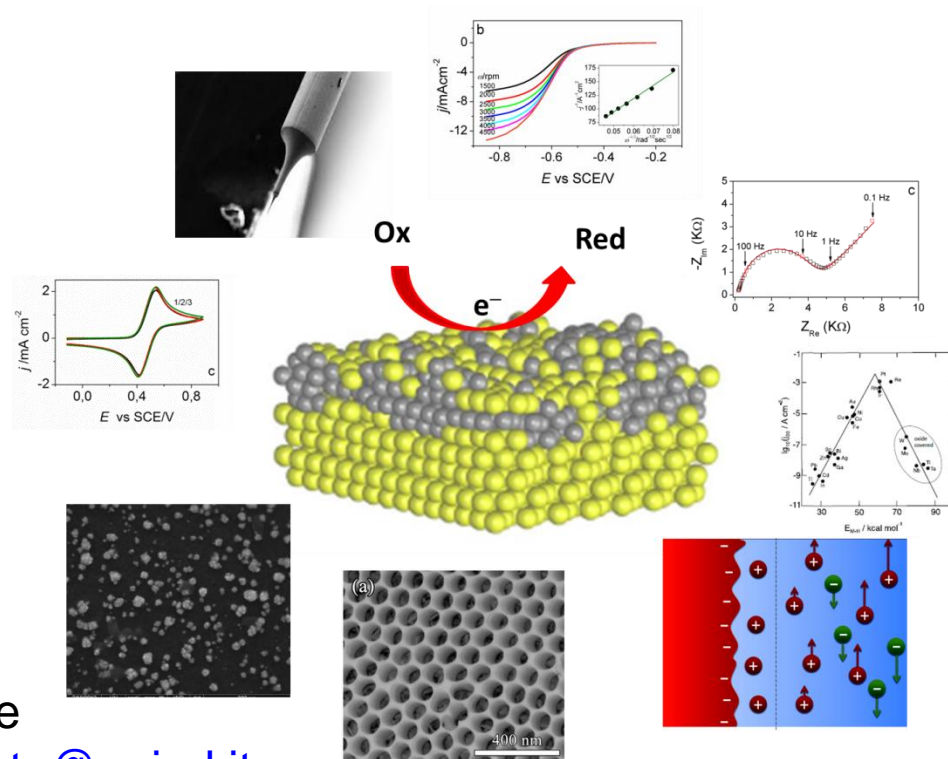


Corso di Elettrochimica

Accumulatori



Prof. Christian Durante

E-mail: christian.durante@unipd.it

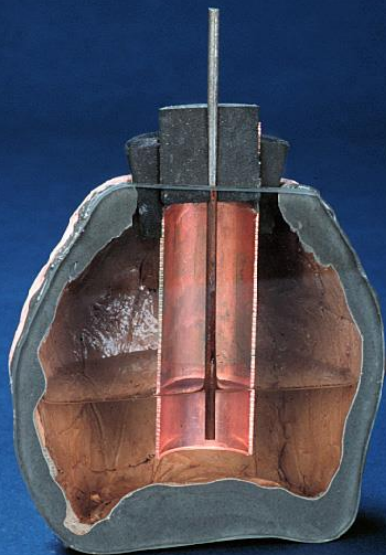
Dipartimento di Scienze Chimiche

Zona quadrilatero - ufficio 00 215 02 158

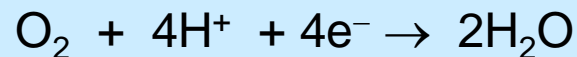
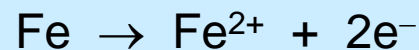
Tel. 049-8275112

La Pila prima di Volta (200 a.c.)

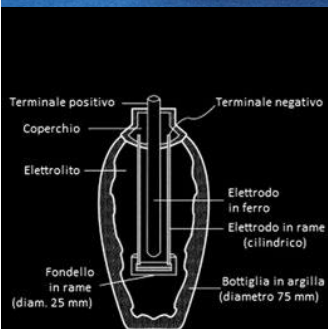
Alcuni reperti storici sembrano dimostrare che la pila fosse già stata scoperta molto tempo prima di A. Volta dai Parti, addirittura tra il 200 a.C e il 200 d.C.



- Anfora in argilla, lunga circa 15 cm, chiusa da un coperchio di bitume impermeabilizzante.
- cilindro di rame (lungo 9 cm largo 26 mm), bloccato dal bitume.
- All'interno del cilindro in rame, sempre tenuto fermo dal bitume, vi era una barra di ferro.



- un supporto di legno posto verticalmente su una base circolare;
- dischetti di argento e zinco;
- panno imbevuto di una soluzione acida formata da acqua e acido solforico;
- due fili di rame.



L'evoluzione della Pila

1799: viene realizzata la pila di Volta.

1812: Giuseppe Zamboni realizza la prima

1816: William Hyde Wollaston realizza la pila

1836: viene messa a punto la pila Daniell.

1838: viene realizzata la pila di Grove.

1841: viene realizzata la pila di Bunsen.

1859: viene realizzato da Gaston Planté il pila

1866: Georges Leclanché inventa e brevetta il progenitore della pila a secco

1886: Carl Gassner brevetta una pila a secco contenente pasta elettrolita

1893: viene inventata la pila Weston.

1914: la pila zinco-aria viene ideata da Charles Féry.

1942: viene ideata la batteria al mercurio da Samuel Ruben

1950: viene ideata una pila all'ossido di argento da Samuel Ruben.

1950: nel corso degli anni '50 viene ideata da Lewis Urry la batteria alcalina.

1976: prime batterie non ricaricabili al litio (Whittingham/Goodenough/Akira)

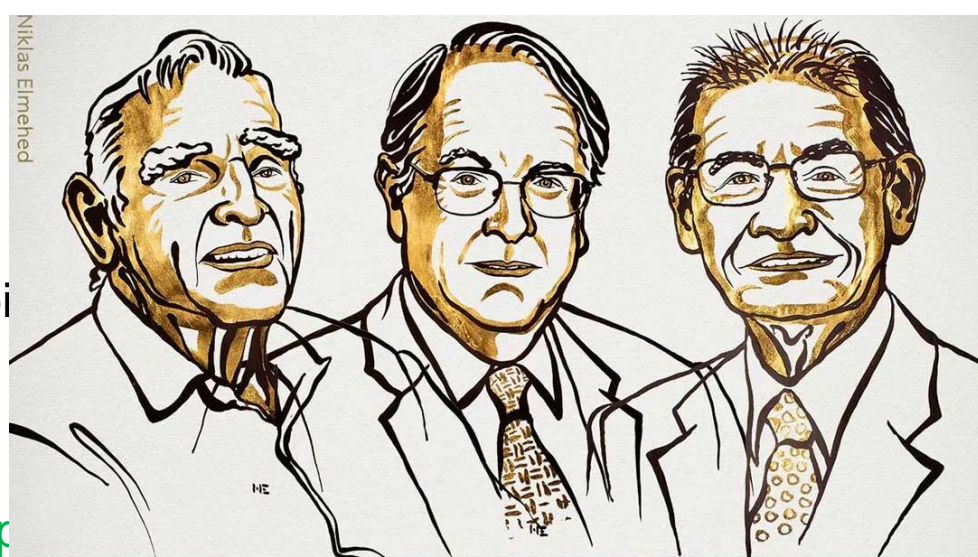
1987: viene realizzata la pila alluminio-aria.

1990: Nickel metallo idruro (NiMH)

1991: Litio ione

1992: Batteria alcalina ricaricabile

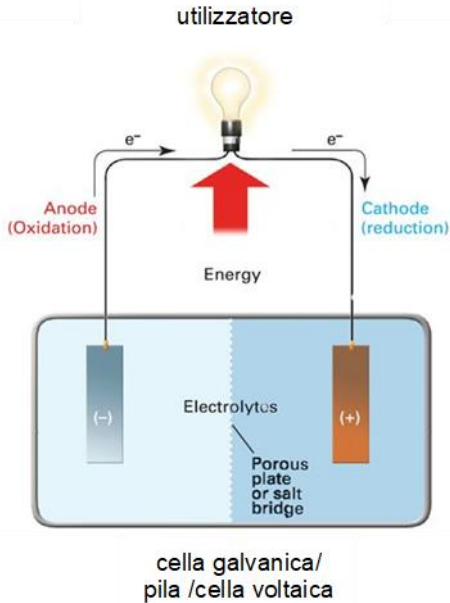
1999: Litio ione/polimero



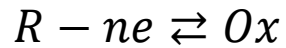
Niklas Elmehed

Celle Galvaniche

➤ **cella elettrochimica** è costituita da almeno tre interfacce



➤ Ad ogni elettrodo si hanno le seguenti relazioni termodinamiche dove i potenziali elettrodi sono tutti relativi alla convenzione elettrochimica per l'elettrodo standard ad idrogeno



$$\Delta_r G_a = -nFE_a$$

$$\Delta_r G_c = -nFE_c$$

$$E_a = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_R}$$

$$E_c = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_R}$$

$$fem = \Delta E_{rev} = E_c - E_a$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G_c - \Delta_r G_a = -nFfem$$

Celle Galvaniche

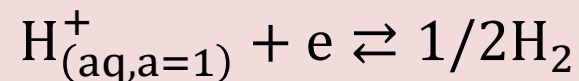
In condizioni standard

$$fem^\ominus = \Delta E^\ominus = E_c^\ominus - E_a^\ominus$$

$$\Delta_r G_a^\ominus = -nF E_a^\ominus$$

$$\Delta_r G_c^\ominus = -nF E_c^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G_c^\ominus - \Delta_r G_a^\ominus = -nF fem^\ominus = -nF \Delta E^\ominus$$



$$\Delta_r G^\ominus = 0$$

$$\Delta_r S^\ominus = 0$$

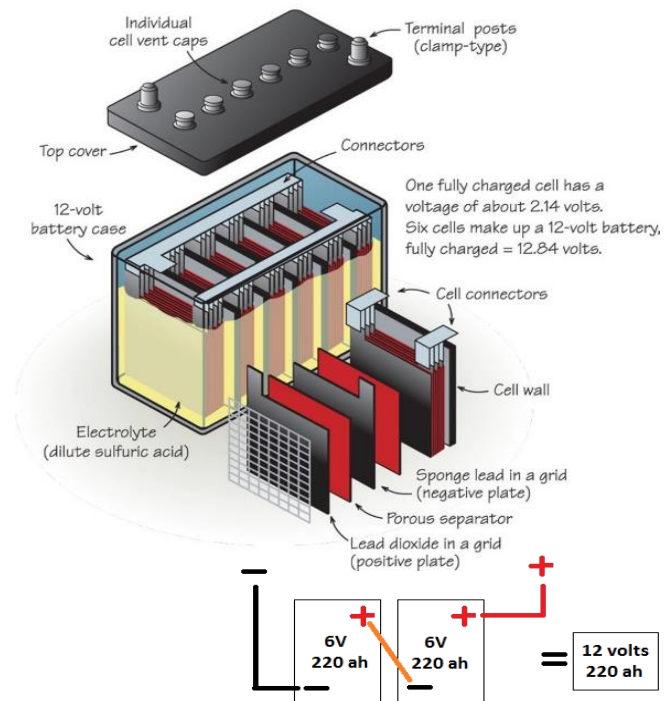
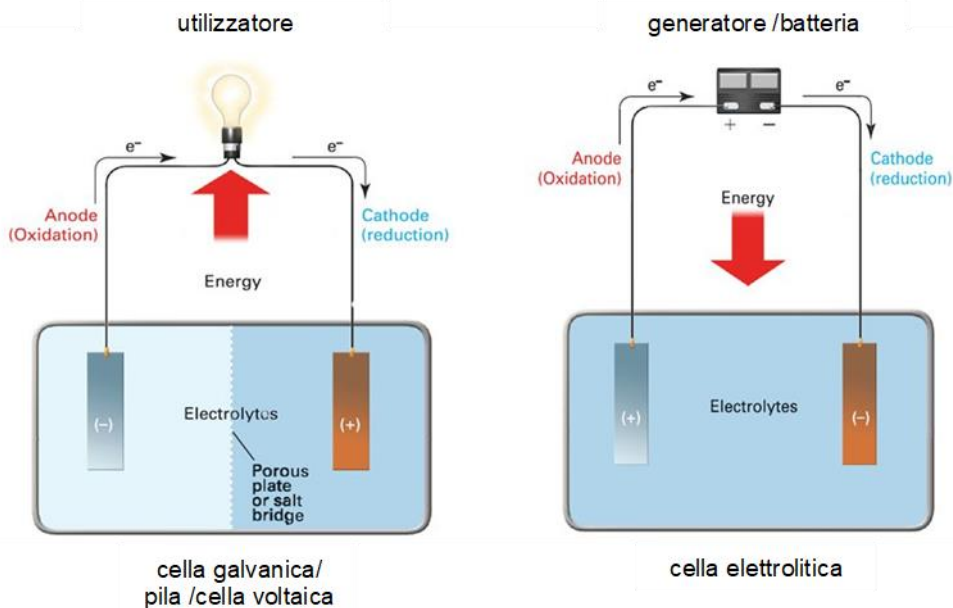
Ad ogni temperatura

Si deve tenere presente che:

- non è possibile determinare sperimentalmente singolo potenziale elettrodico;
- si utilizzano solamente differenze tra potenziali elettrodici.

