base di biossido di titanio al fine di studiare il comportamento del sistema  $LNMO/TiO_2$  e verificarne il possibile utilizzo in celle ad alta potenza.

Dalle ciclazioni galavanostatiche iniziali effettuate nel range di potenziali compreso tra 1 e 4.1 [V], si è osservata la presenza di reazioni parassitiche in fase di scarica tra i potenziali pari a 1.3 e 1[V]. Dalle analisi FESEM e XRD effettuate post mortem sugli elettrodi si è determinata la presenza di manganese sull'anodo, il che conferma il fenomeno di migrazione dal catodo verso l'anodo di ioni di questo elemento, i quali potrebbero essere la causa di una accelerata decomposizione dell'elettrolita a bassi valori di potenziale. Tale fenomeno di decomposizione non si è presentato nel caso dell'utilizzo di liquido ionico 0.1  $M LiTFSI + 0.9 M Pyr_{1.3}TFSI$  come elettrolita, anche se in questo caso la capacità della cella è risultata essere troppo bassa, il che può essere dovuto alla minore conducibilità ionica di quest'ultimo rispetto all'elettrolita standard.

Riducendo il range di potenziale operativo della cella nell'intervallo di potenziali compresi tra 1.5 e 3.5 [V] la cella ha mostrato una buona stabilità e una buona resistenza alla ciclazione. Da un'analisi voltammetrica si è messo in evidenza che l'anodo non presenta reazioni secondarie in tutto il range di funzionamento della cella. La cella dopo oltre 100 cicli effettuati con un C-rate pari a 1C ha mantenuto l'80% della capacità mostrata nel primo ciclo effettuato a parità di corrente. Alla luce del buon comportamento del sistema si è deciso di effettuare un elevato numero di cicli a 10C. La cella dopo 80 cicli a 10C ha mantenuto una capacità pari all'85% di quella iniziale. In conclusione il sistema pur essendo ancora da ottimizzare ha dato buoni risultati, il che lo rende promettente e interessante per studi futuri e possibili applicazioni nella produzione di celle ad alta potenza.

## Elenco delle tabelle

1	Potenziali di elettrodo standard per le più comuni semi-celle	12
2	Proprietà di alcuni materiali anodici.	28
3	Caratteristiche di materiali di intercalazione catodici	29
4	Proprietà fisico-chimiche dei solventi più comuni.	33
5	Perdita di capacità di carica durante i primi cicli.	51
6	Efficienza columbica e capacità di carica nei primi cicli $(C/5)$ .	52
7	Esempio di Lookup table.	55

