POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di Laurea Magistrale

Ottimizzazione della cella Litio-Aria: modellazione e validazione sperimentale

Relatore
Prof. Bodoardo Silvia

Candidato
Dessantis Davide

Corelatori
Prof. Asinari Pietro
Prof. Francia Carlotta
Dott. Alidoost Mojtaba

A.A. 2017-2018

Abstract

Con il crescere della popolazione mondiale e dell'aumento climatico e con l'obiettivo di ridurre le emissioni da carbone, le fonti da energia rinnovabile rappresentano sempre di più una possibile soluzione a questi problemi. In questo contesto si inseriscono le batterie che sono particolarmente adatte per l'accumulo di energia e per l'applicazione su veicoli elettrici: in particolare, una tipologia di queste batterie ha attirato l'attenzione degli studiosi negli ultimi anni, cioè la batteria litio-aria. Essa è formata da tre componenti principali: un anodo di litio, un separatore imbevuto con un elettrolita e un catodo che permetta all'ossigeno di partecipare alla reazione. La sua principale caratteristica è la notevole densità di energia (circa 10 volte superiore rispetto alle classiche batterie al litio) che la rende adatta agli scopi sopra citati, ma presenta alcune problematiche che ne limitano l'utilizzo come: la degradazione del litio stesso, la formazione di prodotti insolubili che si depositano all'interno della cella stessa limitandone il funzionamento e la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) che limita fortemente la capacità e la tensione della batteria. Dopo una breve descrizione sull'attuale situazione del campo delle batterie, in questo lavoro di tesi è stata studiata la scarica della batteria litio-aria, sia da un punto di vista modellistico che da un punto di vista sperimentale. Dopo aver costruito un modello 1d per questa tipologia di batteria e variando i parametri affinché il modello stesso descriva al meglio la curva sperimentale sono stati provate diverse soluzioni di elettroliti per vedere di aumentare la scarica della batteria stessa sia in termini di capacità massima che di tensione e capire quale possa essere l'elettrolita ideale che ne permetta il miglior funzionamento. Infine, solo a livello sperimentale, sono state costruite alcune celle con l'utilizzo dei liquidi ionici, poiché, visto che questi hanno dimostrato una migliore conducibilità rispetto all'elettrolita standard, si è ipotizzato che potessero migliorare la scarica della batteria Litio-aria. Questa supposizione, purtroppo, non ha portato ai risultati sperati, perché la capacità massima è diminuita, facendo sì che il migliore elettrolita risultasse uno di quelli standard utilizzati in precedenza.

Indice

1. Introduzione **1**

1.1 Descrizione del sistema di accumulo con batteria 2

1.2 Tipologie di batteria 3

1.2.1 Batteria piombo-acido 3

1.2.2 Batteria Litio 5

1.2.3 Batteria di flusso a base di vanadio 6

1.2.4 Batteria sodio-zolfo 7

1.2.5 Batteria alluminio-ione 7

1.3 Batteria Litio 8

1.3.1 Batteria Litio-ione 8

1.3.2 Batteria Litio-zolfo 9

1.3.3 Batteria Litio-aria 9

2. Modello batteria Litio-aria 1d **13**

2.1 Descrizione e assunzioni del modello 13

2.2 Equazioni caratteristiche del modello 16

2.2.1 Trasporto di specie 16

2.2.2 Conservazione della carica 18

2.2.3 Tassi di espressione cinetica 18

2.2.4 Trasporto attraverso lo strato di Li_2O_2 20

2.3 Condizioni iniziali 21

2.4 Condizioni al contorno 21

3. Validazione sperimentale modello batteria Litio-aria 1d **23**

3.1 Caso studio 1: DMSO-$LiClO_4$ 23

3.2 Caso studio 2: TEGDME-$LiClO_4$ 28

3.2.1 Descrizione assemblaggio cella 29

3.2.2 Misure conducibilità 31

3.3 Caso studio 3: TEGDME-LiTFSI 35

3.4 Caso studio 4: DMSO-LiTFSI 37

3.5 Confronto tra quattro elettroliti 39

3.6 Uso dei liquidi ionici 41

4. Conclusioni **45**

5. Nomenclatura **47**

6. Bibliografia **49**

7. Ringraziamenti **53**

1. Introduzione

"Le emissioni da carbone hanno causato un aumento di 4 °C di riscaldamento che può comportare un innalzamento del livello del mare che potrebbe sommergere una terra occupata da circa 470-760 milioni di persone. Per competere con i cambiamenti climatici, la mancanza di fornitura di energia e per ridurre le emissioni da carbone, le nazioni sviluppate hanno deciso di adottare nuove strategie per lo sviluppo economico e muoversi verso fonti di energia a bassa emissione di carbone, specialmente, per quanto riguarda la produzione e l'accumulo di elettricità." [1]

Come descritto nell'articolo redatto da D'Aprile et al. [2,3], il sistema di accumulo viene visto come un'importante applicazione, poiché rappresenta un modo per immagazzinare energia in modo economico, sicuro ed efficiente e diminuire le oscillazioni di potenza causate dalla variabilità delle condizioni metereologiche che intervengono, ad esempio, nelle tecnologie del fotovoltaico e dell'eolico. D'altro canto, però, la tecnologia dell'accumulo occupa solo una parte del mercato globale: come riportato nello studio dell'articolo nel 2015, una capacità di accumulo elettrico di 221 MW è stata installata negli Stati Uniti (il primo mercato globale), più di tre volte superiore a quella dell'anno precedente (circa 65 MW), ma, della capacità totale, solo 160 MW sono stati utilizzati da una singola organizzazione di trasmissione regionale, la PJM Interconnection. Inoltre i 221 MW non sono una quantità elevata, se si considera che la capacità totale di generazione degli Stati Uniti è di un milione di megawatt. Un altro vantaggio dell'accumulo stazionario risiede nel fatto che si stima che vi sarà una diminuzione dei prezzi che potrebbe essere di $200 per kWh nel 2020, circa metà del prezzo attuale e di $160 per kWh nel 2025. L'altro vantaggio dato dalle batterie è la regolazione di frequenza, ossia il continuo bilanciamento tra domande e offerta di elettricità e la diminuzione dei picchi di consumo e le variazioni dell'output sulle linee di trasmissione e distribuzione realizzati dalla griglia di potenza.

Come riportato da Chao et al. [1], l'operazione di una tradizionale griglia di potenza è sempre un bilancio dinamico tra generazione e consumo di elettricità, che è il cosiddetto stato di generazione immediata di elettricità e utilizzo immediato di elettricità. Per questo, la pianificazione, l'operazione e il controllo della griglia di potenza sono realizzati basandosi sul bilancio tra domanda e offerta. I tradizionali sistemi di pianificazione e costruzione stanno dimostrando gradualmente i loro difetti e le loro limitazioni con l'installazione dei sistemi di energia rinnovabile. In questo contesto l'applicazione delle batterie e la tecnologia della conversione di potenza nei sistemi di accumulo di energia giocano un ruolo fondamentale; in particolare, sempre più attenzione è rivolta verso lo sviluppo e l'utilizzo di tutti i tipi di batterie avanzate, quali batteria al Piombo-acido, Litio-ione, solfoniche, di flusso, metallo-aria e sistemi di accumulo di energia ad aria compressa. Inoltre, le batterie sono caratterizzate da modularizzazione, risposta rapida e un alto potenziale di commercializzazione e, grazie allo sviluppo della tecnologia, la loro efficienza, la densità di potenza, la densità di energia e il ciclo di vita sono migliorati sensibilmente.

1.1 Descrizione del sistema di accumulo con batteria

Un sistema di accumulo di energia con batteria è costituito da un blocco batteria, un sistema di gestione della batteria (BMS), un sistema di gestione della potenza (PCS) e da un sistema di gestione dell'energia (EMS) come si può vedere in figura 1.1 [1]. Il blocco batteria ha un disegno modulare che è usato nell'integrazione, nell'installazione e nell'espansione, mentre il BMS monitora i parametri della batteria, stima la capacità di corrente e controlla il sistema nel suo complesso, in particolare durante la scarica e la carica. In pratica, il BMS assicura protezione e bilancio al blocco batteria nei casi di protezione da sovraccarico per alta o bassa tensione, monitoraggio della corrente, protezione da sovracorrente, corto circuito e alte temperature. Il PCS è coinvolto nella funzione di rettificazione e inversione necessaria per la conversione tra energia elettrica in corrente alternata (AC) e corrente continua (DC). Infine, il sistema di gestione dell'energia è responsabile per l'effettiva programmazione e gestione del sistema di accumulo a seconda delle richieste della rete. L'elettricità di una batteria può passare attraverso la griglia di potenza utilizzando un convertitore AC-DC a fase singola. In un sistema di generazione di potenza, la griglia di connessione di una sorgente di potenza indipendente utilizza questa tipologia che ha il vantaggio di essere una struttura semplice e ad alta efficienza, ma pecca di flessibilità nella selezione della capacità. Un'altra possibilità è un convertitore AC-DC e DC-DC a due fasi: in questo caso la configurazione del blocco batteria è più flessibile e la gestione della carica e della scarica è più accurata e affidabile.

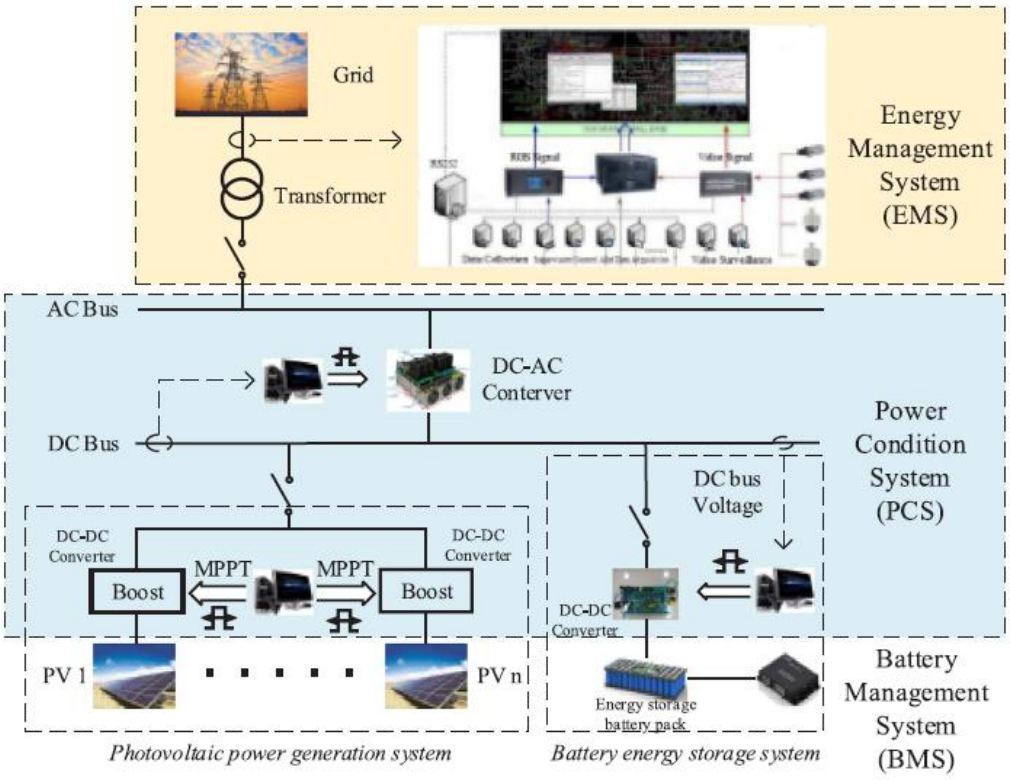

Figura 1.1: schema di un sistema di accumulo di energia elettrica a batteria [1]

1.2 Tipologie di batteria

In primo luogo, una batteria deve essere costruita in base alle richieste specifiche di applicazione come capacità, potenza, tassi di scarica e carica e tempi di risposta, mentre, la forma di costruzione deve essere determinata in accordo alle richieste di potenza e di capacità. Inoltre, un modulo di batteria robusto è fondamentale per la costruzione di un sistema efficiente di batteria. Comunque, i sistemi attuali di accumulo di energia elettrochimica non possono completamente soddisfare le richieste per l'accumulo di energia della griglia, specialmente, per quanto riguarda il costo. Nonostante questo, però, come detto in precedenza, la necessità di sviluppare nuovi sistemi ottimali per l'accumulo di energia in termini di costo/efficienza ha accresciuto l'interesse dei ricercatori verso il mondo delle batterie, delle quali verranno ora descritte alcune tipologie.

1.2.1 Batteria piombo-acido

Le batterie al Piombo-acido sono il tipo di batteria ricaricabile più vecchia, utilizzate specialmente per veicoli a motore, in particolare, per permettere l'avviamento del motore termico e alimentare le utenze elettriche di bordo. La batteria viene inizialmente caricata durante il processo di fabbricazione: le piastre positive sono costituite da piombo ricoperto da biossido di piombo (PbO_2), mentre quelle negative sono di piombo metallico poroso (Pb). Di conseguenza, a causa della differente composizione chimica, le due piastre formano una coppia elettrolitica che genera una differenza di potenziale elettrico a contatto con la soluzione elettrolitica di acqua distillata (H_2O) e acido solforico (H_2SO_4) come mostrato in figura 1.2. [5] Si riportano ora le reazioni di scarica all'anodo, al catodo e la reazione complessiva:

$$Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^- \text{ (anodo)} \quad (1)$$

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \text{ (catodo)} \quad (2)$$

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \text{ (complessiva)} \quad (3)$$

La loro longevità è dovuta non solo alla capacità, ma al basso costo dei materiali con cui è realizzata, cioè piombo e acido solforico, mentre i guasti più comuni sono: corto circuiti interni, solfatazione delle piastre e la perdita di acido. In particolare, la solfatazione è un processo chimico naturale che crea dei cristalli bianchi di solfato di piombo uniformemente distribuiti sulle piastre positive e negative ($PbSO_4$): se questi sono fini l'accumulatore ha subito solo una parziale scarica che non lo danneggia, al contrario se le dimensioni sono notevoli questi cristalli possono staccarsi dalle piastre e impediscono di riottenere acido liquido mediante il processo di carica portando a un danneggiamento meccanico e una riduzione della capacità effettiva. Inoltre, risentono di bassa densità d'energia, bassa densità di potenza, bassi tempi di carica, brevi cicli di vita e alti tassi di scarica e possono essere problematiche per l'inquinamento ambientale. L'aggiunta di un carbone attivato sul lato negativo della batteria Piombo-acido può aumentare notevolmente il suo ciclo di vita. Ci sono due metodologie per effettuare questa addizione: uno è posizionarlo dove i materiali dell'elettrodo negativo sono formati da piombo e carbone

attivato e poi formare l'elettrodo negativo attraverso una connessione in parallelo, chiamata ultra-batteria (figura 1.3). L'altro metodo è miscelare il carbone attivato con il piombo per formare l'elettrodo negativo per ottenere una batteria al piombo acido avanzata. Non c'è nessuna differenza nell'energia specifica tra la batteria al piombo acido e la batteria al piombo-carbone, ma quest'ultima ha un incremento notevole nella potenza specifica e nel ciclo di vita per piccole scariche. [4,1]

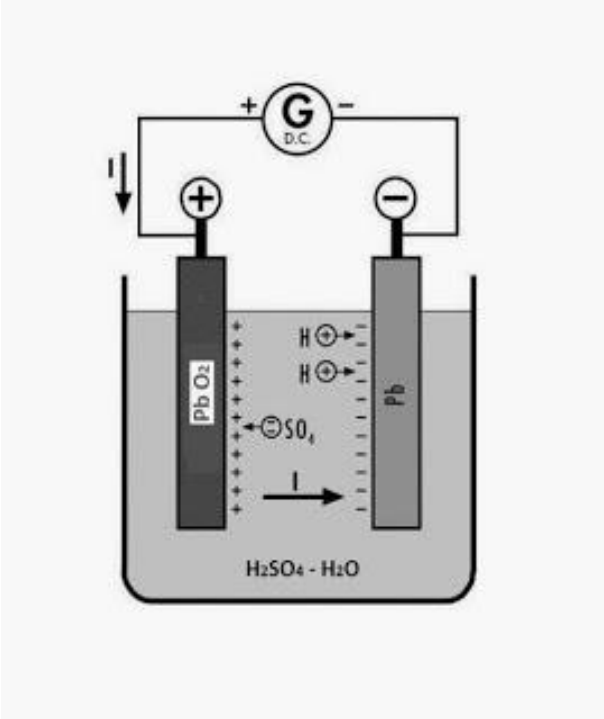

Figura 1.2: configurazione batteria piombo-acido [5]