Celle elettrochimiche

- **Cella galvanica (pile, fuel cells):** cella elettrochimica in grado di convertire energia chimica in energia elettrica
- **Cella elettrolitica (elettrolizzatori):** cella elettrochimica in grado di convertire energia elettrica in energia chimica
- celle cortocircuitate (**sistemi corrosivi**)



I dispositivi che sono in grado di operare entrambe le conversioni vengono chiamati **accumulatori** o **batterie** (batteria di celle)

Termodinamica di una Pila

il primo principio della termodinamica (condizioni di reversibilità)

$$dU = dq + dw = dq + dw_{vol} + dw_{el}$$

$$dq = TdS \quad dw_{vol} = -pdV \quad dw_{el} = -\Delta E_{rev} \cdot dQ_{el}$$

$$U = TdS - pdV - \Delta E_{rev} \cdot dQ_{el}$$

$$dU = dH - pdV$$

$$dH - TdS = -\Delta E_{rev} \cdot dQ_{el}$$

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = -\Delta E_{rev} \cdot dQ_{el}$$

$$dQ = nFd\xi$$

$$dG = -nF\Delta E_{rev}d\xi$$

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G$$

$$\Delta_r G = -nF\Delta E_{rev}$$

$$\Delta_r G = -nF\Delta E_{rev} = w_{el,rev}$$

Termodinamica di una Pila

$$fem = \Delta E_{rev} = E_{cat} - E_{an} = -\frac{\Delta_r G}{nF} \quad E_{cat} = E_+ \quad E_{an} = E_- \quad \Delta_r G < 0$$

- ❖ Nei sistemi ideali il processo avviene **in modo reversibile**.
- ❖ $\Delta_r G = w_{el}$ per un processo reversibile sia di carica che di scarica dove
 - ❑ ($w_{el} < 0$) per un processo di **scarica** (pila, fuel cell)
 - ❑ ($w_{el} > 0$) per un processo di **carica** (accumulatore, elettrolisi, etc.)
- ❖ Nei sistemi reali il processo avviene **in modo irreversibile**.

$|w_{el}| < |\Delta_r G|$ per un processo di **scarica** non reversibile

$\Delta_r G$ definito per un processo a T e p costanti è pari a **lavoro massimo utile**

A parità di carica elettrica passata, quindi $|\Delta_r G|$ nella scarica non reversibile fornisce meno lavoro di quella reversibile (parte dell'energia chimica viene dissipata sotto forma di calore.).

$w_{el} > \Delta_r G$ ($w_{el} > 0$) per un processo di **carica** non reversibile

$\Delta_r G$ definito per un processo a T e p costanti è pari a **minimo lavoro utile**

A parità di carica elettrica passata, quindi $|\Delta_r G|$ nella ricarica non reversibile richiede più lavoro di quella reversibile.

Termodinamica di una Pila

Rispetto al caso reversibile, per i processi condotti in modo non reversibile si ha:

$$q_{irr} = q_{tot} - q_{rev}$$

Calore in più ceduto all'ambiente oppure assorbito in meno dall'ambiente i fase di carica e scarica

- Il lavoro reversibile perso in fase di scarica viene in ogni caso trasferito come calore all'ambiente circostante, è dovuto a **fenomeni dissipativi** tra cui:
- resistenza elettrica delle varie parti del sistema (η_{Ω});
 - lentezza trasferimento elettronico (η_{ct}), trasporto di materia (η_{TM})

$$q_{tot} = q_{rev} + w_{el,rev} = q + w_{el} = \Delta_r H$$

Dove $\Delta_r H$ per processo reversibile e non reversibile è lo stesso

Quando $w_{el} = 0$, il $\Delta_r H$ rappresenta calore sviluppato dalla reazione se condotta chimicamente

Termodinamica di una Pila

$$\Delta_r H = q_{rev} + w_{el,rev}$$

$$w_{el,rev} = \Delta_r G \quad q_{rev} = T\Delta_r S$$

$$\Delta_r H = T\Delta_r S + \Delta_r G$$

Da cui si deriva che $\Delta_r S$ e $\Delta_r H$ sono grandezze accessibili

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S = -nF \left(\frac{\partial \Delta E_{rev}}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H = -nF \left[\Delta E_{rev} - T \left(\frac{\partial \Delta E_{rev}}{\partial T}\right)_p \right]$$

$$\Delta_r G^\ominus = -nF f e m^\ominus = -RT \ln K$$

$$q = q_{rev} + w_{el,rev} - w_{el}$$

$$T\Delta_r S$$

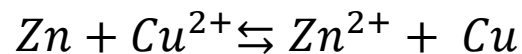
$$-nF \Delta E_{rev}$$

$$w_{el} = \int_i^f \Delta E dQ_{el}$$

$$q_{rev} + w_{el,rev} = q + w_{el}$$

Celle Galvaniche

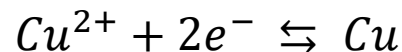
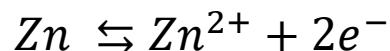
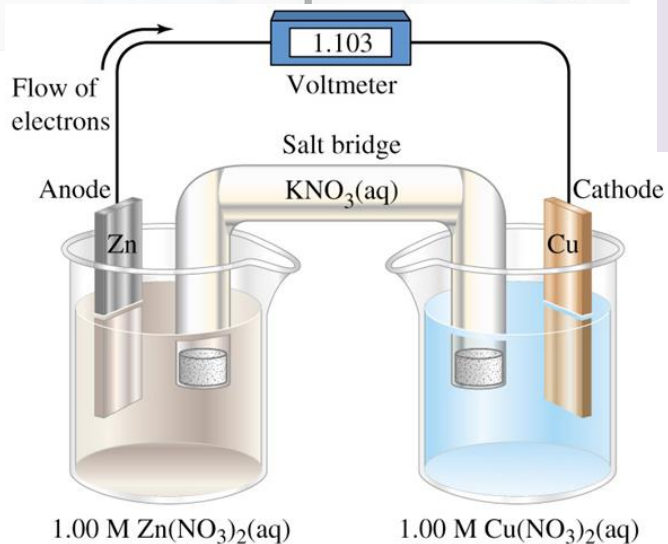
- La trasformazione di energia chimica in energia elettrica è legata alla disponibilità di una reazione ossido-riduttiva spontanea



Se il processo avviene per via chimica, si ha la trasformazione dell'energia chimica in calore:

$$\Delta_r H = Q$$

- Se la stessa reazione ossido-riduttiva viene condotta **per via elettrochimica**, in cui le due semireazioni avvengono fisicamente separate, ma collegate elettricamente (Pila Daniell)



In tali condizioni la componente del $\Delta_r H$ pari al $\Delta_r G$ è pari al **lavoro utile** cioè **lavoro elettrico**.

Celle Galvaniche

- In **condizioni di equilibrio** ($i = 0$) la differenza di potenziale elettrico tra i due metalli elettrodici viene definita **forza elettromotrice** (fem o ΔE_{rev})

$$fem = \Delta E_{rev} = E_{cat} - E_{an} = E_+ - E_- = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

il processo ossido-riduttivo decorre da sinistra a destra



- Per una **pila**
il **catodo** è il **polo positivo**, cioè l'elettrodo con potenziale maggiore,
l'**anodo** è il **polo negativo**, cioè l'elettrodo con potenziale minore.

- ❖ **Catodo:** elettrodo al quale avviene la riduzione (catodo è sempre sinonimo di processo di riduzione),
- ❖ **Anodo** elettrodo al quale avviene l'ossidazione (anodo è sempre sinonimo di ossidazione).

- In un **elettrolizzatore** (accumulatore in fase di carica)
il **catodo** è il **polo negativo**,
l'**anodo** è il **polo positivo**

Celle Galvaniche

- In una pila si scrive a destra il catodo e a sinistra l'anodo e va schematizzata nel modo seguente



- Per la pila Daniell



$$\Delta_r G_c = -nFE_+ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}] \quad \Delta_r G_a = -nFE_- = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}]$$

L'equazione di Nernst che esprime la reazione globale sarà:

$$fem = \Delta E_{rev} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

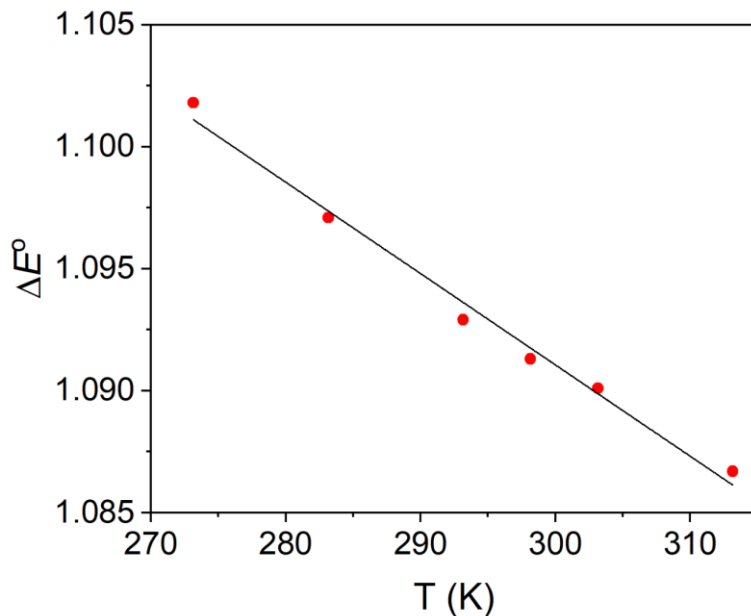
Nel caso in cui $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1 M$ il tutto si riduce:

$$\Delta E_{rev} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0.3419 - (-0.7618) = 1.1037 V$$

Celle Galvaniche

$$\Delta E_{rev} = -\frac{\Delta_r G}{nF} \quad \Delta_r G = -2 \cdot 96485 \cdot 1.1037 = -213 \text{ kJ/mol}$$

➤ La cella elettrochimica consente quindi di ottenere **informazioni termodinamiche** sul processo di cella, purché la *fem* sia effettivamente uguale alla differenza dei due potenziali elettrodi, cioè il potenziale interliquido E_L sia nullo.