# Elenco delle figure

1	Rappresentazione del fenomeno di separazione delle cariche	11
2	Struttura del doppio strato elettrico secondo il modello di Graha-	
	me: 1. Strato di Helmoltz interno 2. Strato di Helmoltz esterno	
	3. Film diffusivo 4. Ioni solvatati 5. Ioni adsorbiti 6. Molecole	
	di solvente.	13
3	Circuito equivalente semplificato, ottenuto trascurando gli effetti	
	della cinetica di reazione e della diffusione	14
4	Diagramma di Bagone: nel diagramma è possibile vere le diverse	
1	tecnologie e per ognuna di essa à rappresentato l'andamento	
	dell'energia specifica in funzione della potenza specifica	10
5	Confronto tra differenti tinologia di battoria secondaria	10 22
6	Dropriotà di diversi materiali utilizzabili come anedi in batterio	22
0	al litic (fonto: Doport ENEA DdG /2012/228)	าว
7	European and the selle of the s	20
1		24
8	Rappresentazione del pocesso di formazione dei dendriti	20
9	Materiali per elettrodi di batterie ricaricabili agli ioni di litio.	
	Fonte: JM. Tarascon and M. Armand. Nature, 414(6861):359–367,	~ ~
10	nov 2001. $\ldots$	26
10	Struttura cristallina della grafite litiata (a sinistra) e dell' LTO a	~ -
	destra. Tratta da [14]	27
11	Struttura del LiFePO4.	30
12	Stuttura tipica dei materiali del tipo $AB_2O_4$	31
13	Struttura chimica dei carbonati di riferimento (CE ed EMC), etile	
	propil etere (EPE), carbonato ciclico fluorurato (F-AEC), fluo-	
	rurato lineare carbonato (F-EMC) e etere fluorurato (F-EPE).	
	Copyright 2013 The Royal Society of Chemistry	32
14	Rappresentazione del gap energetico LUMO/HOMO, rispetto ai	
	potenziali elettrochimici della degli elettrodi. In blu è rappre-	
	sentato il caso stabile, in rosso il caso in cui la cella risulterebbe	
	instabile.	35
15	Effetto del SEI sul gap energetico.	36
16	Rappresentazione della reazione desiderata (intercalazione del Li-	
	tio) e della reazione di formazione del SEI [17].	37
17	(a) Profili di tensione e relative curve derivate, e Segnali DEMS	
	per (b) m / z = 2 (H <sub>2</sub> ), (c) m / z = 44 (CO <sub>2</sub> ) e (d) m / z = 27, 28	
	$(C_2H_4)$ di una cella LNMO/grafite con correnteà C/10. Le barre	
	blu indicano $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ e $Ni^{3+}/Ni^{4+}$ coppie redox. La carica	
	(CC) e le capacità di scarica (CC) sono le seguenti: 144 (CC)	
	e 129 $mAha^{-1}$ (DC) nel primo ciclo: 125 (CC) e 123 $mAha^{-1}$	
	(CC) nel quarto ciclo Michalak et al [13]	38
18	Rappresentazione semplificata dei processi di degradazione delle	00
10	celle LNMO/grafite[13]	30
10	Spettro a dispersione di energia a raggi Y (FDY) che mostre che	09
19	una nanoparticolla denositata (circa 20 nm. cuidenzieto con un	
	una nanoparticena depositata (circa 30 min, evidenziato con un	
	quadrato) contiene sia Mii che Ni. Copyright American Chemical	10
	Society, $2013$ .	40