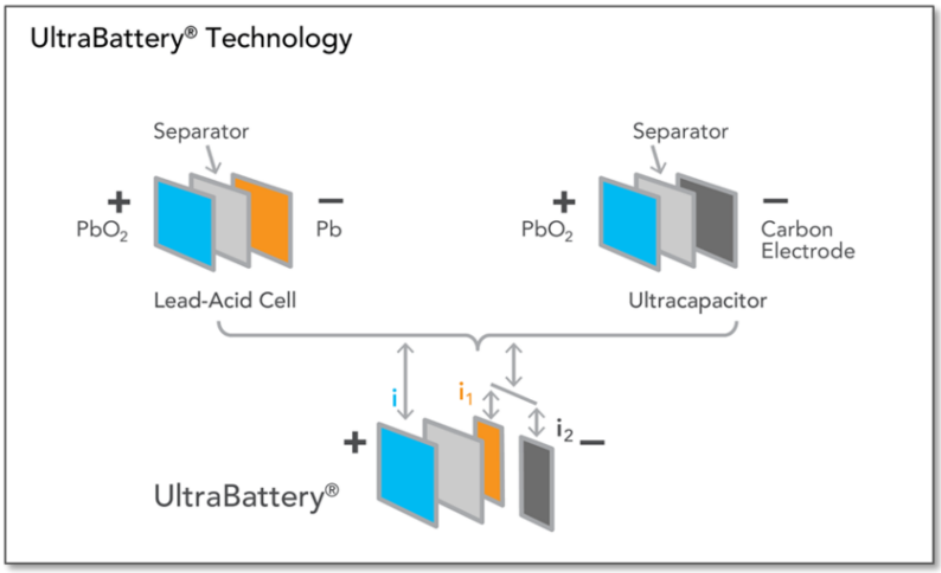

Figura 1.3: configurazione ultra-batteria [6]

1.2.2 Batteria litio

Le batterie litio operano attraverso il movimento degli ioni litio tra gli elettrodi negativi e positivi. Durante la carica, gli ioni litio si spostano dall'elettrodo positivo all'elettrodo negativo attraverso l'elettrolita, mentre durante la scarica il movimento degli stessi avviene in direzione opposta. L'elettrodo positivo della batteria litio è formato da composti a base di litio, come fosfato di ferro e litio ($LiFePO_4$) o ossido di manganese e litio. Il materiale più usato per l'elettrodo negativo è la grafite, perché questa garantisce una sufficiente capacità specifica (200 mAh/g) e alta tensione. Purtroppo il corto circuito durante carica rapida può indurre la formazione di cristalli di dendrite e portare a rischi potenziali significativi. Attualmente, gli sforzi sono indirizzati nel sostituire la grafite con materiali con maggiore capacità specifica (circa 300 mAh/g), incluso l'utilizzo di silicone, stagno metallico e loro ossidi. L'alto costo iniziale di capitale è un importante fattore che limita l'applicazione estensiva delle batterie al litio nell'accumulo di energia con griglia. Per situazioni con cariche-scariche casuali e carica frequente, l'insufficiente ciclo di vita restringe il campo applicativo della batteria al litio. Inoltre questo tipo di batterie è soggetto ad aumenti di temperatura quando queste sono sovraccariche o in presenza di corto circuiti interni, comportando dei rischi per la sicurezza. Le batterie al litio giocano, comunque, un ruolo importante nello sviluppo dei veicoli elettrici: in particolare, esse sono adatte per elettronica a bassa scala e vengono applicate per sistemi a griglia con energia rinnovabile e sistemi a micro-griglia. [1] Tra le principali tipologie di batterie al litio c'è ne sono 3: le litio-ione, le litio-zolfo e le litio-aria; di quest'ultime si riporta una breve configurazione nella figura 1.4.

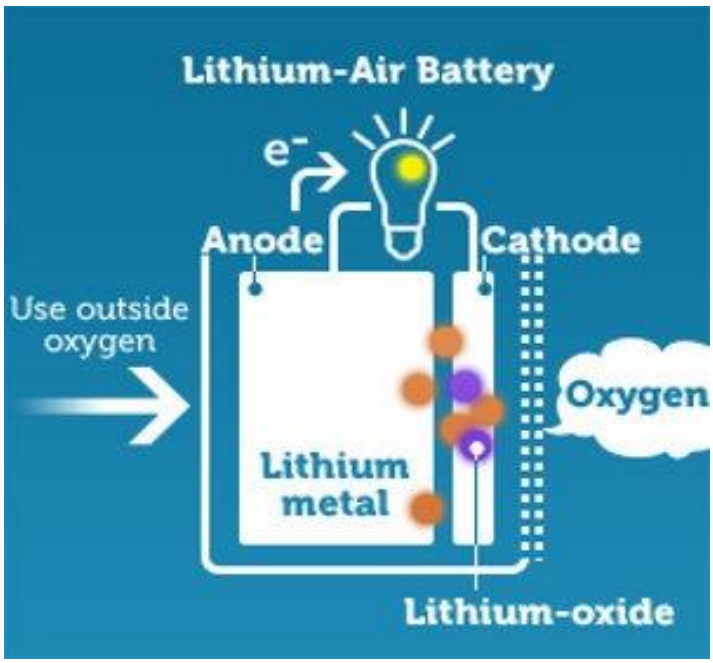

Figura 1.4: rappresentazione della batteria Litio-aria [7]

1.2.3 Batteria di flusso a base di vanadio

Le batterie di flusso sono un tipo di batterie che realizza accumulo e rilascio di energia attraverso una reazione elettrochimica per mezzo di una coppia di elettrone solubile su elettrodi inerti. Le batterie di flusso più sviluppate includono le batterie ibride di flusso con Zn-Ce (Zinco-Cerio), le batterie di flusso ferro-cromo, le batterie di flusso zinco-bromo e le batterie redox di flusso al vanadio: di queste ultime si fornisce una breve descrizione. [1]

Una batteria redox al vanadio è costituita da un gruppo di celle elettrochimiche con i due elettroliti separati da una membrana a scambio protonico e permette di raggiungere una densità di energia di circa 25 Wh/kg di elettrolita. L'energia elettrica di tutte le batterie redox al vanadio è accumulata in forma di energia chimica nell'elettrolita di acido solforico, che contiene vari stati di valenza dello ione di vanadio, e la conversione tra energia elettrica e energia chimica è realizzata cambiando lo stato di valenza del vanadio trasferendo gli elettroni durante l'operazione della batteria. L'elettrolita dell'elettrodo positivo è composto da una soluzione di ioni V^{5+} e V^{4+}, mentre quello dell'elettrodo negativo consiste di una soluzione di ioni V^{2+} e V^{3+}. Durante la carica della batteria, il materiale dell'elettrodo positivo è la soluzione di ione V^{5+} e quello dell'elettrodo negativo è la soluzione di ione V^{2+}; dopo la scarica della batteria, gli elettrodi positivo e negativo sono formati da soluzioni di ioni V^{4+} e V^{3+}, rispettivamente, e la conduzione elettrica è realizzata attraverso gli H^{+} all'interno della batteria. Inoltre, le celle sono collegate a serbatoi di riserva che contengono grossi volumi di elettrolita, fatto circolare attraverso la cella mediante l'utilizzo di apposite pompe come mostrato in figura 1.5. Proprio questa circolazione di volume è uno dei principali svantaggi di questo tipo di batterie, perché richiedono un grosso ingombro e ne limitano la capacità per applicazioni mobili. [8] I vantaggi principali sono alta capacità, alta efficienza, lunga durata e alta sicurezza che ne permettono una rapida costruzione in breve tempo. Un altro problema risiede nella restrizione dei materiali critici, come gli elettroliti, gli elettrodi, specialmente le membrane di scambio degli ioni e l'alto capitale di costruzione che sono le tematiche su cui si sono incentrati principalmente gli studi in questi ultimi anni.

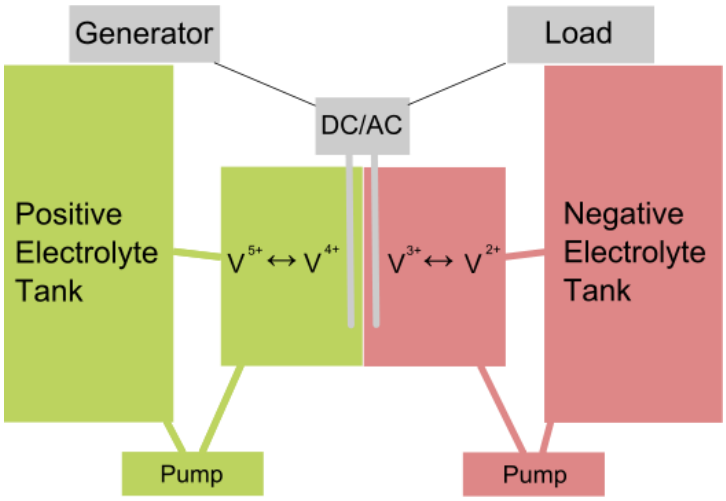

Figura 1.5: schema della batteria al flusso di vanadio [9]

1.2.4 Batteria sodio-zolfo

Le batterie sodio-zolfo considerano il sodio fuso e lo zolfo come elettrodi negativi e positivi, mentre il tubo di ceramica β''-Al_2O_3 funge da elettrolita solido e separatore tra gli elettrodi negativi e positivi, con una temperatura di operazione della batteria attorno a 300-350 °C. L'elettrolita permette solamente il passaggio degli ioni positivi del sodio che reagiscono con lo zolfo per formare polisolfuri di sodio come descritto nella reazione:

$$2Na + 4S = Na_2S_4 \quad (4)$$

Il processo è reversibile, perciò nella fase di carica l'energia elettrica permette ai polisolfuri di sodio di rilasciare gli ioni positivi che, una volta riattraversato l'elettrolita, si ricombinano formando il sodio elementare. La cella ha circa una tensione di 2 V e riesce a raggiungere un'efficienza elevata (circa 89%). [10]

Le molteplici richieste su larga scala per accumulo di energia hanno comportato delle nuove sfide nello sviluppo di questo tipo di batterie. Ad esempio esse operano sotto l'alta temperatura di 350 °C, perciò la rottura del tubo di ceramica causa corto circuito che può portare a gravi incendi. Inoltre la corrosione della batteria ad alta temperatura rimane uno dei principali ostacoli per il suo futuro. Attualmente i ricercatori optano per modificare la struttura della batteria sodio-zolfo per ridurre la temperatura operativa del sistema batteria o impostare prima la temperatura della stanza in cui lavora la batteria. [1]

1.2.5 Batteria alluminio-ione

La batteria alluminio-ione utilizza alluminio metallico come elettrodo negativo, grafite come elettrodo positivo e liquido ionico $AlCl_3$/EMImCl come elettrolita. La batteria funziona attraverso il deposito e la dissoluzione elettrochimica di alluminio all'anodo e l'intercalazione - deintercalazione degli anioni di cloroalluminato nel catodo in grafite. La batteria può resistere per 7500 cicli di carica/scarica con bassa capacità di decadimento. La batteria Al-ione può fornire una densità di energia di 40 Wh/kg e una densità di potenza sino a 3000 W/kg che rende la batteria competitiva come quella al piombo-acido. Questo tipo di batterie ha il potenziale per essere efficiente dal punto di vista del costo e della sicurezza e garantire alta densità di potenza. [1]

Come descritto nell'articolo redatto da Chao et al [1], si può notare come la batteria litio-ione sia quella caratterizzata da maggiore tasso di potenza (circa 100 MW) e densità di energia (circa 200 Wh/kg) con un'efficienza variabile tra il 90-94%: quest'ultimo parametro è fondamentale per l'applicazione riguardanti veicoli elettrici (EV) e veicoli elettrici ibridi (PHEV). Le problematiche principali della batteria Litio-aria risiedono nel basso tasso di scarica, basso numero di cicli, decomposizione dell'elettrolita e prodotti della reazione di scarica depositati sul catodo. Perciò, nel capitolo successivo verrà descritta la batteria al litio e alcune delle sue tipologie, tra cui litio-ione, litio-zolfo e litio-aria.

1.3 Batteria Litio

Le batterie realizzate con Litio sono molto diffuse sul mercato per l'accumulo di energia elettrica, specialmente nell'utilizzo di componenti mobili e non. Il Litio è un metallo di color argento che si ossida velocemente a contatto con l'aria o con l'acqua, è il più leggero degli elementi solidi e viene usato nelle leghe per condurre calore, come componente in alcuni medicinali e, appunto, nelle batterie. Ha una densità (0.535 g/cm^3) che è circa la metà di quella dell'acqua, reagisce facilmente con l'acqua stessa e, proprio per la sua reattività, non è presente in natura allo stato metallico. [11]

1.3.1 Batteria Litio-ione

La batteria litio-ione è un tipo di batteria ricaricabile nella quale gli ioni litio si muovono dall'elettrodo negativo all'elettrodo positivo durante la scarica e al contrario durante la carica. Questa tipologia di batterie usa un composto di litio intercalato come materiale per l'elettrodo rispetto al litio metallico usato per le batterie al litio non ricaricabili e viene usata comunemente per oggetti elettronici portatili con un'alta densità di energia e una bassa auto-scarica; i loro campi applicativi sono veicoli a batteria elettrici e applicazioni aerospaziali. I loro tre principali componenti sono gli elettrodi positivo e negativo e l'elettrolita: di solito, l'elettrodo negativo è in carbonio, l'elettrodo positivo è un ossido di metallo e l'elettrolita è sale di un litio in un solvente organico. Le batterie Litio-ione possono costituire un pericolo per la sicurezza, poiché contengono un elettrolita infiammabile; inoltre, una cella caricata troppo velocemente può causare un corto circuito portano a esplosioni e incendi. [12] In figura 1.6 si riporta un'immagine di una classica batteria litio-ione. [13]

Figura 1.6: batteria Litio-ione [13]

1.3.2 Batteria Litio-zolfo

Le batterie Litio-zolfo (di cui si riporta una foto in figura 1.7 [14]) sono un tipo di batteria ricaricabile, note per la loto alta energia specifica. Il basso peso atomico del litio e il moderato peso dello zolfo rendono queste batterie relativamente leggere. Attualmente le migliori batterie Li-S offrono energie specifiche di circa 500 Wh/kg, quindi meglio rispetto alla maggior parte delle batterie litio-ione, che sono nel range tra 150 e 250 Wh/kg. A causa dell'alto potenziale di densità d'energia e di risposta di scarica e carica non lineare della cella, un microcontrollore e un circuito di sicurezza a volte sono necessari per regolatori di tensione che controllino la cella ed evitino la scarica rapida. [15]

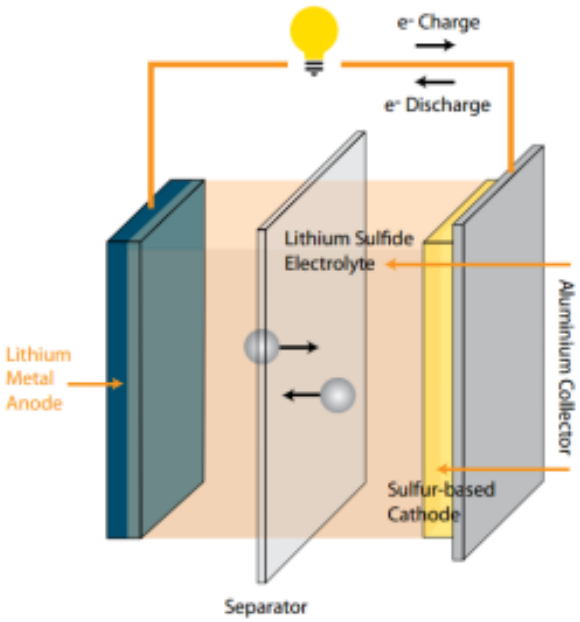

Figura 1.7: batteria Litio-zolfo [14]

1.3.3 Batteria Litio-aria

Come riportato nell'articolo redatto da Bodoardo et al. [16], le batterie litio-aria si basano sull'anodo con metallo di Litio e un catodo ad aria con elevata densità di energia teorica. La loro implementazione pratica ha ancora molti problemi da risolvere, tra cui la bassa performance ciclica e un'alta tensione di carica, a causa dei limiti di trasporto dell'ossigeno, la degradazione dell'elettrolita e la formazione di prodotti di riduzione irreversibili. Il loro vantaggio è l'alta densità di energia teorica che è pari a circa 11.680 Wh/kg, quasi equivalente al gasolio. In base al tipo di elettrolita utilizzato, le batterie litio-aria si dividono in quattro categorie: aprotico (non acquoso), acquoso, ibrido (miscela di aprotico e acquoso) e allo stato solido. Tutte e quattro le tipologie (riportate in figura 1.8) sono costituite da un anodo in metallo di litio e da un catodo d'ossigeno (aria).