$$y = -(3.743 \cdot 10^{-4})x + 1.20$$

$$\Delta_r S = -3.743 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 96485$$

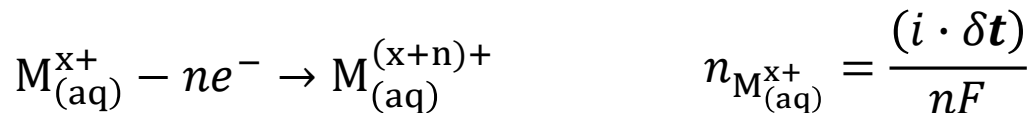
$$\Delta_r S = -72.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta_r H = -2.13 \cdot 10^{-5} - (-72.3 \cdot 298.15)$$

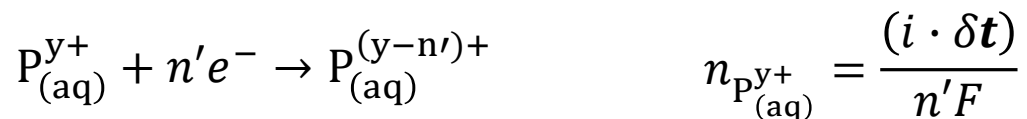
$$\Delta_r H = -194.5 \text{ kJ/mol}$$

Celle Galvaniche: Pile

il massimo di energia disponibile è determinato dalla quantità di reagenti chimici immagazzinata all'interno del dispositivo stesso.



$$n_{M_{(aq)}^{x+}} = \frac{1}{nF} \int_0^t i dt \quad Q_{teo} = \int_0^t i dt = nF n_{M_{(aq)}^{x+}}$$



la capacità massima di una cella che contiene n_M moli di $M_{(aq)}^{x+}$ e n_P moli di $P_{(aq)}^{y+}$ è la minore delle due quantità $nFn_{M_{(aq)}^{x+}}$ e $n'Fn_{P_{(aq)}^{y+}}$

$nFn_{M_{(aq)}^{x+}} = n'Fn_{P_{(aq)}^{y+}}$ cella esattamente bilanciata

$nFn_{M_{(aq)}^{x+}} > n'Fn_{P_{(aq)}^{y+}}$ la cella è limitata positivamente ovvero limitata dal catodo

$nFn_{M_{(aq)}^{x+}} < n'Fn_{P_{(aq)}^{y+}}$ la cella è limitata negativamente ovvero limitata dall'anodo

Celle Galvaniche: sovratensione di cella

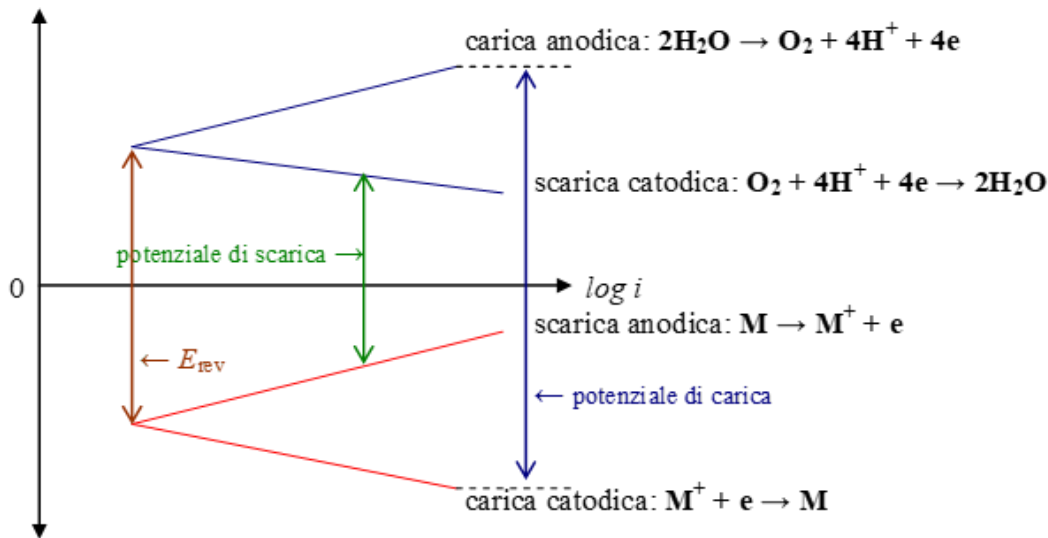
$$\eta_{a,tot} = E_a - E_{a,rev} = \Delta\phi_a - \Delta\phi_{a,rev}$$

$$\eta_{c,tot} = E_c - E_{c,rev} = \Delta\phi_c - \Delta\phi_{c,rev}$$

$$\Delta E - \Delta E_{rev} = \eta_{a,tot} - \eta_{c,tot} = \eta_{tot}$$

in un sistema elettrochimico in condizioni operative ($i \neq 0$), sia di scarica (erogazione di energia elettrica) che di carica (accumulo di energia chimica), la **differenza di potenziale** (ddp) V sarà

$$V(I) = \Delta E_{rev} \pm RI \pm \sum |\eta(I)|$$



I termini in η dell'equazione rappresentano perdite irreversibili di energia (sotto forma di calore), che abbassano il rendimento dei processi sia di scarica che di carica

Celle Galvaniche

- **sorgenti energetiche primarie** (pile) quelle che una volta utilizzate non possono essere più ricaricate,
- **sorgenti energetiche secondarie** (accumulatori) quelle che possono essere ricaricate.

Le pile sono dei dispositivi ad accumulo energetico; il massimo di energia disponibile è determinato dalla **quantità di reagenti chimici disponibile (sistema chiuso)**.

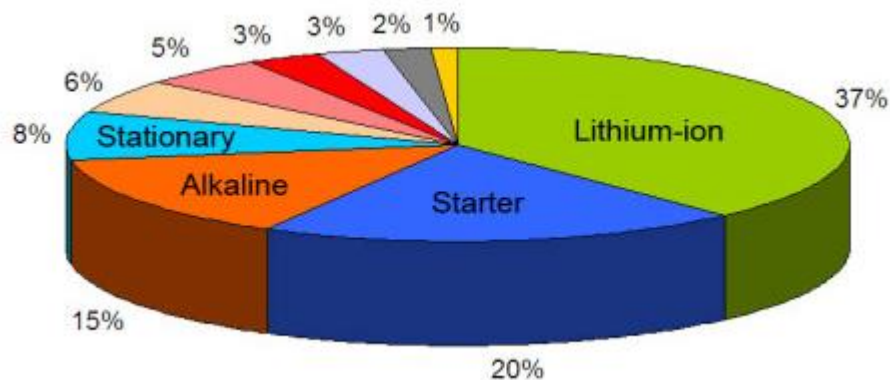
- Esse cessano di fornire energia elettrica una volta che hanno completamente consumato i reagenti chimici (processo di scarica).
- **Gli accumulatori** possono ripristinare i reagenti chimici che sono stati consumati, fornendo energia elettrica dall'esterno, cioè convertendo energia elettrica in energia chimica attraverso il processo di carica.
- Il terzo tipo di celle sono le **celle cortocircuitate** dove due elettrodi sono due porzioni della stessa superficie metallica, presentano una qualche differenza chimico fisica (di composizione chimica se si tratta di una lega; di morfologia cristallografica se si tratta di un metallo puro)

Celle Galvaniche: Reazioni di cella delle principali celle secondarie

		Reazione di cella	Wh/kg max
⊕	⊖	← carica scarica →	
Soluzione acquosa acida			
PbO ₂	Pb	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	166
Soluzione acquosa alcalina			
NiOOH	Fe	$2\text{NiOOH} + \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_2$	267
NiOOH	Cd	$2\text{NiOOH} + \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$	217
NiOOH	Zn	$2\text{NiOOH} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{ZnO}$	341
NiOOH	H ₂	$2\text{NiOOH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ni(OH)}_2$	387
MnO ₂	Zn	$2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnOOH} + \text{ZnO}$	317
O ₂	Al	$4\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{Al(OH)}_3$	2815
O ₂	Fe	$2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe(OH)}_2$	764
O ₂	Zn	$2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Zn(OH)}_2$	888
Sale fuso			
S	Na	$2\text{Na} + 3\text{S} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_3$	760
NiCl ₂	Na	$2\text{Na} + \text{NiCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{Ni}$	790
FeS ₂	LiAl	$4\text{LiAl} + \text{FeS}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}_2\text{S} + 4\text{Al} + \text{Fe}$	650
Litio ione			
LiCoO ₂	Li-C	$\text{Li}_{(y+x)}\text{C}_6 + \text{Li}_{(1-(y+x))}\text{CoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_y\text{C}_6 + \text{Li}_{(1-y)}\text{CoO}_2$	320
A flusso			
Br ₂	Zn	$\text{Zn} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{ZnBr}_2$	436
Cl ₂	Zn	$\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2$	833

Celle Galvaniche: Reazioni di cella delle principali celle secondarie

- Nel 2009 il mercato delle batterie ha raggiunto un giro d'affari nel mondo di \$47.5 billion, dove le celle primarie coprono il 23.6% mentre il rimanente 76.4% è coperto da celle di tipo secondario il cui mercato è in continua crescita.



- 37% Lithium-ion
- 20% Lead acid, starter battery
- 15% Alkaline, primary
- 8% Lead acid, stationary
- 6% Zinc-carbon, primary
- 5% Lead acid, deep-cycle
- 3% Nickel-metal-hydride
- 3% Lithium, primary
- 2% Nickel-cadmium
- 1% Other

Celle Galvaniche: **parametri funzionali**

- **Capacità:** definisce l'energia stoccabile nell'accumulatore, cioè la quantità di carica elettrica immagazzinata. Questa viene espressa in [Ah] (ampere-ora)
- **Capacità Nominale** [Ah] come la capacità relativa ad un intervallo di tempo di scarica fissato (C_x ove x indica il tempo in ore)

$$C_t = \int_0^t I(t) dt \quad [\text{Ah}]$$

- **Capacità Specifica** [Ah/kg]. il rapporto tra carica totale dell'accumulatore per unità di massa

$$C_{teo} = \frac{xF}{M} = \frac{C/s \cdot mol}{g/mol} = \frac{Ah/mol}{g/mol} = Ah/g$$

- **Energia specifica** (Wh/kg): è l'energia che può essere erogata per unità di massa.

$$E_t = \int_0^t I(t)E(t) dt \quad [\text{Wh}]$$

- **Densità di energia** (Wh/dm³): è la densità di energia che può essere erogata per unità di volume,