20	Comportamento di LNMO, LNMOF, LNMOF-LSO-1, LNMOF-	
	LSO-2 e LNMOF-LSO-3, ad una temperatura di 55 °C e a diversi	
	valori di corrente. Immagine tratta da[22]	41
21	Comportamento di LNMO, LNMOF, LNMOF-LSO-1, LNMOF-	
	LSO-2 e LNMOF-LSO-3, con una corrente 5 C e ad una tempe-	
	ratura di 55 °C. Immagine tratta da[22].	42
22	Rappresentazione del circuito equivalente con una sola resistenza.	44
23	Rappresentazione del circuito equivalente con la resistenza ohmi-	
	ca rappresentata da $R_0$ , connessa in serie con il parallelo formato	
	da il condensatore $C_1$ e la resistenza $R_1$	45
24	Bappresentazione del circuito equivalente con la resistenza ohmi-	10
- 1	ca rappresentata da $R_0$ connessa in serie con il parallelo formato	
	dal condensatore $C_1$ e la resistenza $R_1$ il quale è a sua volta con-	
	nesso in serie con il parallelo formato del condensatore $C_2$ e la	
	resistonza $R_{\rm c}$	46
25	Papprocentazione schematice di una FL coll	40
20 26	Cieli di formazione della cella LNMO/Crafita per la prova di	40
20	enter di formazione dena cena LINNO/Grante per la prova di	50
97	Andomente delle tensione in condicioni di cincuite enerte	50
21	Andamento dena tensione in condizioni di circuito aperto	50
28	variazione percentuale della tensione durante la prova di auto-	F 1
00		51
29	Cicii di preparazione della cella prima della prova di carica pul-	50
20		52
30	Carica pulsata a $C/5$ , con fasi di rest di 5 [n]	53
31	Preparazione della cella, con corrente $0, 289718184[mA]$ .	53
32	Prova di carica pulsata, fasi di carica con corrente pari a 0, 289718184	[mA],
0.0	intervallate da fase di rest di 5 [h].	54
33	Diagramma del modello implementato su simscape con un solo RC.	55
34	Diagramma del modello simscape con due moduli RC.	56
35	Definizione dei parametri del generico resistore (a), equazione	
	costitutiva del componente resistore (b)	57
36	Definizione dei parametri del generico condensatore (a), equazio-	
	ne costitutiva del componente condensatore (b)	57
37	Calcolo dello stato di carica dinamico su simulink	58
		00
38	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47	59
38 39	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) .	59 59
$38 \\ 39 \\ 40$	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite	59 59
$38 \\ 39 \\ 40$	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	59 59 60
38 39 40 41	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	59 59 60 61
38 39 40 41 42	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	59 59 60 61
38 39 40 41 42	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	59 59 60 61 61
<ul> <li>38</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>43</li> </ul>	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	59 59 60 61 61
<ul> <li>38</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>43</li> </ul>	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	<ul> <li>59</li> <li>59</li> <li>59</li> <li>60</li> <li>61</li> <li>61</li> <li>62</li> </ul>
38 39 40 41 42 43 44	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	<ul> <li>59</li> <li>59</li> <li>60</li> <li>61</li> <li>61</li> <li>62</li> </ul>
38 39 40 41 42 43 44	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	<ul> <li>59</li> <li>59</li> <li>60</li> <li>61</li> <li>61</li> <li>62</li> <li>63</li> </ul>
<ul> <li>38</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>43</li> <li>44</li> <li>45</li> </ul>	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	<ul> <li>59</li> <li>59</li> <li>60</li> <li>61</li> <li>61</li> <li>62</li> <li>63</li> </ul>
<ul> <li>38</li> <li>39</li> <li>40</li> <li>41</li> <li>42</li> <li>43</li> <li>44</li> <li>45</li> </ul>	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	<ul> <li>59</li> <li>59</li> <li>60</li> <li>61</li> <li>61</li> <li>62</li> <li>63</li> </ul>
38 39 40 41 42 43 44 45	Calcolo della tensione su singolo blocco RC, relativa alla 47 Implementazione dell'equazione del circuito equivalente 2RC (46) . Calcolo del parametri in funzione dello stato di carica tramite lookup table	<ul> <li>59</li> <li>59</li> <li>59</li> <li>60</li> <li>61</li> <li>61</li> <li>62</li> <li>63</li> </ul>