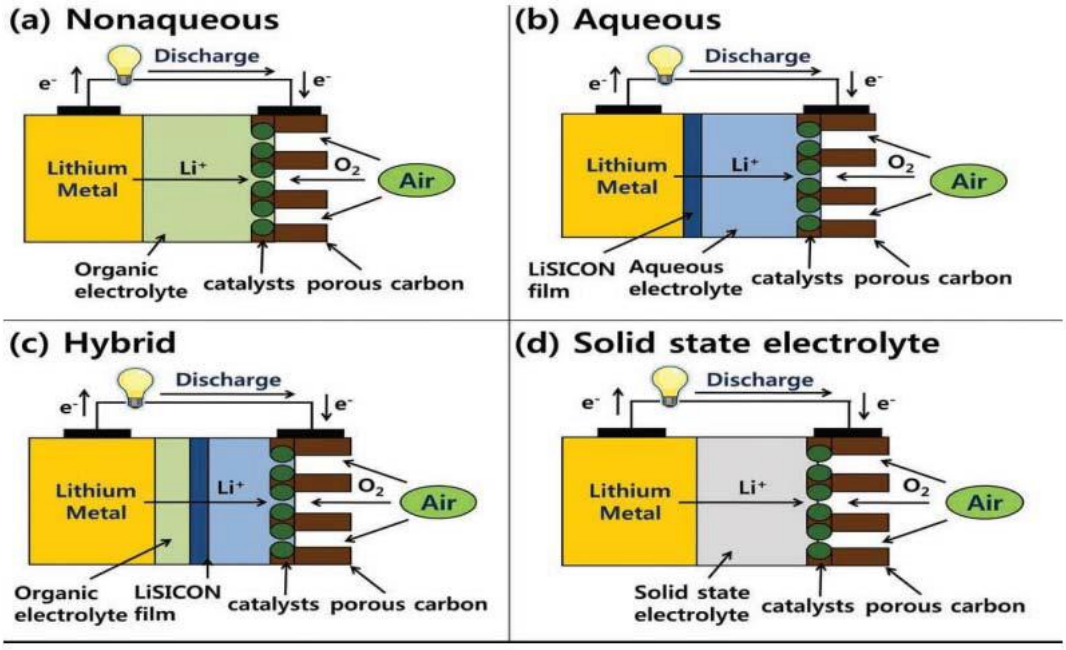

Figura 1.8: 4 tipologie batterie Litio-aria [16]

a) Le batterie litio-aria non acquose sono caratterizzate da un'alta densità di energia teorica e da ricaricabilità, mentre hanno il problema di prodotti di scarica insolubili.

$$2Li^+ + 2e^- + O_2 = Li_2O_2 \qquad (2.96\ V) \qquad (5)$$

b) Le batterie litio-aria acquose non presentano il fenomeno di occlusione dei pori e non hanno presenza di umidità dato che i prodotti di scarica sono solubili nel sistema acquoso. I loro svantaggi sono la mancanza di una membrana conduttiva degli ioni-Litio e un comportamento di carica indeterminato.

$$4Li^+ + 4e^- + O_2 = 2Li_2O \qquad (2.90\ V) \qquad (6)$$

$$4Li + O_2 + 2H_2O = 4LiOH \text{ (elettrolita alcalino)} \qquad (7)$$

$$4Li + O_2 + 4H^+ = 4Li^+ + 2H_2O \text{ (elettrolita acido)} \qquad (8)$$

c) Le batterie litio-aria ibride presentano vantaggi e svantaggi praticamente identici a quelle delle acquose, inoltre hanno la formazione naturale di un'interfase di elettrolita solido (SEI) sul metallo di Litio dovuto all'elettrolita aprotico.

$$4Li + O_2 + 2H_2O = 4LiOH \quad \text{(elettrolita alcalino)} \qquad (9)$$

$$4Li + O_2 + 4H^+ = 4Li^+ + 2H_2O \text{ (elettrolita acido)} \qquad (10)$$

d) Le batterie allo stato solido hanno buona stabilità, utilizzano principalmente aria, hanno buona ricaricabilità e evitano la formazione di dendrite, mentre le problematiche principali sono la bassa conduttività, la capacità e la densità di energia.

$$2Li^+ + 2e^- + O_2 = Li_2O_2 \qquad (3.10\ V) \qquad (11)$$

Come detto in precedenza una batteria litio-aria è costituita da un anodo in metallo di litio, un elettrolita non acquoso e un catodo alimentato con aria (O_2). Ci sono due possibili reazioni elettrochimiche che si possono sviluppare all'interno della cella:

$$2Li(s) + O_2(g) \rightarrow Li_2O_2\ (2.96\ V) \qquad (12)$$

$$4Li(s) + O_2(g) \rightarrow 2Li_2O\ (2.91\ V) \qquad (13)$$

La reazione di scarica e carica (delle quali si riportano gli schemi in figura 1.9) in una batteria Litio-aria sono di ossidazione e riduzione con formazione del perossido di Litio e sono:

$$2Li^+ + 2e^- + O_2 \rightarrow Li_2O_2\ (\text{scarica}) \qquad (14)$$

$$Li_2O_2 \rightarrow 2Li^+ + 2e^- + O_2\ (\text{carica}) \qquad (15)$$

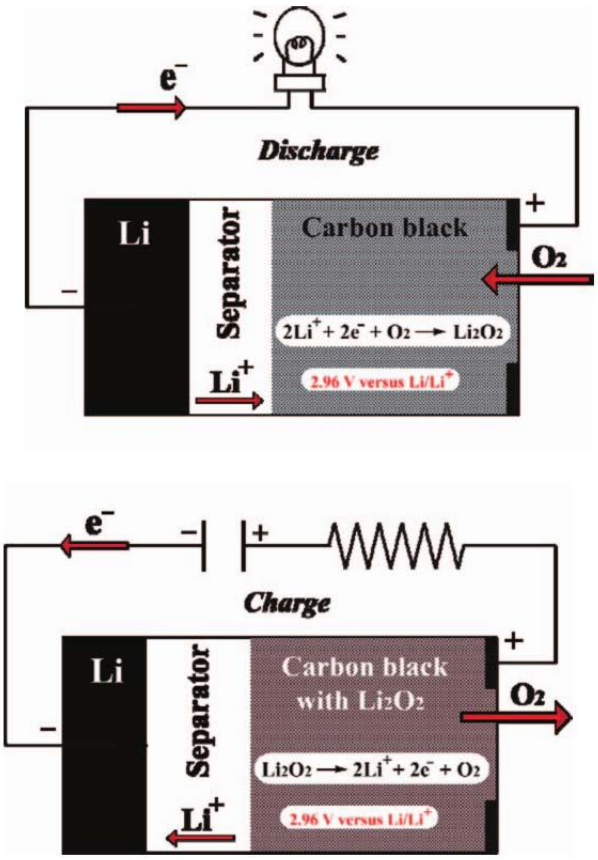

Figura 1.9: schema scarica (sopra) e carica (sotto) batteria Litio-aria [16]

2. Modello batteria Litio-aria 1d

Dopo una breve descrizione delle tipologie di batterie presenti sul mercato si passa ora alla vera e propria definizione del modello realizzato per la batteria litio-aria. Mediante l'utilizzo del software COMSOL Multiphysics 5.3 è stato costruito un modello 1D che permette lo studio della scarica della batteria litio-aria [17, 18]. Quest'ultima consiste di due domini che corrispondo a due spessori: quello del separatore (segmento sinistro) e quello dell'elettrodo positivo poroso di carbone riempito con ossigeno (segmento destro) come mostrato in figura 2.1. L'elettrodo negativo di litio, invece, è modellato come l'estremo sinistro del segmento totale.

Figura 2.1: geometria modello 1D della batteria Litio-aria

2.1 Descrizione e assunzioni del modello

Come descritto nell'articolo redatto da Sahapatsombut et al. [21], la formazione dei prodotti solidi all'interno del catodo poroso è basata sul modello macro-omogeneo poroso definendo l'elettrodo mediante la sua porosità che è inizialmente uniforme ma che cambia dinamicamente con il progredire della scarica. Dato che il sistema batteria Litio-aria è complesso con reazioni e trasporto di massa delle specie lungo l'intera cella, e, poiché, la formazione di Li_2O_2, il cambio di porosità e la superficie interfacciale variano con il tempo e lo spazio, per il modello vengono adottate alcune assunzioni:

- La batteria Litio-aria opera in condizioni isotermiche in modo da non considerare gli effetti termici.
- Il perossido di Litio Li_2O_2 è il principale prodotto di scarica che si forma e si deposita nel catodo.
- Gli elettroliti usati nelle batterie Litio-aria sono assunti come un elettrolita binario monovalente che consiste di un singolo sale in una miscela omogenea di solvente organico.
- Il comportamento dell'elettrolita è basato sulla concentrated solution theory per simulare la diffusione di Li^+.
- Si assume che l'ossigeno si dissolva nell'elettrolita organico con la concentrazione satura iniziale.
- La convezione per il trasporto di massa è trascurabile all'interno della cella.

Nel modello sono stati poi inseriti una serie di parametri e variabili, delle quali si riporta descrizione, unità di misura e eventuali formule di calcolo nelle seguenti tabelle 2.1 e 2.2.

Tabella 2.1: lista parametri [19]

Nome	Descrizione	Unità di misura	Formula di calcolo
Lsep	Lunghezza del separatore	[m]	-
Lpos	Lunghezza dell'elettrodo positivo	[m]	-
Kpos	Conduttività dell'elettrodo positivo	[S/m]	-
epsilonl0	Porosità iniziale dell'elettrodo positivo	[-]	-
epsilons0	Frazione di materiale solido iniziale nell'elettrodo positivo	[-]	1-epsilonl0
epsilonsep	Porosità del separatore	[-]	-
rpos0	Raggio della particella nell'elettrodo positivo	[m]	-
apos0	Superficie specifica attiva iniziale nell'elettrodo positivo	[1/m]	3*epsilons0/rpos0
Rfilm	Resistenza dovuta al film di Li_2O_2	[$\Omega*m^2$]	-
cLi0	Concentrazione iniziale di Li^+ nell'elettrolita	[mol/m^3]	-
SolO2	Fattore di solubilità dell'ossigeno nell'elettrolita	[-]	-
cO2ext	Concentrazione esterna d'ossigeno in aria a 1 atm	[mol/m^3]	-
cO20	Concentrazione d'ossigeno iniziale nell'elettrodo positivo	[mol/m^3]	Sol02*cO2ext
cmaxLi202	Limite di solubilità di Li2O2 disciolto nell'elettrolita	[mol/m^3]	-

DLi	Coefficiente di diffusione di Li^+ nell'elettrolita	[cm^2/s]	-
DO2	Coefficiente di diffusione dell'ossigeno	[cm^2/s]	-
kappaLi	Conducibilità di Li^+ nell'elettrolita	[mS/cm]	-
tplus	Numero di trasporto di Li^+ nell'elettrolita	[-]	-
dlnfdlnc	Coefficiente dell'attività	[-]	-
ka	Coefficiente del tasso di reazione di corrente anodica	[m/s]	-
kc	Coefficiente del tasso di reazione di corrente catodica	[$m^7/s/mol^2$]	-
kLi	Coefficiente del tasso di reazione del metallo di Litio	[m/s]	-
Eeq	Potenziale d'equilibrio per la reazione di riduzione dell'ossigeno	[V]	-
n	Numero di elettroni trasferiti	[-]	-
rhoLi2O2	Densità di Li2O2	[kg/m^3]	-
MLi2O2	Peso molecolare di Li2O2	[kg/mol]	-
T	Temperatura	[K]	-
i_app	Densità di corrente applicata	[mA/cm^2]	-

Tabella 2.2: lista variabili [20]

Nome	**Espressione**	**Unità di misura**	**Descrizione**
epsilonLi2O2	Liion.deltaepstot_pce1	[-]	Frazione di volume di Li2O2
capacity	abs(i_app)*t/(epsilons0*3600 *10)	[mAh/cm^2]	Capacità specifica della cella
cLi2O2	ecLi2O2/epsilonl0	[mol/m^3]	Concentrazione di Li2O2 basata sul volume di soluzione nei pori
apos	apos0*(1-max((epsilonLi2O2/epsilonl0),eps)$^{0.5}$)	[1/m]	Superficie specifica attiva nell'elettrodo positivo
CRpos	ka*cLi2O2*(n*F_const)/(1[A /m^2])	[-]	Espressione per le specie ridotte per l'elettrodo positivo
COpos	kc*cLi^2*cO2*(n*F_const)/(1[A/m^2])	[-]	Espressione per le specie ossidate per l'elettrodo positivo

Il modello contiene tre interfacce:

1) Lithium-Ion Battery

2) Transport of Diluted Species in Porous Media

3) Domain ODEs and DAEs

L'interfaccia Lithium-Ion Battery descrive i seguenti processi:

- Conduzione elettronica della corrente negli elettrodi
- Trasporto di carica ionica nell'elettrolita presente negli elettrodi porosi e nel separatore
- Trasporto di materiale nell'elettrolita presente negli elettrodi porosi e nel separatore
- Cinetica della reazione elettrochimica negli elettrodi porosi

L'interfaccia Transport of Diluted Species in Porous Media descrive il trasporto di massa dell'ossigeno nell'elettrodo positivo poroso di carbone per mezzo di diffusione, assieme al consumo di ossigeno nella reazione elettrochimica.

L'interfaccia Domain ODEs and DAEs è usata per modellare i cambi nella concentrazione del prodotto di reazione in fase di soluzione dell'elettrodo positivo.

2.2 Equazioni caratteristiche del modello

Vengono ora riportate le equazioni che sono state adoperate all'interno del modello.

2.2.1 Trasporto di specie

Il modello è basato sulla teoria macroscopica dell'elettrodo poroso che considera le fasi della soluzione e della matrice solida come un continuo superimposto. Basandosi su questo approccio, un equazione di bilancio di materiale per il trasporto della specie i-esima nell'elettrolita della batteria Litio-aria può essere espressa come:

$$\frac{\partial(\varepsilon c_i)}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i + r_i \qquad (1)$$

Dove c_i è la concentrazione di bulk della specie i-esima in fase di soluzione che è pesata rispetto al volume della soluzione nei pori, ε è la porosità dell'elettrodo che è lo spazio dell'elettrolita nella matrice di fase, N_i è il flusso molare della specie i-esima nella soluzione porosa mediata rispetto all'area di attraversamento dell'elettrodo e r_i è il tasso di produzione volumetrica della specie i-esima dalla fase solida alla fase di soluzione nell'elettrodo poroso. La concentrazione dell'elettrolita del sale di litio è la stessa della concentrazione degli Li^+ grazie all'assunzione dell'elettrolita binario. Senza convezione, le equazioni dei flussi di diffusione e migrazione per il trasporto di massa di Li^+ e dell'ossigeno nella cella trasportate sono:

$$N_{Li} = -D_{Li,eff}\nabla c_{Li} + \frac{i_2 t_+}{F} \quad (2)$$

$$N_i = -D_{O_2,eff}\nabla c_{O_2} \quad (3)$$

Dove $D_{Li,eff}$ e $D_{O_2,eff}$ sono i coefficienti effettivi di diffusione di Li^+ e di O_2 rispettivamente, t_+ è il numero di trasporto di Li^+, F è la costante di Faraday pari a 96.485 C mol^{-1} e i_2 è la densità di corrente nella fase di soluzione o la densità di corrente dell'elettrolita che può essere definita per mezzo del gradiente di potenziale in una soluzione concentrata d'elettrolita binaria 1:1 come:

$$\nabla\phi_2 = -\frac{i_2}{\kappa_{eff}} - \frac{\nu RT}{F}\left(\frac{s_+}{n\nu_+} + \frac{t_+}{z_+\nu_+} - \frac{s_0 c}{n c_0}\right)\left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c}\right)\nabla \ln c \quad (4)$$

Dove n, s_+, s_0, ν_+ e ν rappresentano, rispettivamente, il numero di elettroni trasferiti, i coefficienti stechiometrici per catione e solvente, i numeri di catione e il numero di moli di ioni nei quali una mole di elettrolita si dissocia, mentre, c e c_0 sono le concentrazioni molari dell'elettrolita e del solvente nella fase dell'elettrolita. Dato che $s_0 = 0$, $s_+ = -1$, $\nu_+ = n = 1$ e $\nu = 2$, l'equazione (4) può essere rielaborata ottenendo la densità di corrente nell'elettrolita:

$$i_2 = -\kappa_{eff}\nabla_{\phi_2} - \frac{2\kappa_{eff}RT}{F}\left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_l}\right)(t_+ - 1)\nabla \ln c_{Li} \quad (5)$$

Dove κ_{eff} è la conduttività effettiva dell'elettrolita, ϕ_2 è il potenziale dell'elettrolita (potenziale elettrico di Li^+), R è la costante universale dei gas che è pari a 8.3143 J mol^{-1} K^{-1}, T è la temperatura della cella in Kelvin e f è il coefficiente di attività del sale.