Celle Galvaniche: **parametri funzionali**

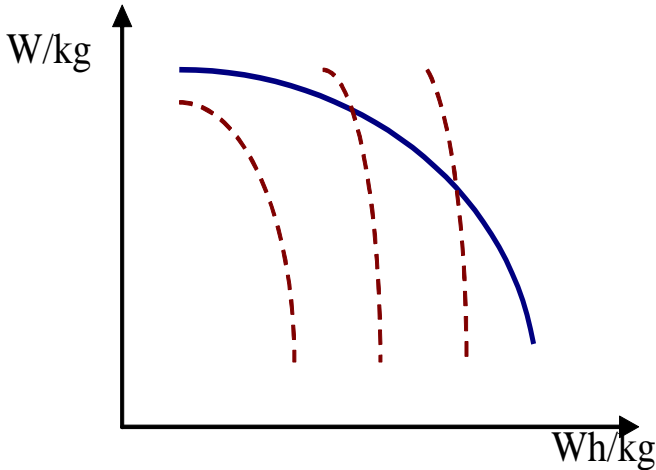
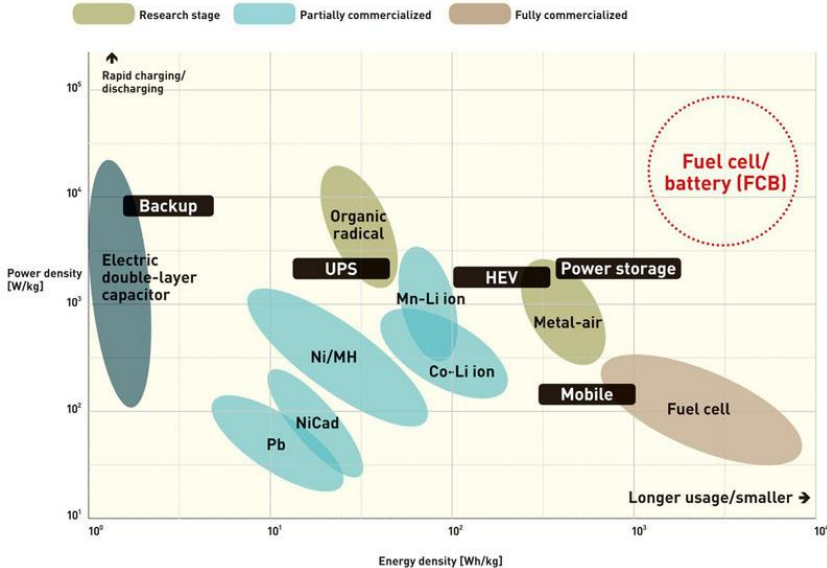
➤ **potenza specifica** (W/kg): è la potenza che può essere erogata per unità di massa, dove la potenza erogabile dall'accumulatore è data da:

$$P_{\text{erogabile}} = V_m I \quad [\text{W}]$$

con V_m = Tensione media in scarica

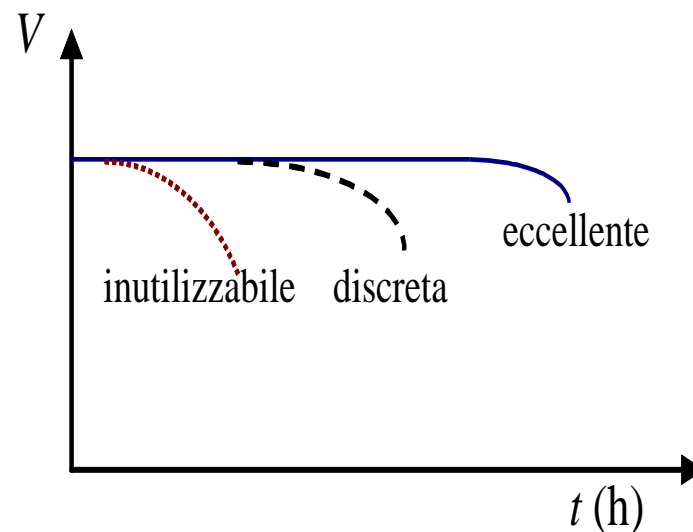
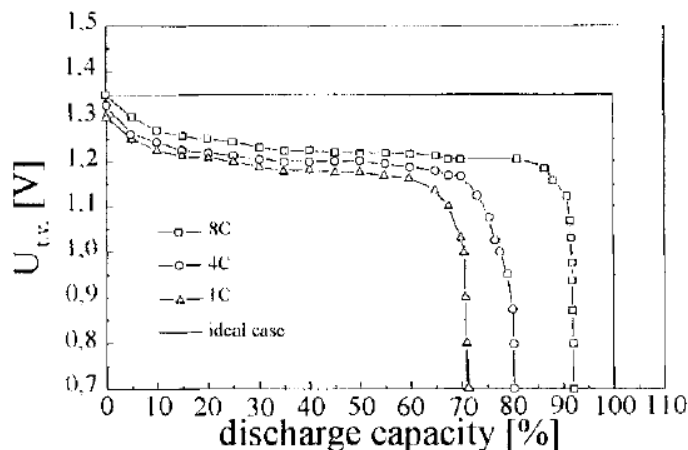
➤ **densità di potenza** [W/m³] indica la potenza che può essere erogata per unità di volume.

➤ Tra **potenza specifica** ed **energia specifica** esiste una relazione di proporzionalità inversa, descritta dal cosiddetto **plot di Ragone**



Celle Galvaniche: parametri funzionali

- **Autoscarica** viene indicato anche come il tasso di capacità persa per unità di tempo, solitamente mesi o anni
- **corrente residua** di perdita è quella che circola nella batteria in condizioni di circuito aperto
- La **caratteristica di scarica** è un'altra importante caratteristica della cella
- In un generatore ideale la tensione dovrebbe restare costante finché non si esaurisce la parte utilizzabile dei materiali reagenti, quindi dovrebbe cadere rapidamente a zero.



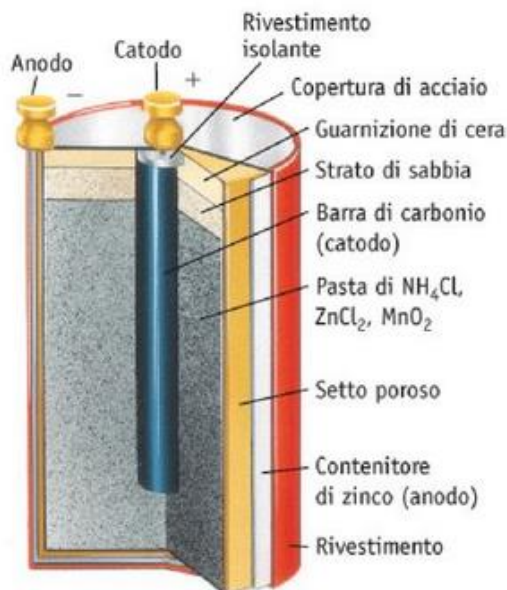
Celle Galvaniche: **parametri funzionali**

- **Effetto memoria** negli accumulatori, sostituzione del valore di capacità con quello relativo alla scarica parziale.
- **Vita utile** (cicli di scarica-carica) negli accumulatori, numero di cicli di scarica-carica prima che la sua capacità effettiva sia ridotta dell'80% rispetto alla sua capacità nominale.

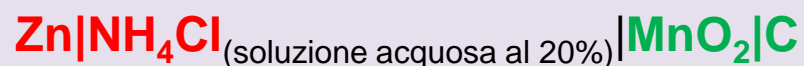
Accumulatore	Cicli	Wh/kg
Piombo-acido	500-1000	35-40
Ni-Cd	700-1200	45-55
Zn-MnO₂	25	8-64
Zn-aria	600	100-200
Ni-metallo idruro	700-1200	70-80
Li ione	400-1200	100-200
Al-aria	?	200-300

Dispositivi con elettrolita liquido: **Pila Leclanché**

- Inventata nel 1866 da Leclanché, è una pila a secco con elettrolita immobilizzato



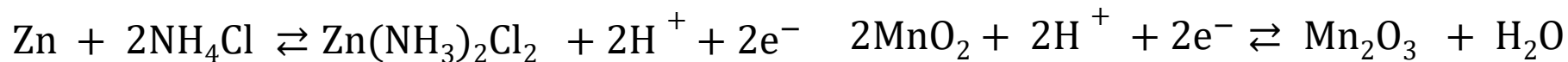
È costituita da un **contenitore di zinco**, che è anche l'anodo, nel quale vi è una soluzione acquosa al **20% di NH_4Cl** (immobilizzata con sostanze gelatinose, come ZnCl_2 o altre paste) e una **barretta di carbone** (grafite) introdotta in un impasto di **MnO_2** , miscelato a grafite per diminuirne la resistenza elettrica, NH_4Cl e H_2O .



- Esistono almeno tre versioni di pila Leclanché: NH_4Cl acquoso, $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$, alcalina

All'anodo (polo negativo)

al catodo (polo positivo)

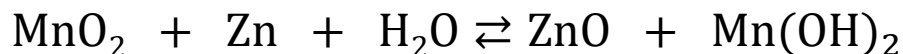
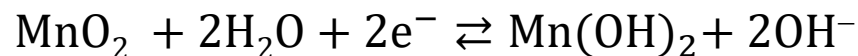


la reazione globale di cella (fem a 25 °C è di 1.5 V):



Dispositivi con elettrolita liquido: **Pila Leclanché**

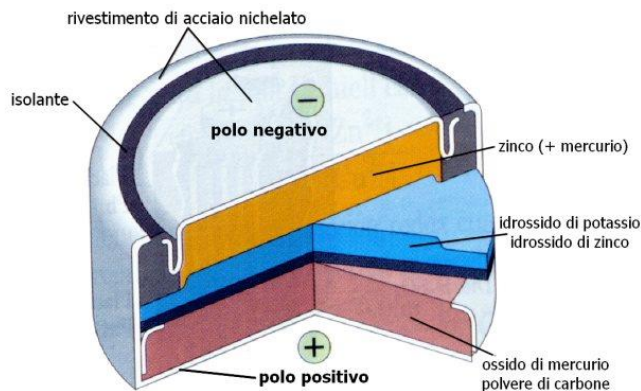
- l'accumulo di NH_3 al catodo comporta la riduzione del carbonio al catodo riducendo la fem originale della pila.
- Per evitare l'accumulo di NH_3 , si sostituisce NH_4Cl con KOH per le alcaline



- 50-100% densità energia in più
- Bassa autoscarica (10 anni shelf life)
- lunga durata a bassa intensità di corrente (< 400mA),

Oggi questa pila è disponibile anche ricaricabile con una buona efficienza, in un primo tempo limitando il processo alla riduzione monoelettronica di MnO_2 (limitando la quantità di Zn disponibile). Successivamente si è arrivati ad una pila ricaricabile con processo bieletronico.

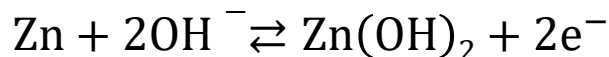
Pila a bottone Mallory



La fem a 25 °C è di 1,35 V

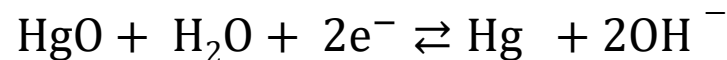
- catodo HgO (o una miscela di HgO + MnO₂, e grafite)
- l'anodo è Zn
- separatore dall'elettrolita con una membrana permeabile (anche carta).
- elettrolita è un gel di KOH o NaOH

All'anodo (polo negativo)



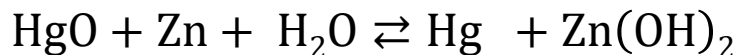
$$E_-^\ominus = -1.249$$

al catodo (polo positivo)



$$E_+^\ominus = 0.0977$$

la reazione globale di cella (fem a 25 °C è di 1.35 V):