46	(a)Confronto tra l'andamento della tensione reale, ottenuta spe-	
	rimentalmente, con quella simulata, all'interazione n.25. (B)An-	
	damento dei valori dei parametri	64
47	Confronto tra la curva simulata ottenuta con il modello 1RC e	
	la curva reale ottenuta sperimentalmente, relativo alla prova di	
	carica pulsata a C/5	65
48	Confronto tra la curva simulata ottenuta con il modello $2RC$ e	
	la curva reale ottenuta sperimentalmente, relativo alla prova di	
	carica pulsata a C/5	66
49	Confronto tra la curva simulata ottenuta con il modello $1 \mathrm{RC}$ e	
	la curva reale ottenuta sperimentalmente, relativo alla prova di	
	carica pulsata a C/10. $\ldots$ . $\ldots$	67
50	Confronto tra la curva simulata ottenuta con il modello $2RC$ e	
	la curva reale ottenuta sperimentalmente, relativo alla prova di	
	carica pulsata a C/10. $\ldots$ . $\ldots$	67
51	Materiale anodico dopo il taglio dei dischetti. (a) Anodo a base di	
	$TiO_2$ avente come binder CMC.(b) Anodo a base di $TiO_2$ avente	
	come binder PVDF, dopo il taglio dei dischetti.	71
52	Anodo a base di TiO2 con binder PVDF	72
53	Ciclazione galvanostatica su cella $LNMO/TiO_2$ con separatore	
	celgard 2325 e elettrolita costituito da una soluzione 1M di $LiPF_6$	
	in EC:DMC 1:1 + 1% VC	73
54	Ciclazione galvanostatica su cella $LNMO/TiO_2$ con separatore	
	celgard 2325 e elettrolita costituito da una soluzione 1M di $LiPF_6$	
	in EC:DMC 1:1 + 1% VC. $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	73
55	Ciclazione galvanostatica su cella $LNMO/TiO_2$ con separatore	
	celgard 2325 e elettrolita costituito da una soluzione IM di $LiPF_6$	<b>H</b> 4
FC	In EC:DMC 1:1.	74
56	Ciclazione galvanostatica su cella $LNMO/TiO_2$ con separatore	
	whatman e electrolita costituito da una soluzione IM di $LiPF_6$	<i>\</i> <b>⊤</b> 4
F 77	In EC:DMC 1:1	14
97	Ciciazione gaivanostatica su cena $LNMO(At)/I iO_2$ (CMC) con	76
50	Conference $C/10, C/5 \in IC$ .	70
98	Granco Tensione-Capacita specifica relativa al primi tre cicii a	76
50	C/5	70
59	Circlazione gaivanostatica su cena $LNMO(Fe)/17O_2$ (CMC) con	77
60	Crafae Tensione Capacità specifica relativa ai primi tra cicli a	"
00	C/5 (LNMO(E <sub>0</sub> )/T;O 2 (CMC)	77
61	$C/3$ (LNMO(Fe)/110_2 (OMC)	"
01	to come hinder polivinilidenfluorure (PVDF)	78
62	Crafico Tensione Capacità specifica relativa ai primi tra cicli a	10
02	C/5 (LNMO/TiO 2 (PVDF))	70
63	Ciclazione galavanostatica su cella $LNMO/TiO_{2}$ con anodo aven-	13
00	te come binder carbossimetilcellulosa $(CMC)$ eseguita in un ran-	
	ge di notenziale tra 1.5 e 3.5 [V]	80
64	Grafico Tensione-Capacità specifica relativa ai primi tre cicli a	50
~ 1	C/5 (LNMO/TiO <sub>2</sub> (CMC)) eseguiti con range ridotto (1.5-3.5[v])	80
65	Efficienza columbica di una cella LNMO/ $TiO_2(CMC)$ , testata tra	00
	i potenziali di $1.5 \text{ e } 3.5 \text{ [V]}$	81
	The second fill is the second se	~ 1

66	Perdita di capacità (espressa in percentuale) in celle $LNMO/TiO_2$ ,	
	già formate e con c-rate 1C	82
67	Andamento della capacità specifica di una cella $LNMO/TiO_2$	
	con c-rate pari a 1C	82
68	(a)Potenziostato CH 660D EW, (b) T cell	84
69	Voltammetria ciclica eseguita tra $V_{Min} = 1.3$ [V] e $V_{Max} = 3.5$ [V], con elettrodo di riferimento in litio metallico, elettrodo di lavoro	
	in $TiO_2$ e controelettrodo in $LiN_1$ 5 $Mn_0$ 5 $O_4$	85
70	(a)Immagine SEM di una porzione dell'anodo a base di $TiO_2$ uti-	
	lizzato in una cella $LNMO(Fe)/TiO_2(CMC)$ acquisita post mor-	
	tem (b) spettro del punto 4	86
71	(a)Immagine SEM di una porzione di elettrodo in $TiO_2$ (b) spet-	
	tro relativo al punto 6. (c) Composizione superficiale percentuale	
	in peso	87
72	Immagine SEM di una porzione dell'anodo a base di $TiO_2$ acquisi-	
	ta post mortem, utilizzato in una cella $LNMO(Fe)/TiO_2(CMC)$ .	88
73	Mappatura EDX di una porzione di anodo a base di $TiO_2$ eseguita	
	post mortem, utilizzato in una cella $LNMO(Fe)/TiO_2(CMC)$ .	89
74	Analisi XRD post mortem su anodo a base di $TiO_2$	90
75		91
76		91
77	Andamento della capacità specifica di una cella $LNMO/TiO_2$	
	con c-rate pari a 10C	92
78	Ciclazione galvanostatica (primi cicli $(3 \text{ C}/10, 3 \text{ C}/5, 3 \text{ 1C}, 3 \text{ C}/10))$	
	di una cella $LNMO/TiO_2$ avente come elettrolita il seguente	
	liquido ionico 0.1 M Litfsi+0.9 M Pyr 1.3tfsi	93
79	Andamento della capacità di una cella $LNMO/TiO_2$ , avente co-	
	me elettrolita il seguente liquido ionico 0.1 M Litfsi+0.9 M Pyr	_
	1.3tfsi con C-rate C/10(3) C/5(3) 1C(3) C/10(3) 1C	93