Nella matrice di fase solida, il movimento dell'elettrone è regolato dalla legge di Ohm che calcola la variazione di potenziale elettrico, ϕ_1, è pari a:

$$i_1 = -\sigma_{eff}\nabla_{\phi_1} \quad (6)$$

Dove σ_{eff} è la conduttività effettiva dell'elettrone nell'elettrodo. Questo parametro è influenzato dalla frazione di volume di elettrodo solido. A causa della tortuosità del catodo poroso, i parametri effettivi D_{eff}, κ_{eff} e σ_{eff} nelle equazioni sopra descritte sono influenzati dal cambio di volume della frazione solida e dalla porosità (la variabile ε nel modello) nel mezzo poroso. Questi parametri sono applicati solo nella regione del catodo poroso e sono corrette per tenere conto della porosità mediante la correlazione di Bruggeman:

$$D_{Li,eff} = \varepsilon^{1.5} D_{Li} \quad (7)$$

$$D_{O_2,eff} = \varepsilon^{1.5} D_{O_2} \quad (8)$$

$$\kappa_{eff} = \varepsilon^{1.5}\kappa \quad (9)$$

$$\sigma_{eff} = (1-\varepsilon)^{1.5}\sigma \quad (10)$$

Dove D_{Li}, D_{O_2}, κ e σ sono, rispettivamente, il coefficiente di diffusione di Li^+ e di O_2 nell'elettrolita e la conducibilità dell'elettrolita e dell'elettrone nel catodo.

2.2.2 Conservazione della carica

Per la teoria del modello macroscopico, la conservazione di carica tra la fase solida e la fase di soluzione è zero e si può esprimere mediante la divergenza della densità di corrente totale definita da:

$$\nabla \cdot i_1 + \nabla \cdot i_2 = 0 \tag{11}$$

Durante la scarica o la carica, le reazioni elettrochimiche d'ossidazione e di riduzione che avvengono all'interfaccia elettrodo/elettrolita (reazione del trasferimento di cariche) sono espresse secondo la formula generale convenzionale:

$$\sum s_i M_i^{z_i} \rightarrow ne^- \tag{12}$$

Il trasferimento di carica dalla fase solida alla fase d'elettrolita per unità di volume d'elettrodo ($\nabla \cdot i_2$) è collegato alla densità di corrente di trasferimento media che avviene al catodo data da:

$$\nabla \cdot i_2 = aj \tag{13}$$

Questa equazione afferma che il trasferimento di carica per unità di volume dell'elettrodo è equivalente al tasso di reazione chimica dove M_i è il simbolo della specie che partecipa nella reazione elettrochimica, z_i e s_i sono il numero di carica e il coefficiente stechiometrico della specie i-esima, n è il numero di elettroni trasferiti nella reazione, a è l'area specifica interfacciale del poro per unità di volume dell'elettrodo totale, e j è la densità di corrente locale di trasferimento tra l'interfaccia dell'elettrodo e dell'interfaccia di ciascuna reazione al catodo. Il valore di s_i, z_i e n può essere definito abbinandolo usando l'equazione generale (12): nel caso dell'equazione di riduzione al catodo il valore di s_{Li}, z_{Li} e n di Li^+ vale, rispettivamente, -2, 1 e 2. Come detto in precedenza, in questo lavoro si considera solo la formazione di perossido di lito all'interno dell'elettrodo poroso; pertanto, grazie alla legge di Faraday, si può calcolare il tasso superficiale di produzione di una specie dalla fase solida alla soluzione porosa come:

$$r_i = -\frac{as_i}{nF} j_c \tag{14}$$

2.2.3 Tassi di espressione cinetica

I percorsi e i meccanismi della reazione attuale per i prodotti di scarica non sono disponibili e riguardano vari intermedi abbastanza complessi. Quindi, per descrivere l'espressione cinetica elettrochimica per il catodo poroso, il modello adotta l'espressione cinetica basata sull'equazione per la formazione di Li_2O_2.

Per la reazione elettrochimica di Li_2O_2 al catodo, una versione modificata dell'equazione di Butler-Volmer è applicata nel modello usando due coefficienti rateali. La reazione per la formazione di Li_2O_2 dipende dalla concentrazione di Li^+ e dall'ossigeno per la scarica e dalla concentrazione di Li_2O_2 durante la carica come nella seguente equazione:

$$\frac{j_c}{nF} = k_a\left(c_{Li_2O_{2,s}}\right)exp\left[\frac{(1-\beta)nF}{RT}\eta_c\right] - k_c(c_{Li^+,s})^2\left(c_{O_2,s}\right)exp\left[\frac{-\beta nF}{RT}\eta_c\right] \quad (15)$$

$$\eta_c = \phi_1 - \phi_2 - \Delta\phi_{film} - E^0 \quad (16)$$

$$\Delta\phi_{film} = j_c R_{film}\varepsilon_s \quad (17)$$

Dove j_c è la densità di trasferimento di corrente locale tra l'interfaccia elettrodo/elettrolita, $c_{i,s}$ è la concentrazione molare della specie i-esima al muro o superficie dell'elettrodo, k_a e k_c sono i tassi di costante anodica e catodica, rispettivamente, β è il fattore di simmetria pari a 0.5, η_c è il sovrapotenziale attivo o di superficie per la reazione al catodo, $\Delta\phi_{film}$ e R_{film} sono la caduta di tensione e la resistività elettrica dovuta alla formazione del film di Li_2O_2, ε_s è la frazione di volume di solido di Li_2O_2 e E^0 è il potenziale teorico di circuito aperto per la reazione.

Il tasso di reazione elettrochimica per l'anodo include l'ossidazione del metallo di litio in Li^+ solubile. Esso è descritto dall'equazione generale di Butler-Volmer come:

$$j_a = i_0\left[exp\left(\frac{(1-\beta)\eta F}{RT}\eta_a\right) - exp\left(\frac{-\beta\eta F}{RT}\eta_a\right)\right] \quad (18)$$

Dove i_0 è la densità di corrente di scambio per l'anodo, η_a è il sovrapotenziale di superficie o attivo per la reazione all'anodo, mentre i precedenti parametri sono stati descritti sopra.

L'area specifica (a) dell'interfaccia elettrodo/elettrolita dell'equazione (13) diminuisce per la morfologia e il cambio dinamico della porosità dovuto al prodotto solido di scarica Li_2O_2 formatosi durante la reazione. Questi prodotti sono insolubili in vari elettroliti non acquosi e coprono la superficie attiva durante la scarica di batteria. La variazione della superficie locale per unità di volume dell'elettrodo può essere scritta come una relazione geometrica:

$$a = a_0\left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{Li_2O_2}}{\varepsilon^0}\right)^p\right] \quad (19)$$

Dove $\varepsilon_{Li_2O_2}$ e ε^0 sono la frazione di volume di Li_2O_2 e la porosità dell'elettrodo iniziale, rispettivamente. L'equazione empirica è usata per descrivere il cambio nell'area interfacciale per le reazioni elettrochimiche che occorrono durante la scarica a causa della veloce passivazione di Li_2O_2 che copre una porzione dei siti attivi per la reazione elettrochimica sopra la superficie di carbone. L'ordine di grandezza dell'esponente p è un fattore geometrico che indica la forma della morfologia del perossido solido che copre l'area attiva. Piccoli valori di p indicano una forma piatta del solido; un alto valore di p,

invece, riflette un solido come un ago, che copre una piccola porzione dell'area attiva. In questo modello verrà usato il valore di 0.5.

2.2.4 Trasporto attraverso lo strato di Li_2O_2

Durante la scarica in un breve periodo di tempo, un sottile spessore di Li_2O_2 si può formare continuamente, coprendo la superficie di carbone attivo. Perciò, la diffusione dei reagenti Li^+ e O_2 dal mezzo poroso ha una resistenza di trasporto aggiuntiva attraverso lo spessore di Li_2O_2. Di conseguenza, il trasporto dei reagenti attivi comprende due tipi di regime di diffusione come mostrato in figura. Il primo è la diffusione dei reagenti Li^+ e O_2 attraverso il mezzo poroso, mentre il secondo è il loro passaggio attraverso lo strato di perossido di Litio. Quest'ultimo può essere calcolato dalla legge di Fick, che è proporzionale al gradiente di concentrazione tra il bulk e la superficie attiva, corrispondendo alla reazione elettrochimica nella quale ciascuna specie è consumata alla superficie attiva dell'elettrodo:

$$-\frac{as_i}{nF} j_c = \frac{aD_{i,film}(c_i - c_{i,s})}{l} \tag{20}$$

Dove $D_{i,film}$ è il coefficiente di diffusione della specie i-esima attraverso il film di Li_2O_2, l è lo spessore del film calcolato dalla frazione di volume dei prodotti di scarica solidi nell'equazione (23) come mostrato in figura 2.2.

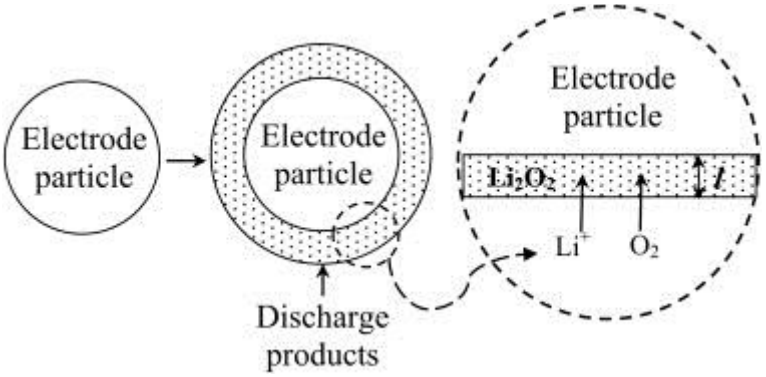

Figura 2.2: schema di formazione dei prodotti di scarica [22]

Il cambio di volume di porosità dell'elettrodo di carbone può diminuire per la formazione di Li_2O_2 insolubile che copre il catalizzatore e le particelle attive. Perciò, la diffusività effettiva per i reagenti Li^+ e ossigeno è usata per descrivere come i pori sono depositati per la formazione di Li_2O_2.

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = a j_c \frac{M_{Li_2O_2}}{nF\rho_{Li_2O_2}} \tag{21}$$

La frazione di volume della formazione solida di perossido di Litio può essere determinata dal bilancio di volume del catodo come

$$\varepsilon_s = 1 - \varepsilon - \varepsilon^0 \tag{22}$$

$$l = \left(\frac{\varepsilon_{Li_2O_2} + \varepsilon_s^0}{\varepsilon_s^0}\right)^{1/3} r_0 - r_0 \tag{23}$$

Dove $M_{Li_2O_2}$ e $\rho_{Li_2O_2}$ sono, rispettivamente, il peso molecolare e la densità di massa di Li_2O_2, ε_s^0 è la frazione di volume iniziale di fase solida del catodo e r_0 si riferisce al raggio della particella nell'elettrodo.

2.3 Condizioni iniziali

Per risolvere l'equazione di governo per il processo ciclico di batteria, le condizioni iniziali sono specificate per la concentrazione delle specie all'interno della cella elettrochimica, la porosità, l'area specifica interfacciale e lo spessore della cella. Prima di iniziare la scarica della batteria, la concentrazione per ciascuna specie è assunta come distribuita uniformemente per tutti i luoghi all'interno del sistema della cella e pari alla loro concentrazione iniziale. Poiché lo spessore del catodo poroso è molto più largo sia dell'APL che del separatore, allora quest'area è la regione critica del dominio di calcolo che influenza la performance della cella.

2.4 Condizioni al contorno

Una vista schematica del modello della cella consiste di quattro contorni e tre regioni di dominio. La costante per la concentrazione d'ossigeno che alimenta il lato destro del catodo (x=L) può essere stimato dalla pressione parziale usando la legge costante di Henry. Al collettore di corrente o al lato dietro dell'elettrodo del catodo (x=L), la densità di corrente nella fase solida è uguale alla densità di corrente di scarica applicata, la densità di corrente nella fase dell'elettrolita è pari a zero e il flusso di ciascuna specie è zero. All'interfaccia tra il catodo dell'elettrodo e il separatore (x=Lc) le condizioni al contorno continue sono specificate per tutti i flussi delle specie. La densità di corrente nella fase solida in questa interfaccia diventa zero e la densità di corrente nell'elettrolita è pari alla densità di corrente di scarica applicata pari a 0.1 mA/cm^2. La tensione della cella è calcolata come differenza tra il potenziale dell'elettrodo al collettore di corrente del catodo e potenziale dell'elettrolita al lato dell'anodo:

$$V_{cell} = \phi_1(x = L) - \phi_2(x = 0) \tag{24}$$

Lo studio include una condizione di stop con un minimo di 2.25 V di tensione (dato da laboratorio).

3. Validazione sperimentale modello batteria Litio-aria 1d

La fase successiva alla presentazione del modello è la sua validazione. A partire da una curva di scarica di una cella Litio-aria realizzata nel laboratorio ELETTROCHIMICA 1: Synthesis and characterization presso il Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino si è cercato di avvicinare la curva ottenuta dal modello alla curva sperimentale. Per quest'ultima (di cui si riporta il grafico di scarica-carica in figura 3.1) è stato usato come elettrolita una soluzione di DMSO-$LiCLO_4$ 1M (1 mole di soluto in un litro di soluzione), del quale ora si fornisce una breve descrizione.

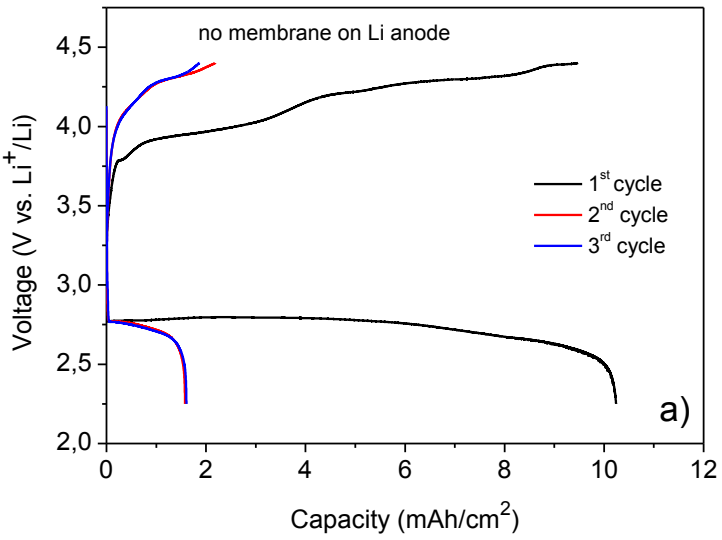

Figura 3.1: carica – scarica DMSO-$LiCLO_4$ 1M

3.1 Caso studio 1: DMSO-$LiClO_4$

Il dimetisolfossido (DMSO) è un composto organico che appartiene alla categoria dei solfossidi rappresentato dalla formula $(CH_3)_2SO$ come riportato in figura 3.2. [23] Oltre ad essere un liquido incolore, è un importante solvente polare aprotico in grado di dissolvere composti polari e non è miscibile con un ampio numero di solventi, tra cui l'acqua. Per quanto riguarda la struttura chimica, il composto ha una simmetria C_s idealizzata con una geometria molecolare trigonale piramidale, cioè un atomo posizionato all'apice e tre atomi agli angoli della base trigonale. [24]

Oltre all'applicazione come solvente, il DMSO viene usato, principalmente, in altri due settori, biologia e medicina. Nel primo caso, viene utilizzato nelle reazioni a catena della polimerasi (PCR) per inibire le strutture secondarie nel DNA e come agente di

crioprotezione. Per quanto riguarda il campo medico, grazie alla capacità di penetrare sotto la pelle e altre membrane senza danneggiarle, lo si adopera come analgesico, anti-infiammatorio e antiossidante. [23]

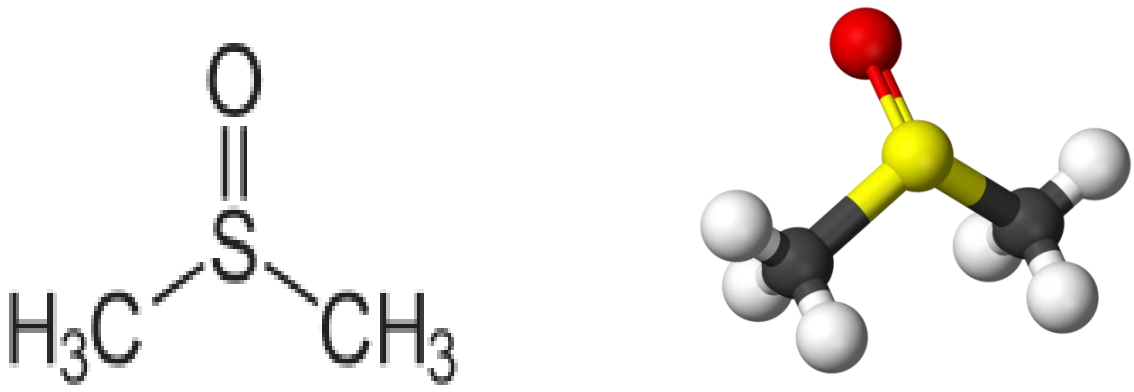

Figura 3.2: formula [25] e struttura DMSO [26]

Dal punto di vista della sicurezza, il DMSO non è, di per se, una sostanza tossica: ha, infatti, una dose letale media più alta rispetto all'etanolo (DMSO: LD_{50}, oral, rat, 14,500 mg/kg; ethanol; LD_{50}, oral, rat, 7,060 mg/kg). La principale problematica a livello tossicologico è rappresentata dal trasporto di sostanze nei tessuti per contatto con la pelle; inoltre, è un composto irritante, soprattutto, in caso d'ingestione o contatto con occhi, pelle e tratto respiratorio. Infine, il dimetilsolfossido può produrre una reazione esplosiva se viene esposto a cloruri di acetile oppure se raggiunge una temperatura di ebollizione di 189° C a pressione normale.