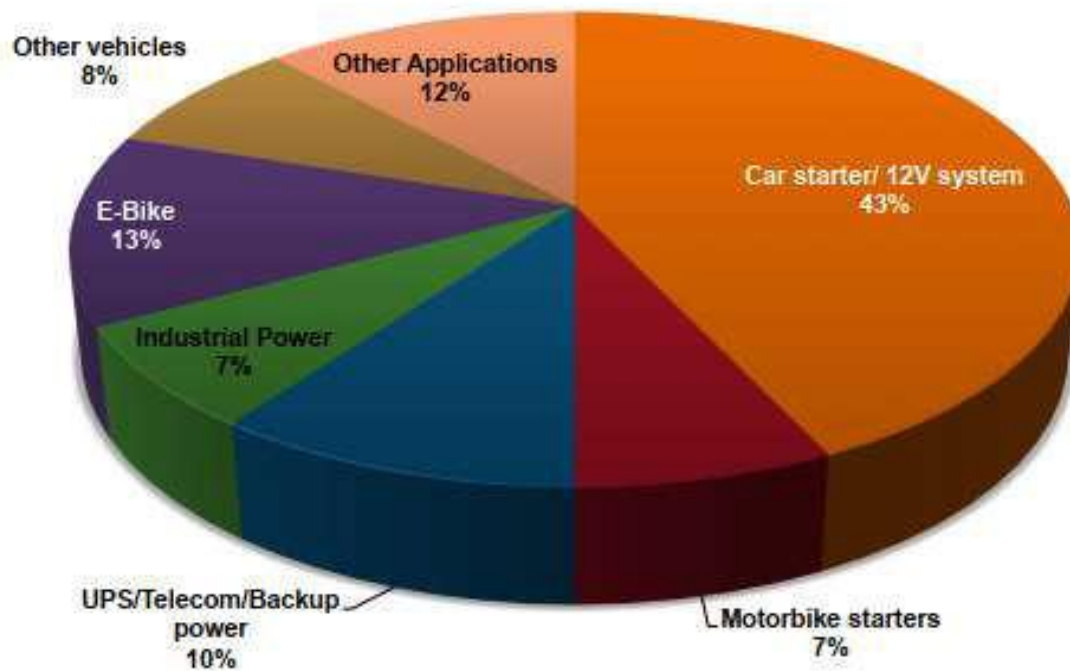
$$fem^\ominus = \Delta E_{rev}^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus = 1.35 \text{ V}$$

Accumulatori al piombo-acido (LAB)

Circa la metà del mercato delle batterie al piombo acido è rappresentato da applicazioni per auto e moto

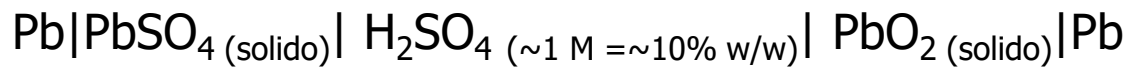
- Le LAB sono utilizzate in tutti i tipi di motori grazie alle uniche prestazioni in avviamento anche a bassa temperatura

2017 Worldwide Lead-acid Batteries Shipment by Application (Million USD)



Accumulatori al piombo-acido (LAB)

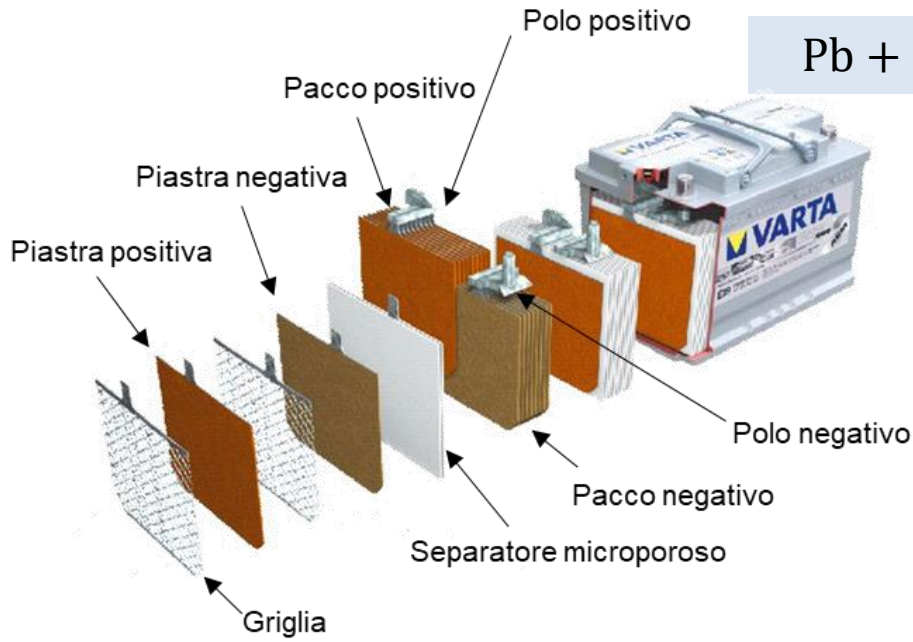
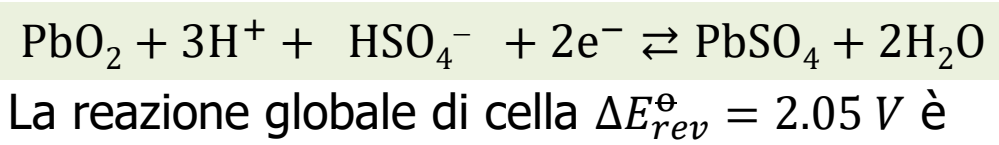
➤ (Planté, 1839) primo esempio di celle secondarie. Hanno le migliori prestazioni come starter, cioè quando serve un **breve impulso di elevata potenza**.



Scarica all'anodo ($E_-^\ominus = -0.3588 \text{ V}$):

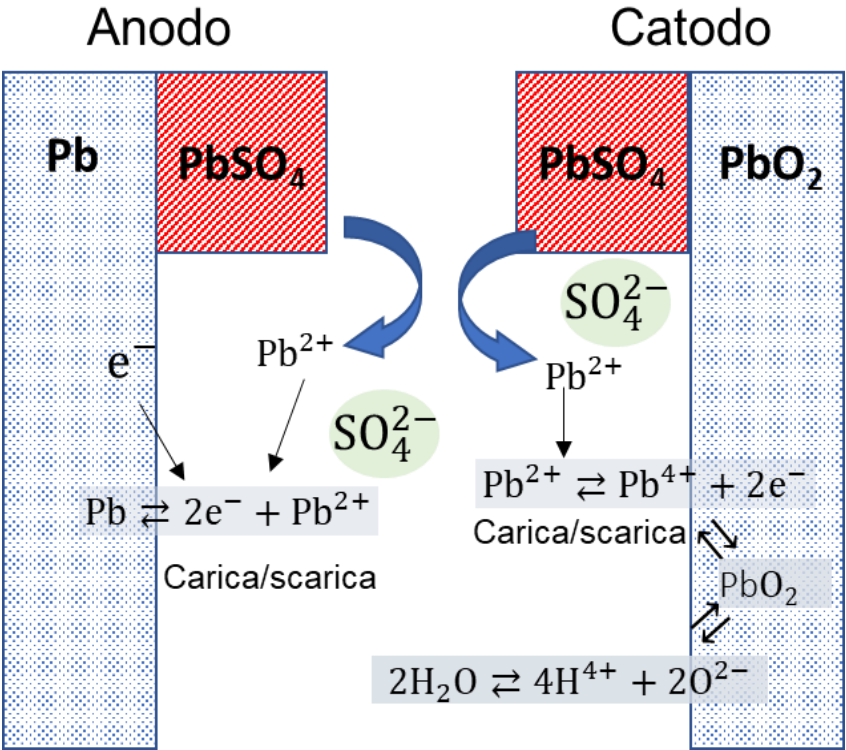


Scarica al catodo ($E_+^\ominus = 1.6913 \text{ V}$):



Accumulatori al piombo-acido (LAB)

La cella elettrochimica è costituita da due **elettrodi di seconda specie**: il catodo Pb/PbO₂ (reversibile agli ioni H⁺), e l'anodo a Pb/PbSO₄, cioè Pb ricoperto da PbSO₄ (reversibile agli ioni SO₄²⁻).



$$E_- = E_c^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{HSO_4^-}}$$

$$E_+ = E_c^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^3 a_{HSO_4^-}}{a_{H_2O}^2}$$

➤ **Nota bene:** quando la scarica è completa i due elettrodi tendono a diventare identici e di conseguenza la tensione ovviamente tende a zero



Accumulatori al piombo-acido (LAB)

- Durante la ricarica le reazioni elettrodiche precedentemente riportate procedono da destra a sinistra e si ripristinano i due elettrodi originali.

La fem di cella può essere calcolata dall'equazione di Nernst per la reazione globale



$$\Delta E_{\text{rev}} = \Delta E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2 (a_{\text{HSO}_4^-})^2}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} = \Delta E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

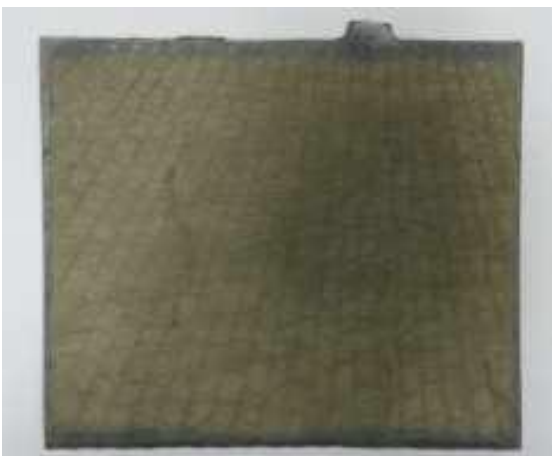
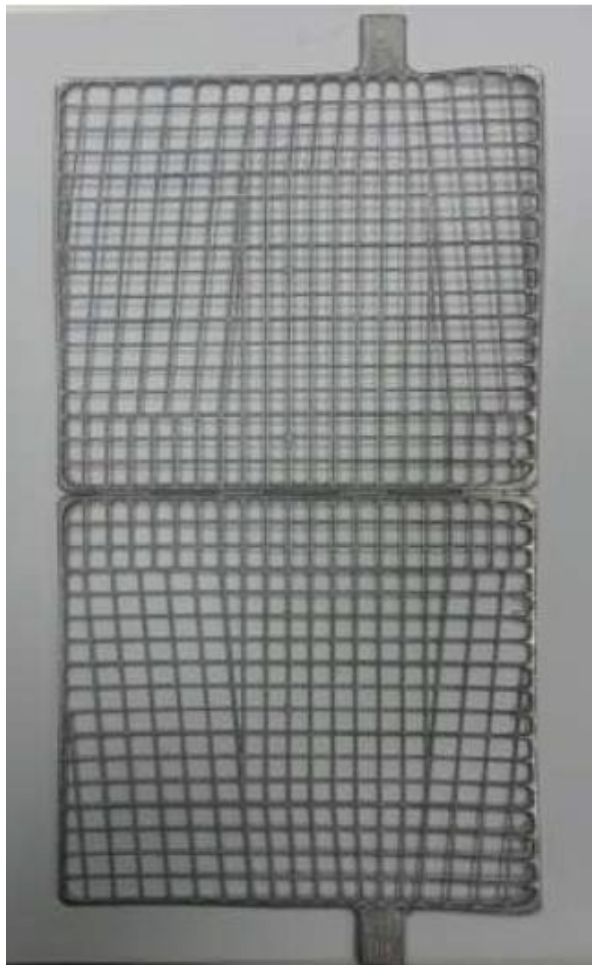
$$E_{\text{rev}} \text{ (V)} = 2.05 + 0.0592 \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\ominus = 1.6913 \text{ V}$$

$$E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\ominus = -0.3588 \text{ V}$$

- La cella eroga una tensione di circa 2 V, e durante la scarica la *ddp* diminuisce in quanto **l'attività dell'acqua aumenta**, poiché viene prodotta a scapito di H_2SO_4 che viene consumato

Le piastre sono inizialmente costituite da una miscela di PbO e PbSO_4 (piastra verde o non formata). Questo viene convertito in PbO_2 nella piastra positiva e Pb poroso nella piastra negativa quando la batteria viene inizialmente caricata (piastra formata). l'elettrodo negativo contiene anche piccole quantità di additivi per garantire una buona scarica della batteria prestazioni a basse temperature per migliorare l'avviamento.