### Riferimenti bibliografici

- M Agostini, S Brutti, MA Navarra, S Panero, P Reale, A Matic, and B Scrosati. A high-power and fast charging li-ion battery with outstanding cycle-life. *Scientific Reports*, 7(1):1104, 2017.
- [2] Nurhaswani Alias and Ahmad Azmin Mohamad. Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review. *Journal of Power Sources*, 274:237–251, 2015.
- [3] Swapnil Dalavi, Mengqing Xu, Brandon Knight, and Brett L Lucht. Effect of added libob on high voltage (lini0. 5mn1. 5o4) spinel cathodes. Electrochemical and Solid-State Letters, 15(2):A28–A31, 2011.
- [4] Julien Demeaux, Magaly Caillon-Caravanier, Hervé Galiano, Daniel Lemordant, and Bénédicte Claude-Montigny. Lini0. 4mn1. 604/electrolyte and carbon black/electrolyte high voltage interfaces: To evidence the chemical and electronic contributions of the solvent on the cathodeelectrolyte interface formation. Journal of The Electrochemical Society, 159(11):A1880-A1890, 2012.
- [5] Libo Hu, Zhengcheng Zhang, and Khalil Amine. Electrochemical investigation of carbonate-based electrolytes for high voltage lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 236:175–180, 2013.
- [6] Jung-Hyun Kim, Nicholas PW Pieczonka, and Li Yang. Challenges and approaches for high-voltage spinel lithium-ion batteries. *ChemPhysChem*, 15(10):1940–1954, 2014.
- [7] NV Kosova, IA Bobrikov, OA Podgornova, AM Balagurov, and AK Gutakovskii. Peculiarities of structure, morphology, and electrochemistry of the doped 5-v spinel cathode materials lini0. 5-xmn1. 5-ymx+ yo4 (m= co, cr, ti; x+ y= 0.05) prepared by mechanochemical way. Journal of Solid State Electrochemistry, 20(1):235–246, 2016.
- [8] Nitin Kumar and Donald J Siegel. Interface-induced renormalization of electrolyte energy levels in magnesium batteries. *The journal of physical chemistry letters*, 7(5):874–881, 2016.
- [9] Jun Liu and Arumugam Manthiram. Understanding the improved electrochemical performances of fe-substituted 5 v spinel cathode limn1. 5ni0. 504. The Journal of Physical Chemistry C, 113(33):15073-15079, 2009.
- [10] Qiannan Liu, Yuhai Dou, Boyang Ruan, Ziqi Sun, Shu-Lei Chou, and Shi Xue Dou. Carbon-coated hierarchical sno2 hollow spheres for lithium ion batteries. *Chemistry-A European Journal*, 22(17):5853–5857, 2016.
- [11] Tianyi Ma, Xiangnan Yu, Huiyu Li, Wenguang Zhang, Xiaolu Cheng, Wentao Zhu, and Xinping Qiu. High volumetric capacity of hollow structured sno2<sup>@</sup> si nanospheres for lithium-ion batteries. *Nano Letters*, 2017.
- [12] Nina MahootcheianAsl, Jung-Hyun Kim, Nicholas PW Pieczonka, Zhongyi Liu, and Youngsik Kim. Multilayer electrolyte cell: A new tool for identifying electrochemical performances of high voltage cathode materials. *Electrochemistry Communications*, 32:1–4, 2013.