Il perclorato di Litio ($LiCLO_4$) è un composto inorganico, di cui si riportano formula e struttura in figura 3.3, caratterizzato da alta solubilità per molti solventi. È un sale cristallino che viene usato sia in chimica organica che inorganica e nel campo delle batterie grazie alla alta impedenza elettrica, conducibilità, igroscopicità e proprietà di stabilità dell'anodo. Queste proprietà, però, risentono della forte ossidazione dell'elettrolita che rende l'elettrolita reattivo con il suo solvente ad alte temperature e/o ad alte correnti. [27]

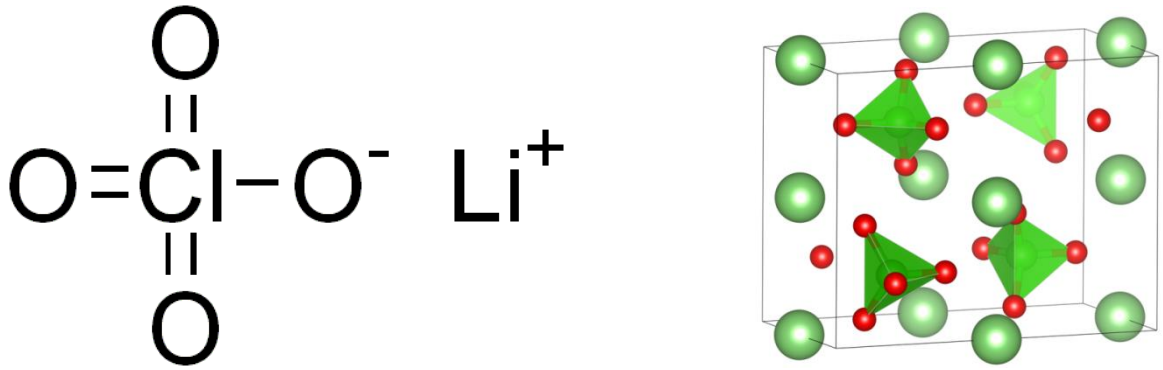

Figura 3.3: formula [28] e struttura $LiCLO_4$ [29]

Per adattare la curva del modello a quella sperimentale è stata fatta un'analisi preliminare dei parametri elencati, suddividendoli in tre tipologie: noti, definiti in un range e non noti come riportato in tabella 3.1. Pertanto non avendo informazioni complete sulla seconda e sulla terza classe di parametri, essi sono stati assunti variabili e si è modificato il loro valore. In particolare, si può notare la variazione del parametro epsilonl0, poiché il suo complemento a 1, epsilons0, interviene nella definizione della capacità, che è la variabile rappresentata insieme alla tensione per raffigurare la scarica della batteria.

Tabella 3.1: tipologia dei parametri del modello

Nome	Descrizione	Tipologia parametro
Lsep	Lunghezza del separatore	Noto
Lpos	Lunghezza dell'elettrodo positivo	Noto
Kpos	Conduttività dell'elettrodo positivo	Noto
epsilonl0	Porosità iniziale dell'elettrodo positivo	Range
epsilons0	Frazione di materiale solido iniziale nell'elettrodo positivo	Formula[1]
epsilonsep	Porosità del separatore	Noto
rpos0	Raggio della particella nell'elettrodo positivo	Non noto
apos0	Superficie specifica attiva iniziale nell'elettrodo positivo	Formula[1]
Rfilm	Resistenza dovuta al film di Li_2O_2	Non noto
cLi0	Concentrazione iniziale di Li^+ nell'elettrolita	Noto
SolO2	Fattore di solubilità dell'ossigeno nell'elettrolita	Non noto
cO2ext	Concentrazione esterna d'ossigeno in aria a 1 atm	Noto
cO20	Concentrazione d'ossigeno iniziale nell'elettrodo positivo	Formula[1]
cmaxLi202	Limite di solubilità di Li2O2 disciolto nell'elettrolita	Noto
DLi	Coefficiente di diffusione di Li^+ nell'elettrolita	Noto
DO2	Coefficiente di diffusione dell'ossigeno	Noto
kappaLi	Conducibilità di Li^+ nell'elettrolita	Noto
tplus	Numero di trasporto di Li^+ nell'elettrolita	Noto
dlnfdlnc	Coefficiente dell'attività	Non noto
ka	Coefficiente del tasso di reazione di corrente anodica	Noto
kc	Coefficiente del tasso di reazione di corrente catodica	Noto
kLi	Coefficiente del tasso di reazione del metallo di Litio	Non noto
Eeq	Potenziale d'equilibrio per la reazione di riduzione dell'ossigeno	Noto
n	Numero di elettroni trasferiti	Noto
rhoLi2O2	Densità di Li2O2	Noto
MLi2O2	Peso molecolare di Li2O2	Noto
T	Temperatura	Noto
i_app	Densità di corrente applicata	Noto

[1] I tre parametri come descritti nel modello sono definite mediante formule a partire da altri parametri

Si riportano ora, in tabella 3.2, il valore dei parametri applicati nel modello della batteria Litio-aria con elettrolita DMSO-$LiCLO_4$ e il grafico che paragona il risultato della scarica del modello con quello della curva sperimentale in figura 3.4.

Tabella 3.2: valori numerici parametri per DMSO-$LiCLO_4$ 1 M

Nome	Descrizione	Valore numerico	Unità di misura
Lsep	Lunghezza del separatore	1.55e-3 [32]	[m]
Lpos	Lunghezza dell'elettrodo positivo	235e-6[33]	[m]
Kpos	Conduttività dell'elettrodo positivo	10 [21]	[S/m]
epsilonl0	Porosità iniziale dell'elettrodo positivo	0.307	[-]
epsilons0	Frazione di materiale solido iniziale nell'elettrodo positivo	0.693	[-]
epsilonsep	Porosità del separatore	0.87 [19]	[-]
rpos0	Raggio della particella nell'elettrodo positivo	8e-6	[m]
apos0	Superficie specifica attiva iniziale nell'elettrodo positivo	2.5988e5	[1/m]
Rfilm	Resistenza dovuta al film di Li_2O_2	2e-1	[Ω*m^2]
cLi0	Concentrazione iniziale di Li^+ nell'elettrolita	1000	[mol/m^3]
SolO2	Fattore di solubilità dell'ossigeno nell'elettrolita	0.51	[-]
cO2ext	Concentrazione esterna d'ossigeno in aria a 1 atm	9.46 [21]	[mol/m^3]
cO20	Concentrazione d'ossigeno iniziale nell'elettrodo positivo	4.8246	[mol/m^3]
cmaxLi202	Limite di solubilità di Li2O2 disciolto nell'elettrolita	0.09 [19]	[mol/m^3]
DLi	Coefficiente di diffusione di Li^+ nell'elettrolita	1.85e-7[34]	[cm^2/s]
DO2	Coefficiente di diffusione dell'ossigeno	1.24e-5[34]	[cm^2/s]
kappaLi	Conducibilità di Li^+ nell'elettrolita	7.45[34]	[mS/cm]
tplus	Numero di trasporto di Li^+ nell'elettrolita	0.89[34]	[-]
dlnfdlnc	Coefficiente dell'attività	-50	[-]
ka	Coefficiente del tasso di reazione di corrente anodica	1.11e-15 [21]	[m/s]
kc	Coefficiente del tasso di reazione di corrente catodica	3.4e-17 [21]	[m^7/s/mol^2]
kLi	Coefficiente del tasso di reazione del metallo di Litio	1e-5	[m/s]
Eeq	Potenziale d'equilibrio per la reazione di riduzione dell'ossigeno	2.96 [21]	[V]
n	Numero di elettroni trasferiti	2 [21]	[-]
rhoLi2O2	Densità di Li2O2	2140 [21]	[kg/m^3]
MLi2O2	Peso molecolare di Li2O2	45.88e-3 [21]	[kg/mol]
T	Temperatura	300 [21]	[K]
i_app	Densità di corrente applicata	- 0.1	[mA/cm^2]

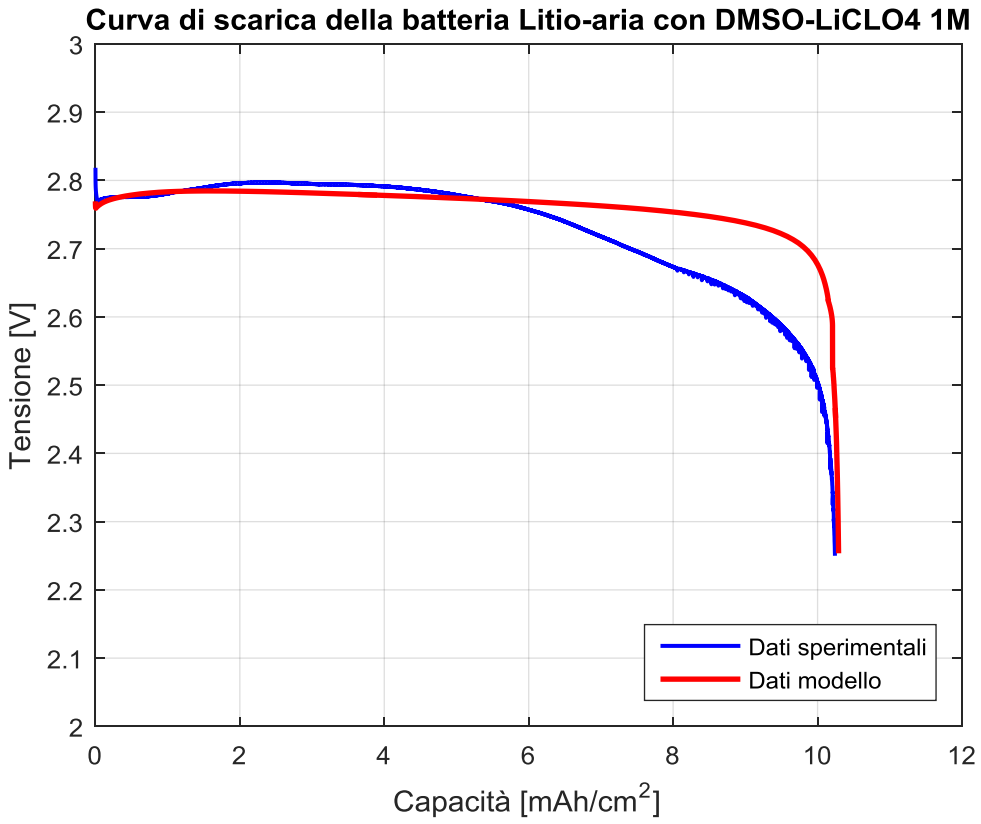

Figura 3.4: curva scarica DMSO-$LiClO_4$ 1M

Come evidenziato dal grafico il modello descrive con buona approssimazione la prima parte di curva sino a una capacità di circa 6 mAh/cm^2, mentre nella seconda parte la probabile degradazione del Litio e la formazione del perossido di Litio hanno comportato un aumento della resistenza con una drastica diminuzione della tensione per quanto riguarda la curva sperimentale

Purtroppo non è stato possibile realizzare una cella litio-aria contenente questo tipo di elettrolita, poiché il dimetilsolfossido era assente in laboratorio. Nella fase successiva, perciò, sono stati utilizzati altri solventi e sali per ottenere risultati di capacità e tensione simili a quelli del caso studio di partenza. Il primo tentativo è stato quello di sostituire il DMSO con un altro solvente, il TEGDME realizzando quindi una soluzione 1M TEGDME-$LiCLO_4$.

3.2 Caso studio 2: TEGDME-$LiClO_4$

Il Tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME or tetraglyme), di cui si riporta la formula in figura 3.5, è un solvente polare aprotico con eccellente stabilità chimica e termica. Il suo alto punto d'ebollizione e la stabilità lo rendono ideale per i processi di separazione e per l'alta temperatura delle reazioni. [30]

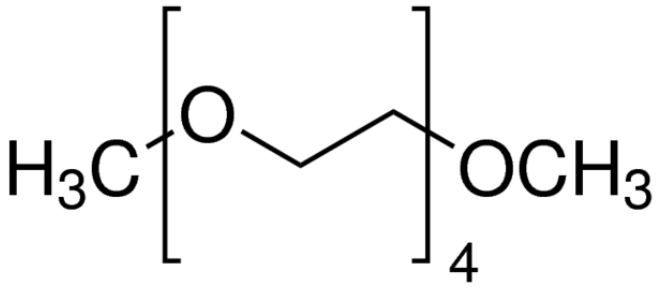

Figura 3.5: formula TEGDME [31]

Si passa ora alla descrizione di come è stata assemblata la cella Litio-aria. Tutte le celle sono state realizzate presso il laboratorio ELETTROCHIMICA 1: Synthesis and characterization presso il Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia del Politecnico di Torino mediante l'utilizzo delle EL-CELL di cui si riporta lo schema in figura 3.6.

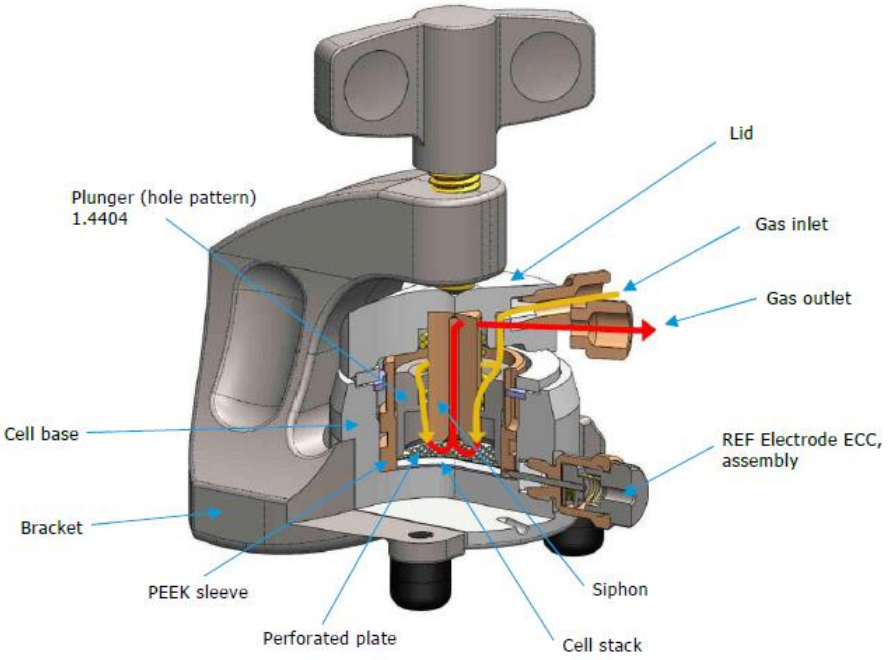

Figura 3.6: schema EL-CELL[32]

3.2.1 Descrizione assemblaggio cella

Il primo step è stato quello di realizzare dei dischetti da 18 mm di diametro di SIGRACET GDL 25BC (Gas Diffusion Layer) con uno spessore di 235 μm che fungeranno da siti catodici per la reazione. [33] Questi dischetti sono stati, poi, inseriti in un'ampolla a pressione di 5 mbar e temperatura di 120° C per diminuire l'umidità del materiale e avere a disposizione un materiale "secco" da poter introdurre, successivamente, nella Glove Box, dove avviene l'effettivo assemblaggio della cella. All'interno della Glove Box si opera con un'atmosfera inerte e controllata, poiché il Litio risente della presenza di acqua e umidità atmosferica e di alcune sostanze come CO_2, N_2 e alcuni componenti dell'aria. La Glove Box, presente in laboratorio, è munita di quattro guanti ed è pressurizzata con un'atmosfera di Argon, un gas inerte, che limita la contaminazione da parte di agenti esterni presenti nell'aria.

L'accesso nella Glove Box può avvenire mediante due ingressi presenti al lato della stessa: essi sono costituiti da una camera pressurizzabile con due chiuse, una apribile dall'interno e una dall'esterno. Dopo che gli oggetti sono stati inseriti, prima di introdurli nella Glove Box (di cui si mostra una foto in figura 3.7), la camera intermedia viene svuotata dell'aria che c'è al suo interno e poi riempita con Argon; questa operazione deve essere ripetuta due-tre volte per avere la garanzia di non introdurre eccessivi contaminanti nella zona di lavoro.