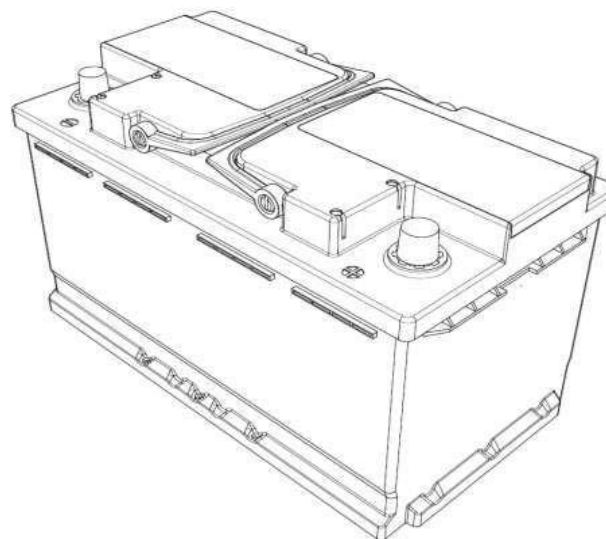
Accumulatori al piombo-acido (LAB)

Separatore in polietilene



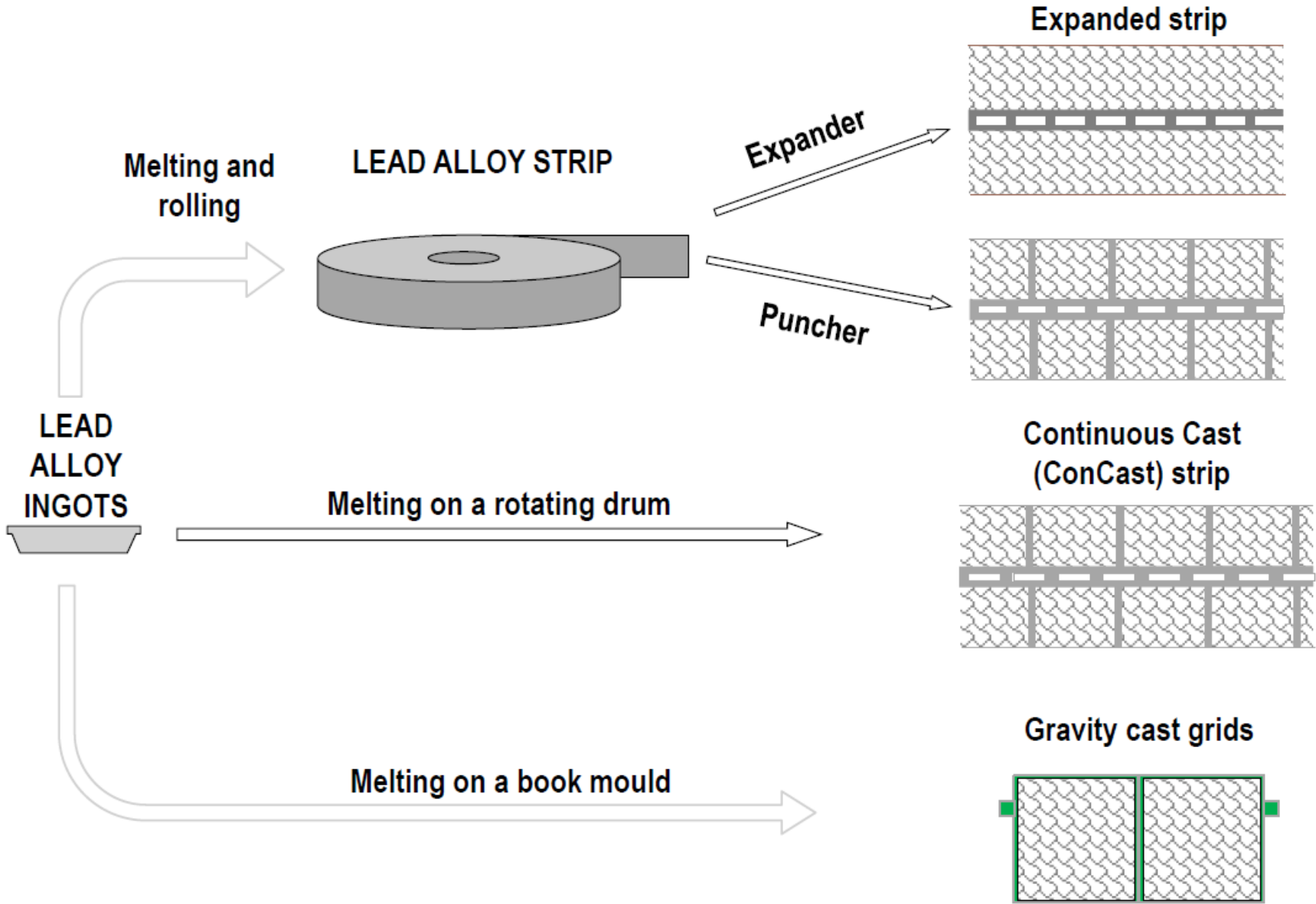
Box in polipropilene,

- non infragisce a basse T,
- non attaccabile da acidi o solventi

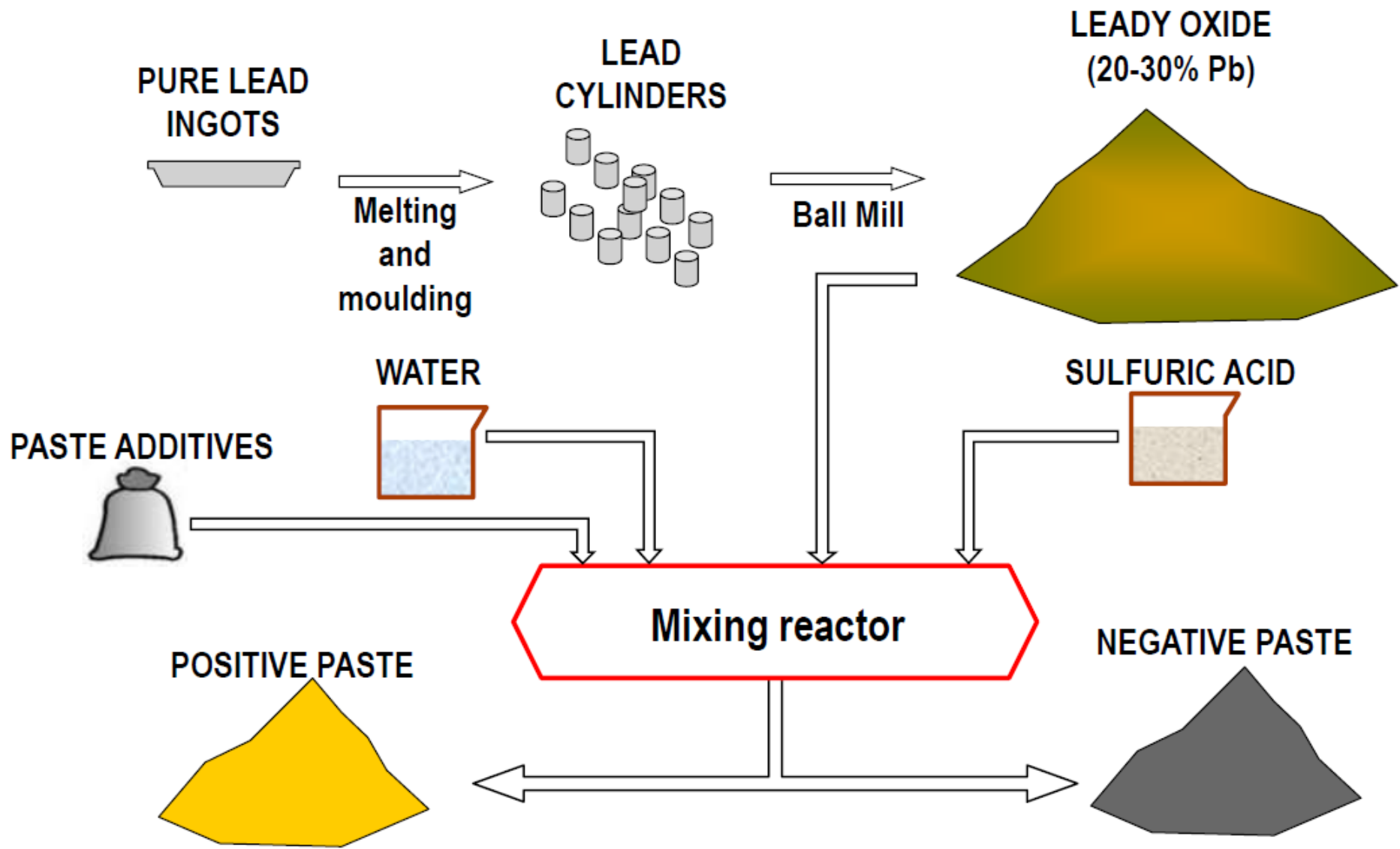


- Il separatore è un isolante posizionato tra le piastre positive e negative per prevenire il cortocircuito.
- Il separatore deve essere **microporoso** con fori molto piccoli per consentire agli ioni di scorrere attraverso il separatore da una piastra all'altra.
- Deve essere in grado di resistere alle **alte temperature** e condizioni fortemente **ossidanti acide** che si verificano in una batteria.

Accumulatori al piombo-acido (LAB)



Accumulatori al piombo-acido (LAB)

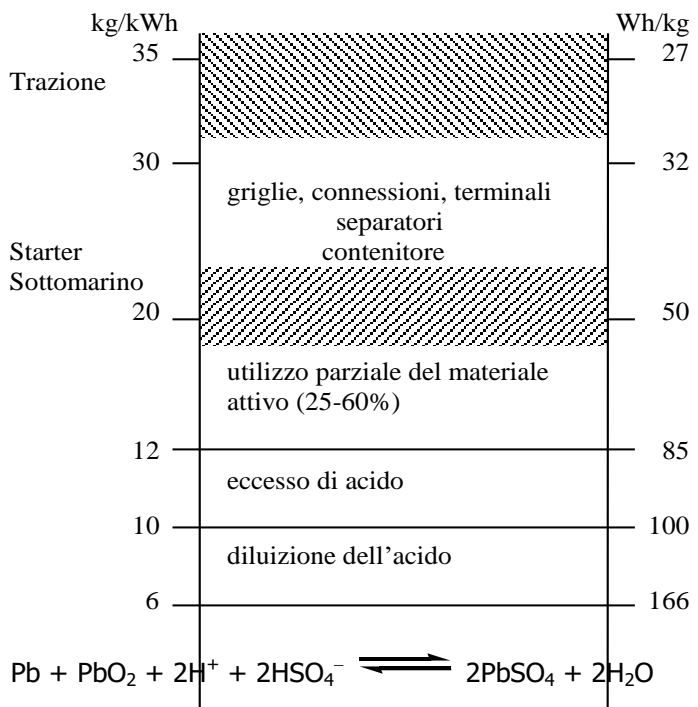


Accumulatori al piombo-acido (LAB)

- L'accumulatore al piombo è anche l'esempio più classico di "batteria" in quanto è costituito da un certo numero di celle in serie: 3 celle per 6 V, 6 celle per 12 V, 12 celle per 24 V, a seconda dell'uso cui sono destinati



In riferimento ai parametri di utilizzo per autotrazione



l'energia specifica sarebbe pari a 166 Wh/kg (considerando solo il peso delle sostanze chimiche),

- ❖ si deve aggiungere una certa quantità di peso per l'impiego di acido diluito (~34%),
- ❖ È necessaria una certa quantità (15%) in eccesso, altrimenti si arriverebbe ad acqua pura durante la scarica.
- ❖ bisogna considerare che solo una parte del materiale attivo può essere realmente convertita.
- ❖ Bisogna poi considerare il peso dei materiali accessori.
- ❖ il numero di cicli e il livello di scarica al quale viene sottoposta la batteria.