- [13] Barbara Michalak, Balà zs B Berkes, Heino Sommer, Thomas Bergfeldt, Torsten Brezesinski, and Jurgen Janek. Gas evolution in lini0. 5mn1. 504/graphite cells studied in operando by a combination of differential electrochemical mass spectrometry, neutron imaging, and pressure measurements. Analytical chemistry, 88(5):2877–2883, 2016.
- [14] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, and Gleb Yushin. Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*, 18(5):252–264, 2015.
- [15] Tsutomu Ohzuku and Atsushi Ueda. Solid-state redox reactions of licoo2 for 4 volt secondary lithium cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(11):2972–2977, 1994.
- [16] A. Masci... P. Gislon, C. Cento. Anodi di silicio nanostrutturati, 2013.
- [17] Matthew B Pinson and Martin 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, 2013.
- [18] MC Rao. Novel cathode materials for rechargeable batteries. In International Journal of Science and Research (IJSR), Proceedings of National Conference on Advanced Technology Oriented Materials (AT0M-2014), pages 11–13. Citeseer.
- [19] Genlan Rong, Xinyi Zhang, Wen Zhao, Yongcai Qiu, Meinan Liu, Fangmin Ye, Yan Xu, Jiafan Chen, Yuan Hou, Wanfei Li, et al. Liquid-phase electrochemical scanning electron microscopy for in situ investigation of lithium dendrite growth and dissolution. *Advanced Materials*, 29(13), 2017.
- [20] Xiao Shi, Sitong Liu, Bo Tang, Xieji Lin, Ang Li, Xiaohong Chen, Jisheng Zhou, Zhaokun Ma, and Huaihe Song. Sno2/tio2 nanocomposites embedded in porous carbon as a superior anode material for lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 330:453–461, 2017.
- [21] XiaoLong Xu, SiXu Deng, Hao Wang, JingBing Liu, and Hui Yan. Research progress in improving the cycling stability of high-voltage lini 0.5 mn 1.5 o 4 cathode in lithium-ion battery. *Nano-Micro Letters*, 9(2):22, 2017.
- [22] Ya-Hui Xu, Shi-Xi Zhao, Yu-Feng Deng, Hui Deng, and Ce-Wen Nan. Improved electrochemical performance of 5 v spinel lini 0.5 mn 1.5 o 4 microspheres by f-doping and li 4 sio 4 coating. *Journal of Materiomics*, 2(3):265–272, 2016.
- [23] Li Yang, Boris Ravdel, and Brett L Lucht. Electrolyte reactions with the surface of high voltage lini0. 5mn1. 504 cathodes for lithium-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(8):A95–A97, 2010.
- [24] Ting-Feng Yi, Jie Mei, and Yan-Rong Zhu. Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of lini0. 5mn1. 5o4 as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries. *Journal of power* sources, 316:85–105, 2016.
- [25] HaiLong Yu, JunNian Zhao, LiuBin Ben, YuanJie Zhan, YiDa Wu, and XueJie Huang. Dendrite-free lithium deposition with self-aligned columnar structure in a carbonate-ether mixed electrolyte. ACS Energy Letters, 2017.

- [26] Ji-Guang Zhang, Wei Wang, Jie Xiao, Wu Xu, Gordon L. Graff, Gary Yang, Daiwon Choi, Deyu Wang, Xiaolin Li, and Jun Liu. Silicon-based anodes for li-ion batteries. *Batteries for Sustainability*, January 2013.
- [27] Zhengcheng Zhang, Libo Hu, Huiming Wu, Wei Weng, Meiten Koh, Paul C Redfern, Larry A Curtiss, and Khalil Amine. Fluorinated electrolytes for 5 v lithium-ion battery chemistry. *Energy & Environmental Science*, 6(6):1806–1810, 2013.
- [28] Mingyuan GeJiepeng RongXin FangAnyi ZhangYunhao LuChongwu Zhou. Scalable preparation of porous silicon nanoparticles and their application for lithium-ion battery anodes. *Nano Research*, 2013.