Figura 3.7: Glove Box presso laboratorio ELETTROCHIMICA 1 del DISAT

Una volta all'interno della camera, si può procedere con l'assemblaggio della cella. Per prima cosa, si ricava un dischetto di lito di 18 mm di diametro da un rotolo di Litio di circa 0.3 mm di spessore e 12.7 mm di larghezza (Chemetall Foote Corporation), mediante un perforatore manuale su una piastra di litio per evitare che il litio possa essere danneggiato o contaminato da altre sostanze. Successivamente l'anodo di Lito viene posizionato sul fondo della cavità della EL-CELL e bloccato mediante l'utilizzo di un o'ring. Sopra di esso viene poi posizionato un separatore in fibra di vetro con spessore di 1,55 mm e diametro di 18 mm (ECC1-01-0012-C/X), poi imbevuto con una soluzione di elettrolita organico 1 M TEGDME-$LiCLO_4$, preparata precedentemente e, sopra il separatore, viene posizionato il GDL precedentemente descritto, con una griglia che permette il passaggio di ossigeno, affinché possa partecipare alla reazione. Le celle vengono, infine, assemblate utilizzando "EL Cell" costruite apposta, perché caratterizzano le batterie litio-aria con elettrolita aprotico e garantiscono l'assenza di ruggine nel componente, grazie alla struttura in acciaio inossidabile e PEEK, un polimero termoplastico. Per dare un'idea della grandezza della cella i componenti principali della stessa vengono presentati in foto in figura 3.8

Figura 3.8: componenti principali della cella. Partendo da sinistra in alto si possono vedere: il componente con cui chiudere e assemblare definitivamente la cella, il contenitore della griglia, la molla e la parte superiore della cella. Sempre da sinistra, ma in basso sono presenti l'oring, il sigillo in PE per evitare il cortocircuito, il manicotto per bloccare il litio, la griglia che permette all'ossigeno di passare e, infine, la parte inferiore della cella.

Dopo aver assemblato la cella come mostrato in figura 3.9, questa viene estratta dalla Glove Box e poi collegata ad una bombola di ossigeno con un flusso d'ossigeno pari a 3.5 ml/min. L'intero processo di scarica-carica viene controllato mediante il software Arbin's MIT Pro ed è formato da due stadi: una fase di riposo di 6 ore per permettere alla cella di stabilizzarsi e saturarsi, seguita dalla fase di scarica. Per fermare la scarica viene imposta una condizione al contorno di stop quando si raggiunge una tensione di 2,25 Volt, mentre la corrente di scarica imposta è di 0.254 mA. Quest'ultimo valore se viene diviso per l'area del dischetto di litio (2.54 cm^2) permette di ricavare il valore di 0.1 mA/cm^2 che è la corrente di scarica applicata nel modello.

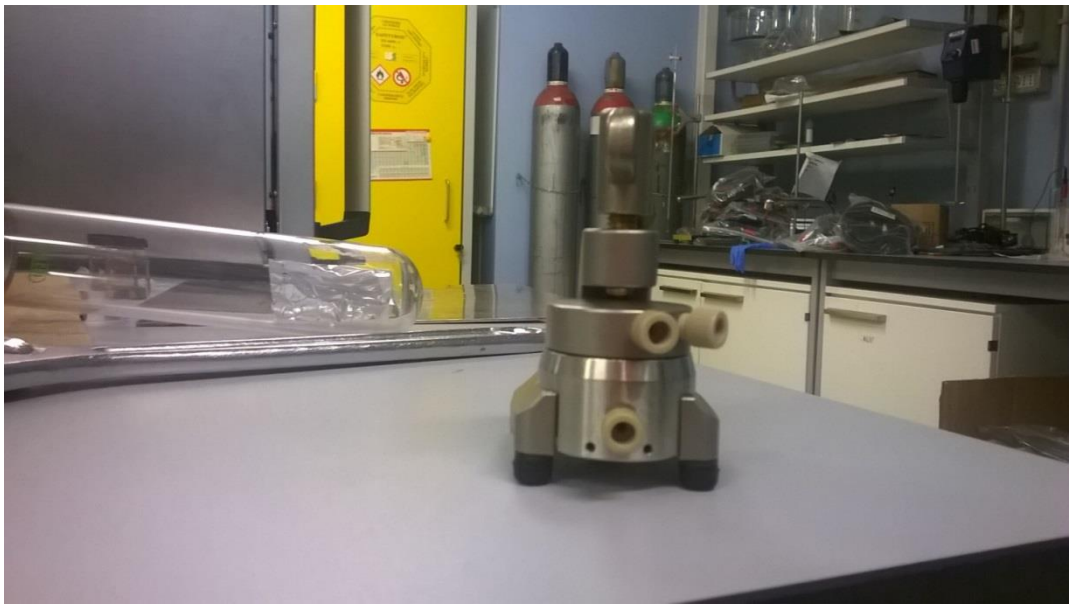

Figura 3.9: EL-CELL assemblata

3.2.2 Misure conducibilità

Mentre tutti i dati noti sono stati recuperati da articoli di letteratura o da misure del costruttore, in laboratorio è stato possibile anche misurare il parametro kappaLi, ossia la conducibilità degli ioni litio nell'elettrolita. L'assemblaggio della cella è identico a quello nel caso in cui si vuole effettuare la scarica, tranne per il fatto che, al posto del GDL, viene utilizzato un dischetto di Litio analogo a quello utilizzato per l'anodo. Questo serve per avere il potenziale della cella pari a 0 Volt e poter misurare, così, la conducibilità. La misura di questo parametro, una volta assemblata la cella, viene effettuata a varie temperature crescenti, precisamente, 27, 40, 50, 60, 70, 80 °C: per fare questo la cella viene riscaldata in un forno aumentando la temperatura ogni ora per permettere alla batteria di stabilizzarsi. In questo caso, però non viene misurata direttamente la conducibilità, ma, bensì, la resistenza e si ricava la conducibilità mediante la seguente formula:

$$\sigma = \frac{l}{A} * \frac{1}{R} \quad (1)$$

Dove σ è la conducibilità espressa in [S/cm], l è lo spessore del separatore in [cm], A è l'area del disco di Litio in [cm^2], R è la resistenza misurata in Ω.

La misura della resistenza è stata rilevata mediante la tecnica della Electrochemical Impedance Spectroscopy, che consiste nell'applicare un potenziale alla cella e studiarne la risposta in termini di impedenza elettrochimica. La riposta complessa del sistema, di solito, viene visualizzata mediante il diagramma di Nyquist riportato in figura 3.10, mentre, la misura vera e propria viene effettuata mediante l'utilizzo del CH instrument. [35]

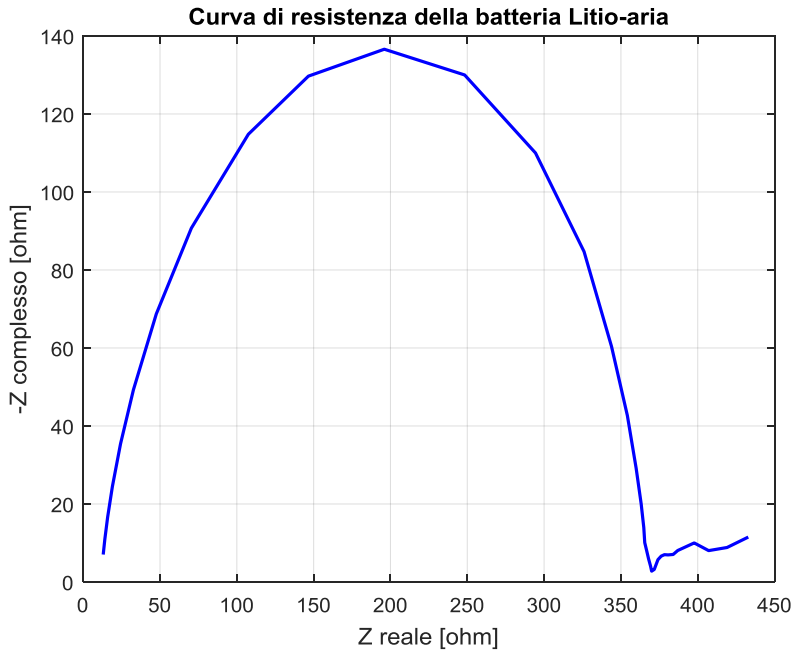

Figura 3.10: grafico resistenza batteria Litio-aria

Il punto che intercetta l'ascissa corrisponde alla resistenza della soluzione e, quindi al parametro che si vuole misurare. La cella, infatti, può essere tratta come un circuito elettrico caratterizzato da resistenze e capacità con le seguenti formule:

$$Re(Z) = R_e + R_{ct}(1 - \frac{\lambda}{\sqrt{2\omega}}) \quad (2)$$

$$Im(Z) = \frac{R_{ct}\lambda}{\sqrt{2\omega}} \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{k}{\sqrt{D}} \quad (4)$$

Dove R_e è la resistenza della soluzione, R_{ct} è la resistenza al trasferimento di carica o di polarizzazione, k è il tasso di reazione chimica e D è il coefficiente di diffusione.

In tabella 3.3 si riportano le misure della resistenza effettuate e il calcolo della conducibilità relativa per il TEGDME-$LiCLO_4$.

Tabella 3.3: misure conducibilità TEGDME-$LiCLO_4$

Temperatura [°C]	Resistenza [Ω]	Conducibilità [S/cm]
27	38	1.55e-3
40	28	2.11e-3
50	24	2.46e-3
60	21.2	2.78e-3
70	19.6	3.01e-3
80	18.1	3.26e-3

Si riporta ora la tabella 3.4 con i parametri utilizzati per il modello con elettrolita 1M TEGDME-$LiCLO_4$.

Tabella 3.4: parametri modello TEGDME-$LiCLO_4$ 1M

Nome	Descrizione	Valore numerico	Unità di misura
Lsep	Lunghezza del separatore	1.55e-3 [32]	[m]
Lpos	Lunghezza dell'elettrodo positivo	235e-6 [33]	[m]
Kpos	Conduttività dell'elettrodo positivo	10 [21]	[S/m]
epsilonl0	Porosità iniziale dell'elettrodo positivo	0.732	[-]
epsilons0	Frazione di materiale solido iniziale nell'elettrodo positivo	0.268	[-]
epsilonsep	Porosità del separatore	0.87 [19]	[-]
rpos0	Raggio della particella nell'elettrodo positivo	3.5e-6	[m]
apos0	Superficie specifica attiva iniziale nell'elettrodo positivo	2.2971e5	[1/m]
Rfilm	Resistenza dovuta al film di Li_2O_2	1.5e-1	[Ω*m^2]
cLi0	Concentrazione iniziale di Li^+ nell'elettrolita	1000	[mol/m^3]
SolO2	Fattore di solubilità dell'ossigeno nell'elettrolita	0.6	[-]
cO2ext	Concentrazione esterna d'ossigeno in aria a 1 atm	9.46 [21]	[mol/m^3]
cO20	Concentrazione d'ossigeno iniziale nell'elettrodo positivo	5.676	[mol/m^3]
cmaxLi202	Limite di solubilità di Li2O2 disciolto nell'elettrolita	0.09 [19]	[mol/m^3]
DLi	Coefficiente di diffusione di Li^+ nell'elettrolita	1.57e-8 [34]	[cm^2/s]
DO2	Coefficiente di diffusione dell'ossigeno	6.72e-8[34]	[cm^2/s]
kappaLi	Conducibilità di Li^+ nell'elettrolita	1.55	[mS/cm]

tplus	Numero di trasporto di Li^+ nell'elettrolita	0.88[34]	[-]
dlnfdlnc	Coefficiente dell'attività	-35	[-]
ka	Coefficiente del tasso di reazione di corrente anodica	1.11e-15 [21]	[m/s]
kc	Coefficiente del tasso di reazione di corrente catodica	3.4e-17 [21]	[$m^7/s/mol^2$]
kLi	Coefficiente del tasso di reazione del metallo di Litio	1.8e-6	[m/s]
Eeq	Potenziale d'equilibrio per la reazione di riduzione dell'ossigeno	2.96 [21]	[V]
n	Numero di elettroni trasferiti	2 [21]	[-]
rhoLi2O2	Densità di Li2O2	2140 [21]	[kg/m^3]
MLi2O2	Peso molecolare di Li2O2	45.88e-3 [21]	[kg/mol]
T	Temperatura	300 [21]	[K]
i_app	Densità di corrente applicata	- 0.1	[mA/cm^2]

La figura successivo 3.11 illustra i risultati della scarica con l'elettrolita TEGDME-$LiCLO_4$ 1 M: in questo caso il modello coincide quasi completamente con la curva sperimentale, ma, si può notare che vi è stato un peggioramento sia in termini di capacità massima che di tensione iniziale. Infatti, se con questo tipo di elettrolita si raggiungono circa 7.5 mAh/cm^2, con l'elettrolita DMSO-$LiCLO_4$ 1 M si arrivava sino a 10 mAh/cm^2.

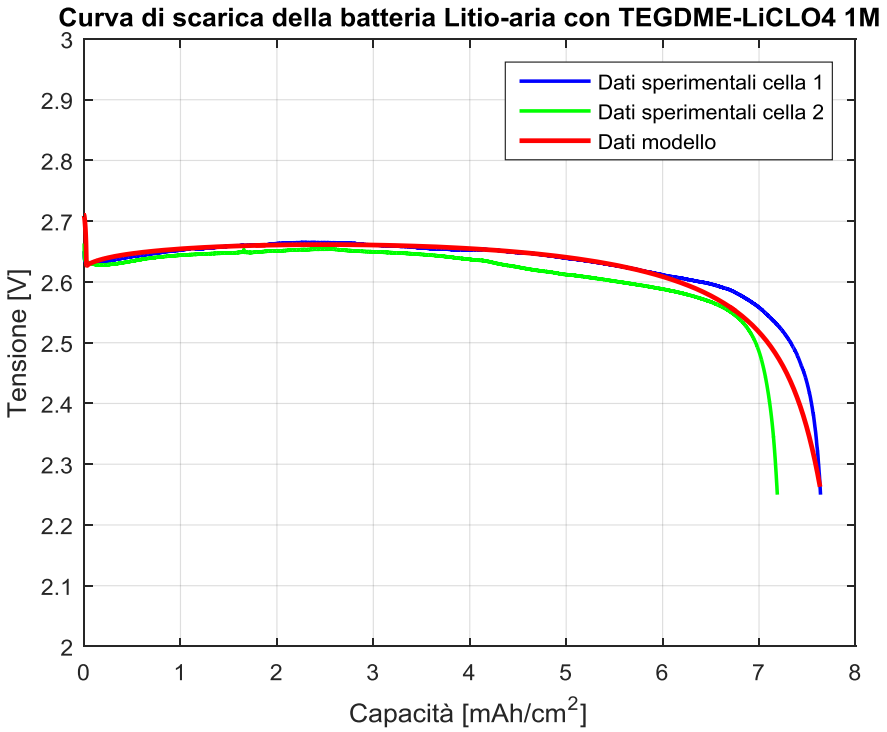

Figura 3.11: curva scarica TEGDME-$LiCLO_4$

Lo step successivo, perciò, è stato quello di cambiare il sale utilizzato nella soluzione dell'elettrolita provando il LiTFSI al posto del perclorato di Litio.

3.3 Caso studio 3: TEGDME-LiTFSI

Il Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, ovvero LiTFSI, è un sale idrofilico con formula chimica $LiC_2F_6NO_4S_2$ (in figura 3.12) ed è costituito da un catione di Litio e da un anione di bistriflimide. [36]

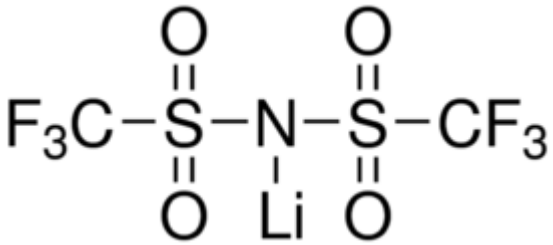

Figura 3.12: formula LiTFSI [37]

LiTFSI è un componente chiave per le batterie Litio-ione nell'elettrolita liquido così come nell'elettrolita solido utilizzato nelle batterie LMP. Grazie alla sua alta conducibilità ionica e alla stabilità chimica/termica esso garantisce a un'alta performance della batteria, un'alta sicurezza intrinseca, un ridotto costo della batteria per tutta la sua durata e non risente della corrosione dell'alluminio. Inoltre questo sale può anche fungere da agente antistatico in una matrice polimerica per la costruzione di LCD, ITO, PSA films, ECD e OLED. [38]

Nelle tabelle 3.5 e 3.6 vengono mostrati, rispettivamente, i parametri utilizzati per il modello con TEGDME-LiTFSI 1M e le misure di conducibilità relative.