Accumulatori al piombo-acido (LAB)

➤ Ulteriori innovazioni sono legate alla risoluzione dei problemi:

- ❖ **sofatazione delle piastre** consiste nella formazione di strati di solfato, difficilmente solubilizzabili in fase di ricarica, che riducono notevolmente il numero di cicli possibili
- ❖ Utilizzo di **lignina solfonata** che forma uno strato di elettrolita solido sulla superficie dell'elettrodo impedendo la formazione di uno strato di PbSO_4 inattivo

Positive paste main additives		Negative paste main additives	
Component	Function	Component	Function
Fibres 0.5-1% w/w	Paste coherence and mechanical properties (processability)	Lignin sulfonates 0.2-0.3 % w/w	Prevent the deposition of a continuous and dense layer of PbSO_4
Oxidizing agents 0.1-0.3% w/w	Favour the oxidation during curing process	BaSO_4 0.7-1% w/w	Nucleation agent for PbSO_4 . Ensure uniform distribution
Red lead 5-15%	Improve the formation efficiency	Carbon 0.1-2% w/w	Conductivity and capacitance of discharged plates
Other additives	Conductivity, formation efficiency, capacity improvement etc.	Fibres 0.5-1% w/w	Paste coherence and mechanical properties (processability)

Accumulatori al piombo-acido (LAB)

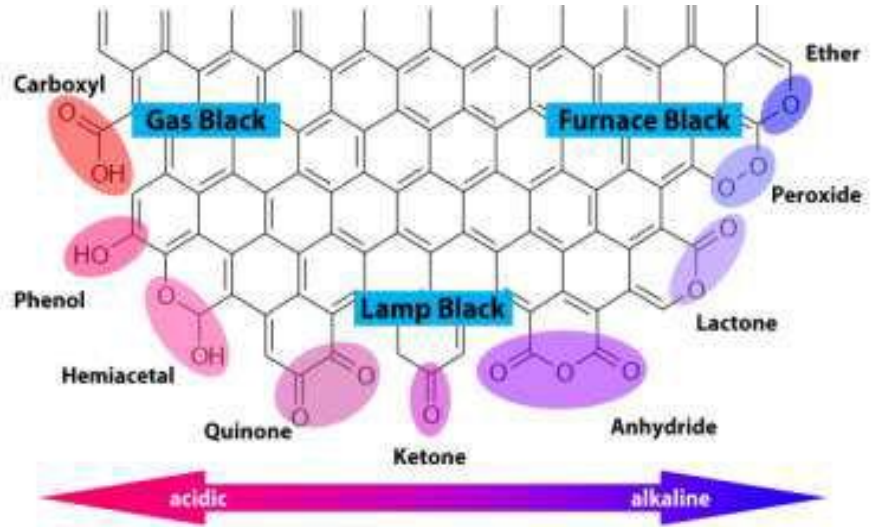
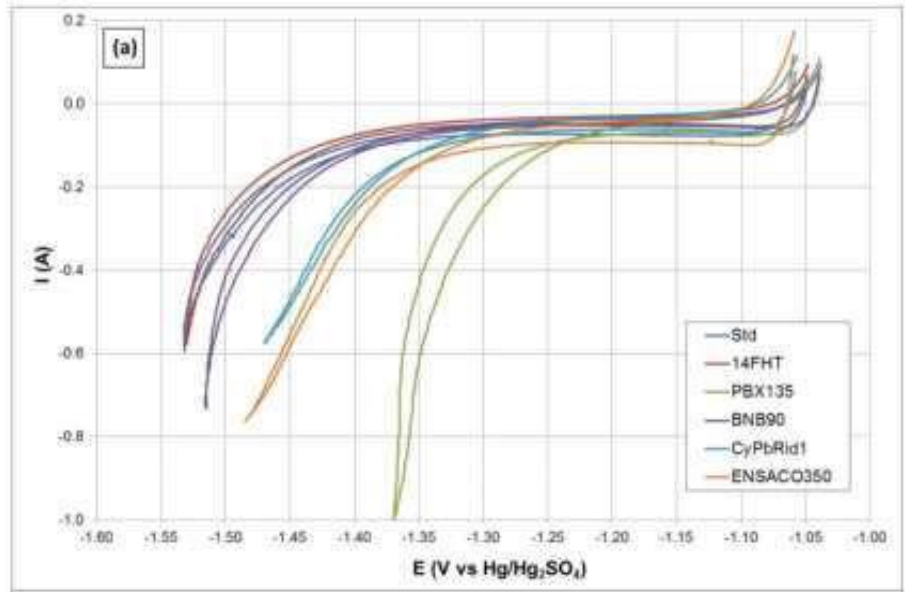
Un rimedio comune ampiamente adottato per prevenire la solfatazione delle piastre è **l'aggiunta di carbonio** (carboni attivi, grafiti, carbon black, fibre di carbonio, etc).

Le principali funzioni dell'aggiunta di carbonio sono:

- limita stericamente la crescita dei cristalli di $PbSO_4$
- aumenta la conducibilità che facilita la ricarica della piastra
- aumenta la capacità a doppio strato

Effetto collaterale: a causa della sua bassa sovratensione H^+/H_2 rispetto al Pb, aumenta la perdita d'acqua e la corrosione della griglia catodo

- i gruppi funzionali sul carbonio hanno un forte effetto di ridurre l'evoluzione di H_2



Accumulatori al piombo-acido (LAB)

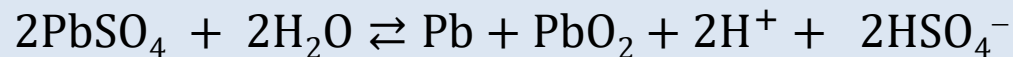
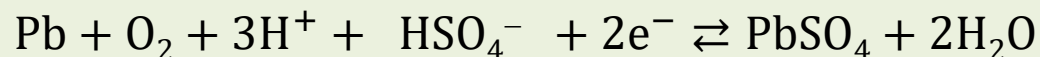
❖ **rabbocco di H₂O**: sovraccarica comporta l'elettrolisi dell'H₂O con formazione di H₂ e O₂ che vengono dispersi nell'aria.

➤ Questo problema è stato risolto limitando il processo di ossidazione durante la carica, ponendo una **quantità di PbSO₄ al polo positivo minore di quella presente al polo negativo**



al polo positivo comincia a svilupparsi O₂, per sovraccarica, prima che cominci a svilupparsi H₂ al polo negativo

➤ L'ossigeno che si sviluppa al polo positivo diffonde verso il polo negativo



Al catodo in fase di ricarica

la sovraccarica viene smaltita con una sorta di **riciclaggio dell'ossigeno**

Dispositivi con elettrolita liquido: **Accumulatori al piombo-acido**

➤ Un secondo importante contributo è stato ottenuto con **immobilizzazione dell'elettrolita**

❖ **assorbimento dell'elettrolita su lana di vetro**, materiale spugnoso capace di assorbire la soluzione elettrolitica per capillarità.

- ❑ si realizza un **separatore tra gli elettrodi**, evitando la cortocircuitazione, e si immobilizza l'elettrolita.
- ❑ si evita di saturare tutti i pori con l'elettrolita, che consente la rapida diffusione dell'ossigeno durante la sovraccarica

Plate separation	Flooded	Absorbed glass mat (AGM)
Material	Polyethylene	Glass fibre
Chemical nature	Hydrophobic	Hydrophilic
Porosity	40÷60	92÷94
Pore dimensions	0.1-1 mm	0.5-10 mm
Resistance	10^{-2} Wcm ²	10^{-2} Wcm ²

❖ **formazione di un gel con SiO₂** (circa 6%) ottenendo un gel di lunga stabilità.

- ❑ la rapida diffusione dell'ossigeno è garantita dalla formazione di fessure, per espulsione dell'elettrolita durante la solidificazione del gel

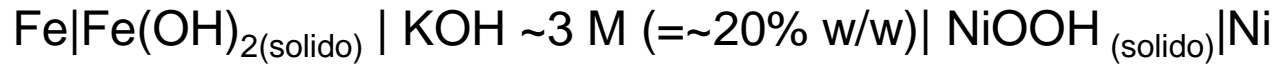
Dispositivi con elettrolita liquido: **elettrolita alcalino**

- Le Celle con elettrolita alcalino nascono nel 1890. Si tratta di celle nelle quali il processo è la reazione di un metallo con l'**ossigeno**, che può essere fornito come tale **dall'aria** oppure da un **ossido metallico**

Elettrodo	Semireazione di scarica	E^\ominus (V)
Polo Positivo		
Ag	$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.57
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.34
Ni	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.49
O₂	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.40
MnO₂	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnOOH} + \text{OH}^-$	0.27
Polo Negativo		
Al	$\text{Al} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^-$	-2.33
Zn	$\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-1.25
Fe	$\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	-0.88
H₂	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-0.83
Cd	$\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	-0.81

- La pila argento/zinco ha un'elevata energia specifica (per cui viene utilizzata nei satelliti). Gli altri accoppiamenti utilizzati sono: Ni/Fe, Ni/Cd, Ni/Zn, Mn/Zn, Fe/aria, Al/aria, Zn/aria.

Celle ad elettrolita alcalino Celle Ni/Fe



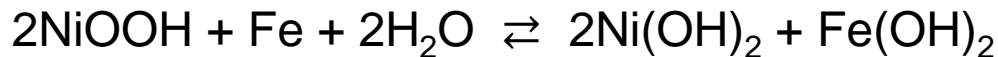
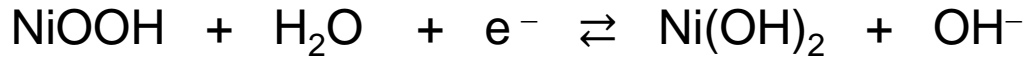
All'anodo (polo negativo)

$$E_-^\ominus = -0.88$$

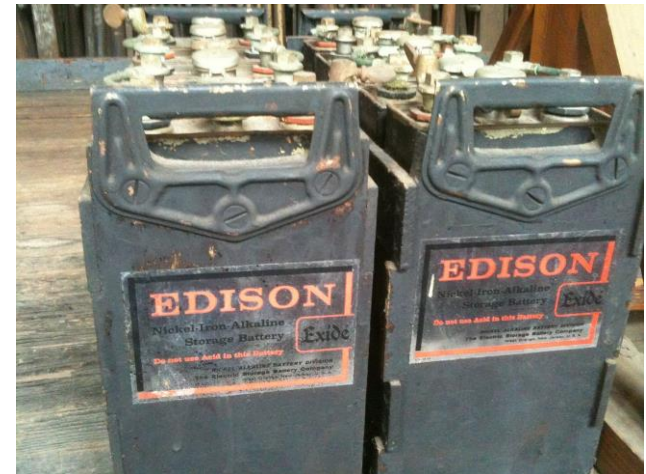


al catodo (polo positivo)

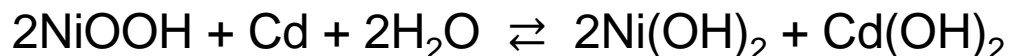
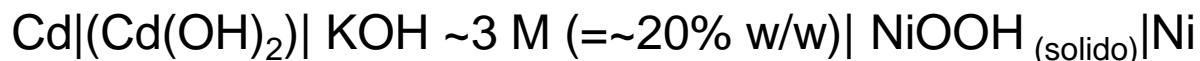
$$E_-^\ominus = 0.49$$



- la cella limitata positivamente, cioè la quantità di Ni(III) all'elettrodo positivo è tale da consentire solo l'ossidazione di Fe a $\text{Fe}(\text{OH})_2$,
- L'elettrolita è una soluzione concentrata di KOH /LiOH,
- La tensione erogata da una cella Ni/Fe completamente carica è 1.4 V (1.2 V),
- batteria più diffusa è costituita da 5 celle per erogare una tensione media di 6 V.