Tabella 3.5: parametri modello TEGDME-LiTFSI 1M

Nome	Descrizione	Valore numerico	Unità di misura
Lsep	Lunghezza del separatore	1.55e-3 [32]	[m]
Lpos	Lunghezza dell'elettrodo positivo	235e-6 [33]	[m]
Kpos	Conduttività dell'elettrodo positivo	10 [21]	[S/m]
epsilonl0	Porosità iniziale dell'elettrodo positivo	0.73	[-]
epsilons0	Frazione di materiale solido iniziale nell'elettrodo positivo	0.27	[-]
epsilonsep	Porosità del separatore	0.87 [19]	[-]
rpos0	Raggio della particella nell'elettrodo positivo	2.5e-7	[m]
apos0	Superficie specifica attiva iniziale nell'elettrodo positivo	3.24e6	[1/m]

Rfilm	Resistenza dovuta al film di Li_2O_2	1	[Ω*m^2]
cLi0	Concentrazione iniziale di Li^+ nell'elettrolita	1000	[mol/m^3]
SolO2	Fattore di solubilità dell'ossigeno nell'elettrolita	0.52	[-]
cO2ext	Concentrazione esterna d'ossigeno in aria a 1 atm	9.46 [21]	[mol/m^3]
cO20	Concentrazione d'ossigeno iniziale nell'elettrodo positivo	4.9192	[mol/m^3]
cmaxLi202	Limite di solubilità di Li2O2 disciolto nell'elettrolita	0.09 [19]	[mol/m^3]
DLi	Coefficiente di diffusione di Li^+ nell'elettrolita	4.08e-8 [34]	[cm^2/s]
DO2	Coefficiente di diffusione dell'ossigeno	1.13e-7 [34]	[cm^2/s]
kappaLi	Conducibilità di Li^+ nell'elettrolita	1.92	[mS/cm]
tplus	Numero di trasporto di Li^+ nell'elettrolita	0.70 [34]	[-]
dlnfdlnc	Coefficiente dell'attività	-8	[-]
ka	Coefficiente del tasso di reazione di corrente anodica	1.11e-15 [21]	[m/s]
kc	Coefficiente del tasso di reazione di corrente catodica	3.4e-17 [21]	[m^7/s/mol^2]
kLi	Coefficiente del tasso di reazione del metallo di Litio	8e-7	[m/s]
Eeq	Potenziale d'equilibrio per la reazione di riduzione dell'ossigeno	2.96 [21]	[V]
n	Numero di elettroni trasferiti	2 [21]	[-]
rhoLi2O2	Densità di Li2O2	2140 [21]	[kg/m^3]
MLi2O2	Peso molecolare di Li2O2	45.88e-3 [21]	[kg/mol]
T	Temperatura	300 [21]	[K]
i_app	Densità di corrente applicata	- 0.1	[mA/cm^2]

Tabella 3.6: misure conducibilità TEGDME-LiTFSI

Temperatura [°C]	**Resistenza [Ω]**	**Conducibilità [S/cm]**
27	30.7	1.92e-3
40	20.8	2.83e-3
50	16.1	3.66e-3
60	15.7	3.75e-3
70	13.1	4.50e-3
80	11	5.36e-3

In figura 3.12 viene riportato il grafico della scarica: anche in questo caso il modello coincide con buona approssimazione con la curva, ma, nonostante la capacità di scarica sia salita sopra gli 8 mAh/cm^2, non si è riusciti a raggiungere finora il risultato del primo elettrolita utilizzato. Di conseguenza è stato fatto un ulteriore tentativo combinando il solvente DMSO con il sale LiTFSI, poiché sembrano quelli che possano dare un miglior risultato.

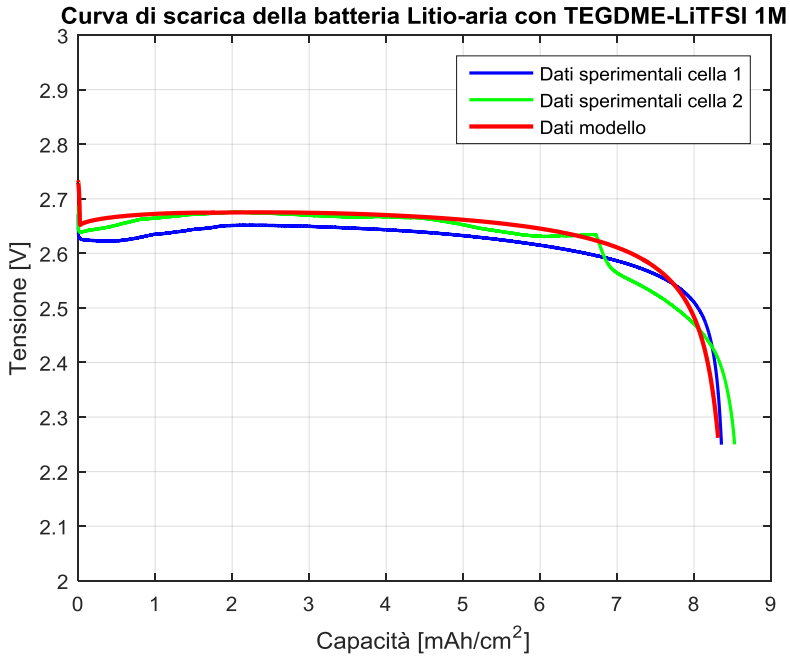

Figura 3.12: curva scarica TEGDME-LiTFSI 1M

3.4 Caso studio 4: DMSO-LiTFSI

Avendo già presentato le caratteristiche del solvente e del sale usati per questa nuova combinazione di elettrolita, si procede direttamente con la tabella 3.7 in cui sono presentati i parametri del modello, la tabella 3.8 con le misure della conducibilità e il grafico della scarica in figura 3.13.

Tabella 3.7: parametri modello DMSO-LiTFSI 1M

Nome	Descrizione	Valore numerico	Unità di misura
Lsep	Lunghezza del separatore	1.55e-3 [32]	[m]
Lpos	Lunghezza dell'elettrodo positivo	235e-6 [33]	[m]
Kpos	Conduttività dell'elettrodo positivo	10 [21]	[S/m]
epsilonl0	Porosità iniziale dell'elettrodo positivo	0.3	[-]
epsilons0	Frazione di materiale solido iniziale nell'elettrodo positivo	0.7	[-]
epsilonsep	Porosità del separatore	0.87 [19]	[-]

rpos0	Raggio della particella nell'elettrodo positivo	2.5e-5	[m]
apos0	Superficie specifica attiva iniziale nell'elettrodo positivo	84000	[1/m]
Rfilm	Resistenza dovuta al film di Li_2O_2	2.3e-1	[Ω*m^2]
cLi0	Concentrazione iniziale di Li^+ nell'elettrolita	1000	[mol/m^3]
SolO2	Fattore di solubilità dell'ossigeno nell'elettrolita	0.51	[-]
cO2ext	Concentrazione esterna d'ossigeno in aria a 1 atm	9.46 [21]	[mol/m^3]
cO20	Concentrazione d'ossigeno iniziale nell'elettrodo positivo	4.8246	[mol/m^3]
cmaxLi202	Limite di solubilità di Li2O2 disciolto nell'elettrolita	0.09 [19]	[mol/m^3]
DLi	Coefficiente di diffusione di Li^+ nell'elettrolita	1.82e-7 [34]	[cm^2/s]
DO2	Coefficiente di diffusione dell'ossigeno	1.09e-5 [34]	[cm^2/s]
kappaLi	Conducibilità di Li^+ nell'elettrolita	4.52	[mS/cm]
tplus	Numero di trasporto di Li^+ nell'elettrolita	0.88 [34]	[-]
dlnfdlnc	Coefficiente dell'attività	-45	[-]
ka	Coefficiente del tasso di reazione di corrente anodica	1.11e-15 [21]	[m/s]
kc	Coefficiente del tasso di reazione di corrente catodica	3.4e-17 [21]	[m^7/s/mol^2]
kLi	Coefficiente del tasso di reazione del metallo di Litio	1e-4	[m/s]
Eeq	Potenziale d'equilibrio per la reazione di riduzione dell'ossigeno	2.96 [21]	[V]
n	Numero di elettroni trasferiti	2 [21]	[-]
rhoLi2O2	Densità di Li2O2	2140 [21]	[kg/m^3]
MLi2O2	Peso molecolare di Li2O2	45.88e-3 [21]	[kg/mol]
T	Temperatura	300 [21]	[K]
i_app	Densità di corrente applicata	- 0.1	[mA/cm^2]

Tabella 3.8: misure conducibilità DMSO-LiTFSI 1M

Temperatura [°C]	**Resistenza [Ω]**	**Conducibilità [S/cm]**
27	13.05	4.52e-3
40	11	5.36e-3
50	9.24	6.38e-3
60	8.28	7.12e-3
70	7.28	8.10e-3
80	7.28	8.10e-3

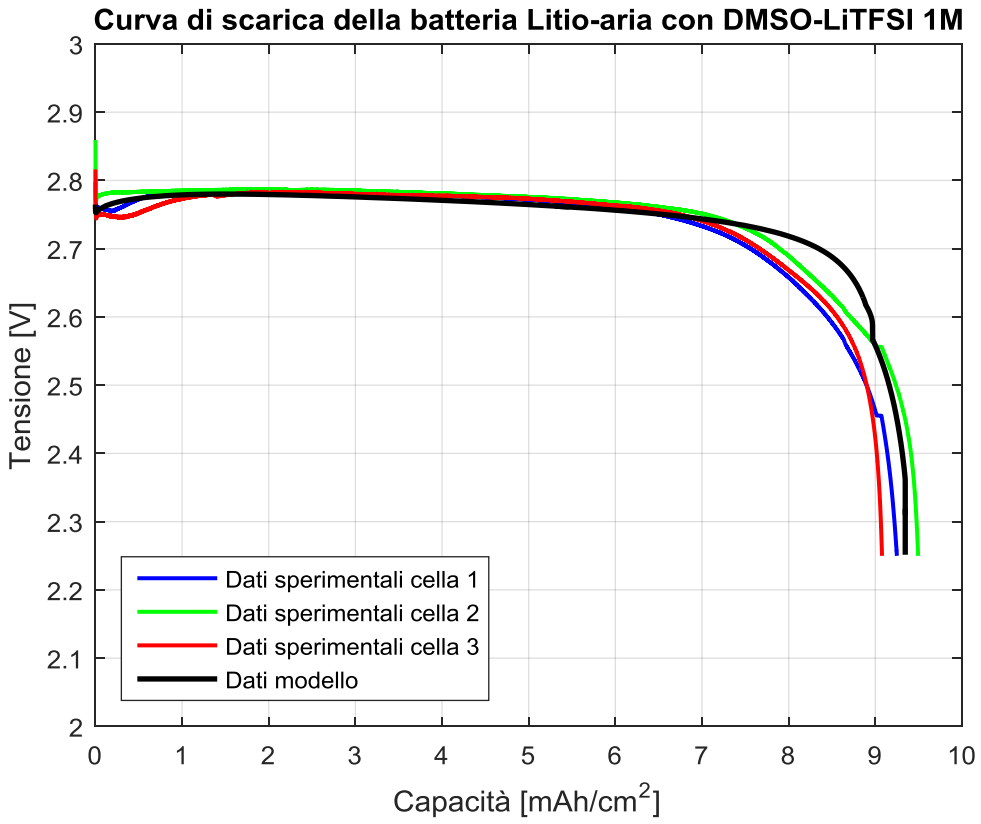

Figura 3.13: curva scarica DMSO-LiTFSI 1M

In quest'ultimo caso, la curva del modello descrive ottimamente la curva sperimentale, ma, neanche con questa combinazione, si è ottenuto un miglioramento rispetto al valore iniziale, nonostante ci sia stato un notevole miglioramento sia in termini di capacità massima (circa 9.2 mAh/cm^2) sia in termini di tensione.

3.5 Confronto tra quattro elettroliti

Si riporta ora in forma tabellare (tabella 3.9) il costo dei quattro composti chimici, utilizzati per realizzare i quattro elettroliti usati: il costo è stato cercato sul sito Sigma-Aldrich e in figura 3.14 la curva di scarica dei quattro elettroliti.

Tabella 3.9: costo sale/solvente

Sale/Solvente	**Confezionamento**	**Prezzo (EUR)**
DMSO	W387520-1KG	69.00 [39]
TEGDME	05284-50MG	54.90 [40]
$LiCLO_4$	63456-10G	50.50 [41]
LiTFSI	544094-5G	35.20 [42]

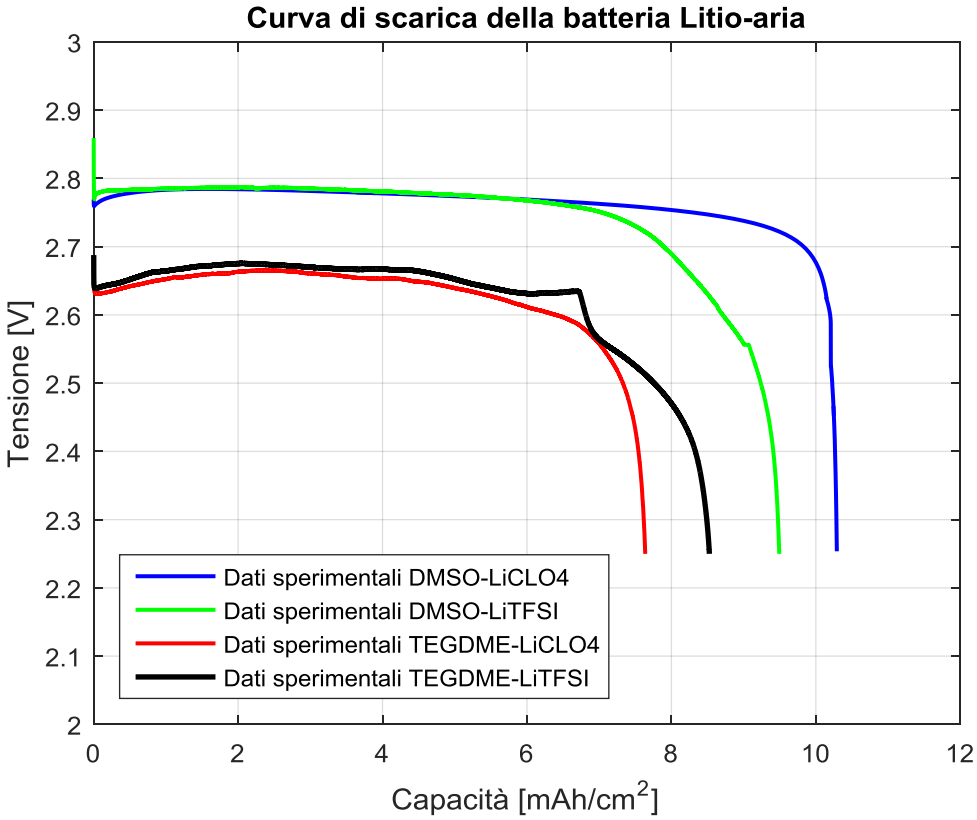

Figura 3.14: curva di scarica dei quattro elettroliti utilizzati

In questo ultimo grafico sono state confrontate le curve realizzate sperimentalmente con capacità massima. Subito si vede come il DMSO sia un miglior solvente rispetto al TEGDME sia in termini di capacità sia di tensione iniziale: probabilmente questo è dovuto al fatto che combinandosi con i due sali gli elettroliti con DMSO hanno dei coefficienti di diffusione di ossigeno e di litio più elevati rispetto agli elettroliti con TEGDME.

La stessa osservazione non può essere fatta per i sali: infatti, se per il DMSO il sale che ha dato i migliori risultati è $LiCLO_4$, per il TEGDME accade l'esatto opposto e il migliore è LiTFSI.

Pertanto, in seguito ai risultati ottenuti, il passo successivo è stato provare l'utilizzo di liquidi ionici per tentare di aumentare ancora la capacità di scarica della cella Litio-aria, poiché rappresentano un approccio molto interessante nel campo delle batterie.

3.6 Uso dei liquidi ionici

I liquidi ionici (IL) sono dei fluidi non infiammabili, non volatili e termicamente stabili e sono, in pratica, dei sali nello stato di liquido. I liquidi ionici sono composti chimici formati esclusivamente da ioni o loro combinazioni, ma, rispetto ai comuni sali, il loro punto di fusione è inferiore rispetto a 100 °C. Essi sono costituiti da cationi organici (imidazolo, tetralchilammonio quaternario, piridinio, pirrolidinio, piperidinio) e anioni organici e/o inorganici (tetrafluoroborato, esafluorofosfato, trifluorometanosolfonato, perfluoroalchilsulfonilimmide).

I liquidi ionici si presentano come liquidi trasparenti, incolori, inodori e con una consistenza oleosa, le proprietà più importanti sono l'elevata stabilità chimica, termica e elettrochimica, conducibilità elettrica, capacità termica, tensione di vapore nulla, potere solvente e, a seconda della tipologia, idrofobicità o idrofilicità. Grazie a queste proprietà i loro campi applicativi sono molteplici: la bassa tensione di vapore e la stabilità termica li rendono interessanti per l'accumulo e il trattamento di gas e il pretrattamento del carbone con il loro utilizzo permette una migliore gassificazione. Oltre ad essere usati in ambito farmaceutico e nel processo cellulare, vengono applicati anche nell'ambito delle fonti rinnovabili: nel processo nucleare vengono utilizzati per il recupero dell'uranio e di altri metalli da combustibili esauriti, mentre nel campo del solare termico sono dei potenziali mezzi di accumulo e di trasferimento di calore. La bassa volatilità dei liquidi ionici li rende meno pericolosi per quanto riguarda il rilascio ambientale e la contaminazione, mentre la loro tossicità nell'acqua li rende problematici come in molti altri solventi. [43]

Nelle celle sono stati utilizzati due tipi di liquidi ionici: PYR13TFSI e PYR14TFSI. Il primo è costituito dal catione N-Propyl-N-methylpyrrolidinium e dall'anione bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, la sua formula molecolare è $C_{10}H_{18}F_6N_2O_4S_2$, è idrofobico e viene utilizzato principalmente per la sintesi e la catalisi e nell'ambito della biotecnologia [44]. Il secondo è costituito dal catione 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium e dall'anione bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, la sua formula molecolare è $C_{11}H_{20}F_6N_2O_4S_2$, è idrofobico e viene utilizzato principalmente per il trattamento di superficie e per l'accumulo di energia [45]. Come si può notare l'unica differenza nella formula tra i due liquidi ionici è l'aggiunta di un CH_2 per il PYR14TFSI.

Per quanto riguarda i liquidi ionici, non è stato costruito un modello, ma si è valutato solo il lavoro sperimentale. Di conseguenza sono state realizzate due elettroliti con i due liquidi ionici combinati con il sale LiTFSI, cioè: PYR13TFSI-LiTFSI e PYR14TFSI-LiTFSI, entrambe in rapporto molare 9:1 [46]. Questo è stato possibile, poiché l'anione TFSI è comune ai due componenti, cioè liquido ionico e sale. Le celle sono state realizzate, come descritto in precedenza, e anche per queste si è misurata la conducibilità e la scarica e della prima si riportano i risultati in tabella 3.15.

Tabella 3.15: misure conducibilità PYR13TFSI-LiTFSI (9:1) e PYR14TFSI-LiTFSI (9:1)

	PYR13TFSI-LiTFSI (9:1)		PYR14TFSI-LiTFSI (9:1)	
Tem. [°C]	**Resistenza [Ω]**	**Conducibilità [S/cm]**	**Resistenza [Ω]**	**Conducibilità [S/cm]**
27	31	1.90e-3	55	1.07e-3
40	20.2	2.92e-3	27	2.18e-3
50	17.5	3.37e-3	18.5	3.19e-3
60	12.1	4.87e-3	14.1	4.18e-3
70	9.2	6.41e-3	12	4.91e-3
80	8.1	7.28e-3	9.3	6.34e-3

I risultati non hanno dato risultati significativi, perché la scarica è durata molto poco (circa 0.17 mAh/cm^2 per PYR14TFSI-LiTFSI (9:1) e 0.25 mAh/cm^2 per PYR13TFSI-LiTFSI (9:1)). Lo step finale, quindi, è stato quello di combinare il TEGDME-LiTFSI, che è l'elettrolita contenente il TFSI che ha dato migliori risultati in termini di capacità, con una percentuale in massa di PYR13TFSI e PYR14TFSI. Pertanto i due nuovi elettroliti utilizzati sono: TEGDME-LiTFSI 1M +20% PYR13TFSI e TEGDME-LiTFSI 1M +20% PYR14TFSI, dei quali, come fatto, in precedenza, si riportano le misure di conducibilità e di scarica, rispettivamente, in tabella 3.16 e in figura 3.15.

Tabella 3.16: misure Conducibilità TEGDME-LiTFSI+20%PYR13TFSI e TEGDME-LiTFSI+20%PYR14TFSI

	TEGDME-LiTFSI+20%PYR13TFSI		TEGDME-LiTFSI+20%PYR14TFSI	
Tem. [°C]	**Resistenza [Ω]**	**Conducibilità [S/cm]**	**Resistenza [Ω]**	**Conducibilità [S/cm]**
27	28.2	2.09e-3	48.9	1.21e-3
40	21.9	2.69e-3	25	2.36e-3
50	15.1	3.90e-3	19.3	3.05e-3
60	12.5	4.72e-3	15.3	3.85e-3
70	9.8	6.01e-3	12.9	4.57e-3
80	9.1	6.48e-3	10.6	5.56e-3

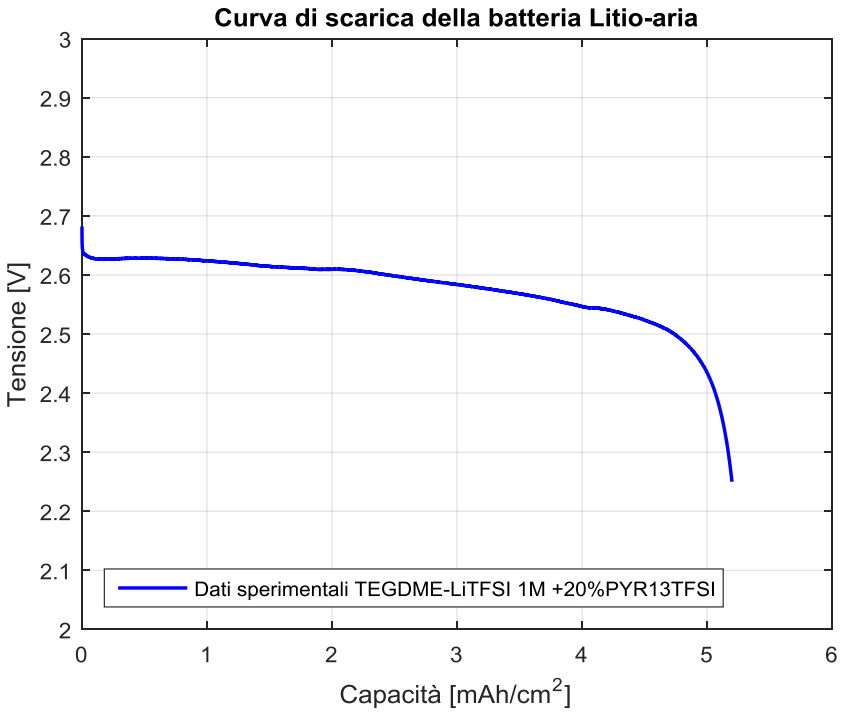

Figura 3.15: curva di scarica di TEGDME-LiTFSI 1M +20% PYR13TFSI

In quest'ultimo esperimento solo l'elettrolita a base di TEGDME-LiTFSI 1M +20% PYR13TFSI ha dato risultati significativi, ma nettamente inferiori rispetto a quelli con le celle costruite con elettroliti standard.

4. Conclusioni

Come descritto nell'introduzione, in questo lavoro di tesi si è cercato di adattare il modello realizzato su Comsol della batteria litio-aria 1d alle curve ottenute assemblando le celle a livello sperimentale. I risultati ottenuti hanno mostrato che, in tutti e quattro gli elettroliti standard, il modello ha descritto con buona approssimazione le curve di scarica sperimentali ricavate. L'elettrolita standard che ha mostrato i miglior risultati è il DMSO-$LiClO_4$ (figura 3.4) sia in termini di capacità massima sia in termini di tensione massima, ma, è anche quello che nella parte finale della curva presenta un maggior distacco tra modello e curva sperimentale. Probabilmente, questo gap può essere causato dalla degradazione del litio e dalla formazione del perossido di litio che comporta una riduzione della superficie attiva disponibile per la scarica della batteria litio-aria. Il tentativo fatto con i liquidi ionici non ha portato ai risultati sperati, perché, la capacità massima di scarica è risultata circa la metà di quella ottenuta col miglior elettrolita standard. Un possibile miglioramento per questa soluzione potrebbe essere aumentare la percentuale di liquido ionico contenuta nella soluzione finale: infatti, grazie alla miglior conducibilità mostrata rispetto agli elettroliti standard, una maggior percentuale potrebbe aumentare la capacità di scarica della batteria litio-aria.

Una possibile soluzione per migliorare ancora la performance della cella potrebbe essere l'applicazione di un catalizzatore. Alcuni studi [47], infatti, hanno mostrato che l'impiego di un catalizzatore permette di raggiungere un tasso di scarica maggiore e anche una tensione di scarica più elevata. Infatti, il catalizzatore va a migliorare la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) che è una delle principali cause nel limitare la scarica della batteria litio-aria.

Inoltre uno studio recente [48] ha ovviato alle problematiche descritte utilizzando una combinazione unica formata da anodo, catodo ed elettrolita per evitare l'ossidazione e l'accumulo di prodotti al catodo. In particolare, l'anodo è stato rivestito con uno strato di carbonato di litio per permettere agli ioni di raggiungere l'elettrolita in modo selettivo, cioè evitando l'ingresso di composti che danneggerebbero la batteria. Invece, la struttura reticolare di carbonio del catodo è stata rivestita con un catalizzatore di solfato di molibdeno. Infine è stato utilizzato un elettrolita ibrido (liquido ionico + DMSO) per favorire le reazioni litio-ossigeno, riducendo l'interazione con altri componenti presenti nell'aria e migliorando l'efficienza della batteria.

5. Nomenclatura

a	area interfacciale specifica [m^2/m^3]
c_i	concentrazione della specie i-esima [mol/m^3]
D	coefficiente di diffusione [m^2/s]
f	coefficiente di attività [-]
F	costante di Faraday [96.485 C/mol]
i	densità di corrente [A/m^2]
j	densità di corrente interfacciale [A/m^2]
k	costante del tasso di reazione [-]
M_i	peso molecolare della specie i-esima [kg/mol]
N_i	flusso molare della specie i-esima [$mol/(m^2*s)$]
r_i	tasso di reazione della specie i-esima [$mol/(m^3*s)$]
R	costante universale dei gas [8.3143 J/(mol*K)]
α	coefficiente di trasferimento
β	fattore di simmetria
ε	porosità
η	sovrapotenziale [V]
κ	conducibilità dell'elettrolita [S/m]
σ	conducibilità dell'elettrodo [S/m]
ϕ	potenziale elettrico [V]
∇	operatore differenziale

6. Bibliografia

[1] Chao Z., Yi-Li W., Peng-Fei C., Meng-Chang L., 2018, Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3091-3016. [DOI:10.1016/j.rser.2017.10.030]

[2] D'Aprile P., Newman J., Pinner D., 2016, The new economics of energy storage, https://www.mckinsey.com/business-functions/sustainability-and-resource-productivity/our-insights/the-new-economics-of-energy-storage

[3] Redazione QualEnergia.it, https://www.qualenergia.it/articoli/20160824-senso-economico-accumulo-elettrico-tra-dati-reali-e-previsioni/

[4] https://it.wikipedia.org/wiki/Batteria_piombo-acido#Caratteristiche

[5] https://www.pianetabatteria.it/blog/2013/11/funzionamento-della-batteria-al-piombo-acido.html

[6] Yeun C., UltraBattery-Technology.png, creato 9 luglio 2014, licenza: CC BY-SA 3.0

[7] https://www.fotovoltaiconorditalia.it/news/batterie-di-accumulo-ricerca-prosegue-anche-sul-fronte-litio-aria

[8] https://it.wikipedia.org/wiki/Batterie_redox_al_vanadio

[9] Paj.mester, Diagram of a Vandium Flow Battery, creato 13 gennaio 2007, Public Domain

[10] http://www.energoclub.org/page/na-s-batterie-zolfo-sodio

[11] https://it.wikipedia.org/wiki/Litio

[12] https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery

[13] Ableiter C., Lithium-Ionen-Accumulator.jpg, creato 1 gennaio 2008, licenza: CC BY-SA 4.0

[14] https://www.bicielettriche.bikeitalia.it/info-bici-elettriche/batterie-litio-zolfo-per-bici-elettriche#!prettyPhoto

[15] https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium%E2%80%93sulfur_battery

[16] Zeng J., Monteverde A. H. A., Amici J. G. N., Francia C., Specchia S., Bodoardo S., 2017, Cycling performance of rechargeable Li-O_2 batteries with different graphitized carbons at the cathode, *Book of Abstracts*, http://hdl.handle.net/11583/2676281

[17] https://www.comsol.it/model/1d-isothermal-lithium-air-battery-20023

[18] https://www.comsol.it/model/download/530241/models.bfc.li_air_battery_1d.pdf

[19] https://www.comsol.it/model/download/530251/li_air_battery_1d_parameters.txt

[20] https://www.comsol.it/model/download/530261/li_air_battery_1d_variables.txt

[21] Sahapatsombut U., Cheng H., Scott K., 2014, Modelling of operation of a lithium-air battery with ambient air and oxygen selective membrane, *Journal of Power Sources*, **249**, 418-430. [DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.128]

[22] Yoo K., Banerjee S., Kim J., Dutta P., 2017, A Review of Lithium-Air Battery Modeling Studies, *Energies*, 10(11):1748 [DOI: 10.3390/en10111748], licenza CC BY 4.0

[23] https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfoxide

[24] https://en.wikipedia.org/wiki/Trigonal_pyramidal_molecular_geometry

[25] NEUROtiker, Structure od Dimethyl sulfoxide, Dimethylsulfoxid.svg, creato 19 gennaio 2008, Public Domain

[26] Benjah-bmm27, Stereo structural formula of dimethyl sulfoxide with an explicit electron pair and assorted dimensions, DMSO-3D-balls.png, creato 19 aprile 2007, Public Domain

[27] https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_perchlorate

[28] Edgar181, Lithium perchlorate, Lithiumperchlorate.png, creato 10 dicembre 2007, Public Domain

[29] Speedpera, The orthorhombic unit cell of lithium perchlorate under standard conditions, Lithiumperchlorat.png, creato 8 settembre 2018, licenza CC BY-4.0, [DOI: 10.1002/zaac.200300114]

[30] https://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethylene_glycol_dimethyl_ether

[31] https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/02659?lang=it&region=IT

[32] https://el-cell.com/wp-content/uploads/downloads/manuals/Manual_ECC-Air_Release_1.91.pdf

[33] https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/SGL-GDL_24-25.pdf

[34] Gittleson F. S., Jones R. E., Ward D. K., Foster E. M., 2017, Supplementary Information for: Oxygen Solubility and Transport in Li-Air Battery Electrolytes: Establishing Criteria and Strategies for Electrolyte Design, *The Royal Society of Chemistry*

[35] https://www.jlab.org/conferences/tfsrf/Thursday/Th2_1-EIS%20intro%20Reece.pdf

[36] https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

[37] Ed (Edgar181), Chemical structure of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.svg, Public Domain

[38] https://www.solvay.com/en/products/brands/litfsi

[39]https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=dmso&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=it&region=IT&focus=product

[40]https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=tegdme&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=it&region=IT&focus=product

[41]https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=liclo4&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=it&region=IT&focus=product

[42]https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=litfsi&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=it&region=IT&focus=product

[43] https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid

[44] http://en.solvionic.com/products/n-propyl-n-methylpyrrolidinium-bistrifluoromethanesulfonylimide-99.5

[45] http://en.solvionic.com/products/1-butyl-1-methylpyrrolidinium-bistrifluoromethanesulfonylimide-99.9

[46] Elia G. A., Hassoun J., Kwak W.-J., Sun Y.-K., Scrosati B., Mueller F., Bresser D., Passerini S., Oberhumer P., Tsiouvaras N., Reiter J., 2014, An Advanced Lithium-Air Battery Expoliting an Ionic Liquid-Based Electrolyte, *Nano Letters*, **14**, 6572-6577, [DOI: 10.1021/nl5031985]

[47] Ren X., Zhang S., S., Tran D. T., Read J., 2011, Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10118-10125, [DOI:10.1039/C0JM04170J]

[48] http://www.rinnovabili.it/innovazione/batterie-litio-aria/

7. Ringraziamenti

Innanzitutto vorrei ringraziare la mia Relatrice, Silvia Bodoardo e il Co-Relatore, Pietro Asinari, per la possibilità di aver potuto lavorare sia a livello teorico sia nel campo pratico delle batterie Litio-aria e capire vantaggi e svantaggi di questa tecnologia. Inoltre ringrazio anche i Co-Relatori, Carlotta Francia e Alidoost Mojtaba, per la disponibilità e la pazienza mostratami nel rispondere in maniera efficace ed esaustiva alle problematiche presentatesi durante lo svolgimento della tesi.

Ringrazio Roberto ed Emilio, miei compagni di università, con i quali ho trascorso splendide ore di lezione e di studio, ma anche di divertimento e di basket, soprattutto.

Ringrazio Riccardo, eterno amico dai tempi del liceo, con il quale ho condiviso i risultati positivi e non di questo lungo percorso di studio.

Ringrazio Daniele, Gaia, Luca D., Luca L., Marco, Matteo M., Matteo S., Maurizio e Simone, grazie ai quali ho passato degli splendidi fine settimana, riposandomi così dalle stanchezze della settimana.

Ringrazio i parenti tutti per la loro vicinanza in questo percorso di studi: in particolare, vorrei ringraziare Ugo e Tiziana, che, qui, a Torino sono sempre stati presenti e mi hanno aiutato ogni volta ne abbia avuto necessità.

Ringrazio Mario, mio padrino di Cresima, che mi ha sempre sostenuto nonostante le varie difficoltà incontrate negli studi.

Infine, il mio più profondo ringraziamento va ai miei genitori, che mi sono sempre stati accanto in ogni momento, che mi hanno sempre spronato a fare meglio, che mi hanno aiutato in ogni difficoltà e senza i quali tutto questo non sarebbe stato possibile.