Celle ad elettrolita alcalino Celle Ni/Cd



All'anodo (polo negativo)

$$E_-^\ominus = -0.81$$

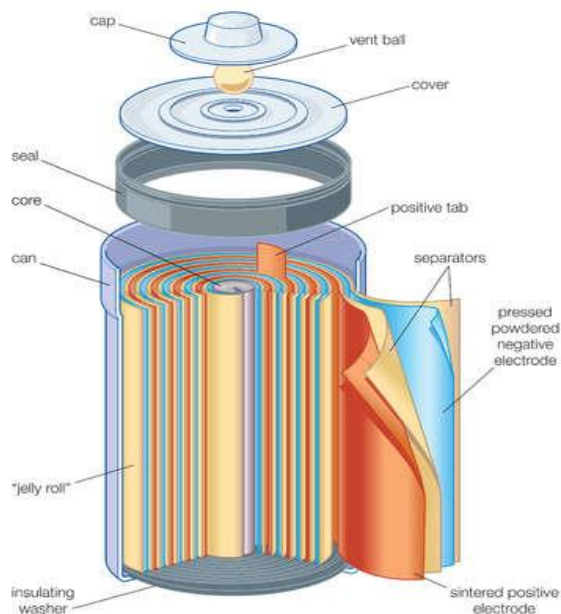


al catodo (polo positivo)

$$E_-^\ominus \approx 0.49$$

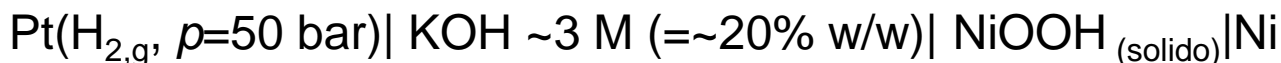


tensione erogata è ca. 1.2 V



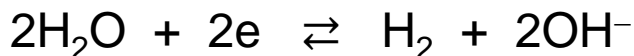
Dispositivi con elettrolita liquido: Batterie Ni/H₂ e Ni/Metallo idruro

- l'impiego di H₂ consente di realizzare dispositivi ad alta energia specifica dato che è il reagente a minor peso molecolare
- H₂ viene utilizzato al polo negativo, mentre il polo positivo è costituito da NiOOH
- **Ni/H₂ e Ni/Metallo idruro** sono lo stesso tipo di batteria, cioè presentano lo stesso processo elettrochimico; la differenza sta nel modo in cui viene immagazzinato il reagente (H₂) del processo che avviene al polo negativo.



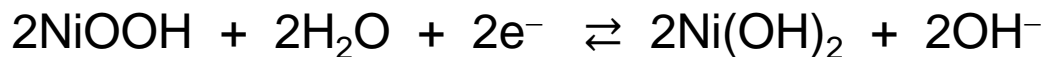
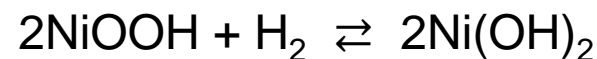
All'anodo (polo negativo)

$$E_{-}^{\ominus} = -0.83$$



al catodo (polo positivo)

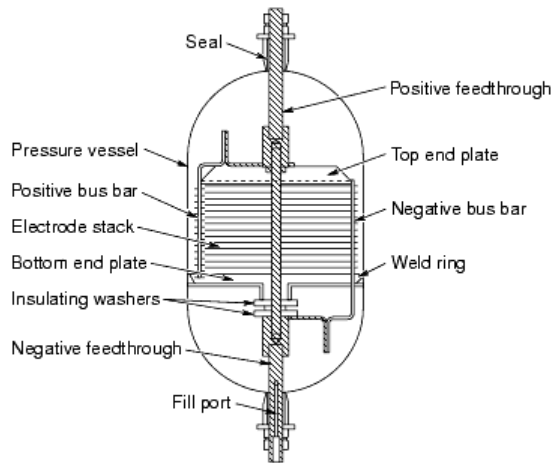
$$E_{+}^{\ominus} = 0.49$$



- ❖ Nelle batterie **Ni/H₂**, H₂ è presente come gas ad alta pressione e si deve utilizzare un elettrodo di Pt come catalizzatore per favorire il processo elettrochimico che lo coinvolge.
- ❖ Nelle batterie **Ni/Metallo idruro** si utilizzano delle **speciali leghe** in grado di assorbire H₂ formando dei **metallo-idruri a basse pressioni**.

Dispositivi con elettrolita liquido: Batterie Ni/H₂ e Ni/Metallo idruro

- Le batterie Ni/H₂ hanno impiego in applicazioni aerospaziali, ma non hanno avuto possibilità di sviluppo commerciale, dato l'elevato costo.



Queste celle presentano alcuni **importanti vantaggi**:

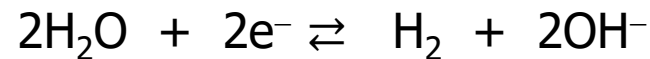
- ❖ alta energia specifica (70÷80 Wh/kg),
- ❖ elevato numero di cicli (alcuni modelli arrivano fino a 10.000),
- ❖ lunga vita (fino a 15 anni),
- ❖ possibilità di sovraccarica e di inversione della polarità senza danni,
- ❖ sigillatura totale e nessun bisogno di manutenzione.

Dispositivi con elettrolita liquido: Batterie Ni/H₂ e Ni/Metallo idruro

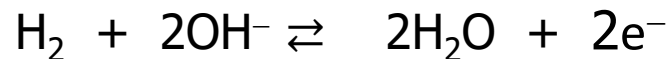
Gli svantaggi sono:

- ❖ costo molto elevato (giustificato solo in situazioni particolari, moduli spaziali),
- ❖ elevata velocità di autoscarica, a causa della possibile reazione diretta di H₂ con NiOOH,
- ❖ relativamente bassa densità di energia (20÷40 Wh/dm³) a causa del volume necessario per alloggiare H₂.

➤ **ciclo interno dell'idrogeno.** Quando si ha una scarica eccessiva, cioè al di sotto del potenziale per il quale è previsto l'utilizzo (al quale dovrebbe intervenire quindi il processo di carica), si ha l'esaurimento del composto ossidato (NiOOH), per cui al catodo avviene la riduzione di H₂O (non essendoci altra possibilità):



l'idrogeno che si forma è comunque riequilibrato da quello che si ossida all'anodo senza avere danneggiamento della cella



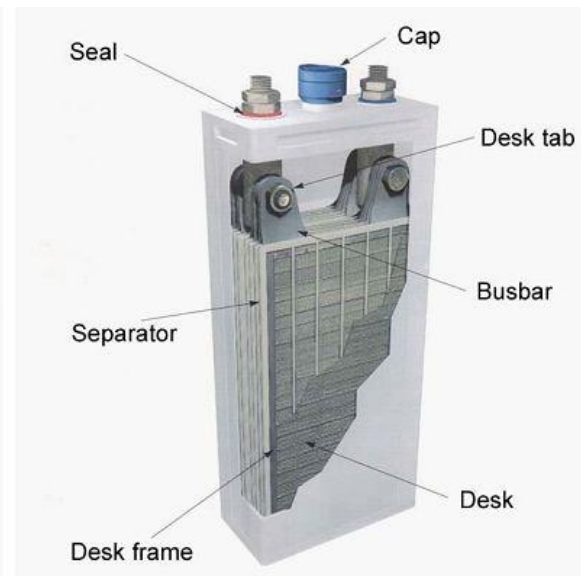
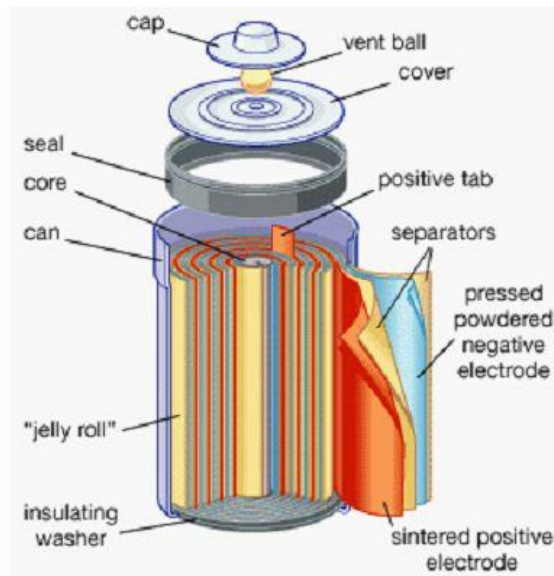
Dispositivi con elettrolita liquido: Batterie Ni/H₂ e Ni/Metallo idruro

- Le celle Ni/Metallo idruro (Ni/MH) hanno permesso di superare i problemi legati alle alte pressioni di H₂ e gli alti costi delle Ni/H₂

La larga diffusione di queste celle si deve a

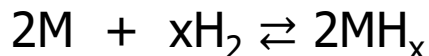
- ❖ La scoperta di alcune leghe speciali capaci di sostituire il Pt, per l'azione catalitica
- ❖ immagazzinare l'idrogeno come idruro metallico,

- Queste celle hanno sostituito completamente le Ni/Cd (anche se, a loro volta sono state sostituite dalle Li-ione, che hanno il grande vantaggio di non avere l'effetto memoria).

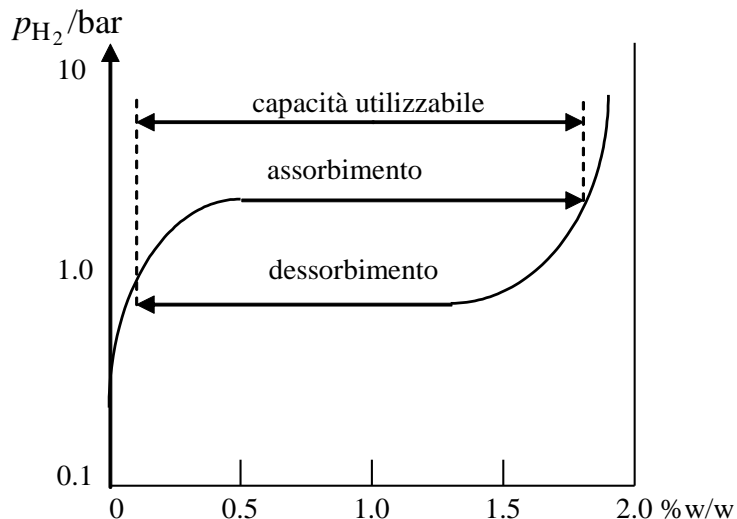


Dispositivi con elettrolita liquido: Batterie Ni/H₂ e Ni/Metallo idruro

- Rispetto alle Ni/Cd, le Ni/MH hanno il vantaggio di evitare il Cd (grave problema ambientale).
- A parità di volume, le batterie Ni/MH hanno un'energia pari a quasi il doppio di quella delle Ni/Cd, per cui sono molto più utili per tutti i dispositivi portatili.
- L'immagazzinamento di H₂ avviene grazie alla formazione di idruri metallici; la quantità immagazzinata dipende dalla pressione di H₂ gassoso e dalla temperatura :



con x dipendente dal metallo, cioè dalla sua valenza (molto spesso x = 2).



Pd che, se disperso in una polvere di Pt (nero di platino), a temperatura ambiente può assorbire fino al 2% in peso di H₂.

1 cm³ di Pd (~12 g) assorbe (1%) 0.12 g di H₂, pari a 1.3 dm³ di H₂ gassoso in condizioni normali, con una densità di H₂ superiore a quella dell'H₂ liquido (a 20 K).

Dispositivi con elettrolita liquido: Batterie Ni/H₂ e Ni/Metallo idruro

- Diverse leghe (composti intermetallici) tra elementi che danno un alto assorbimento (come ad esempio La, Y, Zr) ed elementi con basso assorbimento (come Ni) possono realizzare ottimi materiali, sia per la funzione elettrodica che per l'assorbimento di H₂.

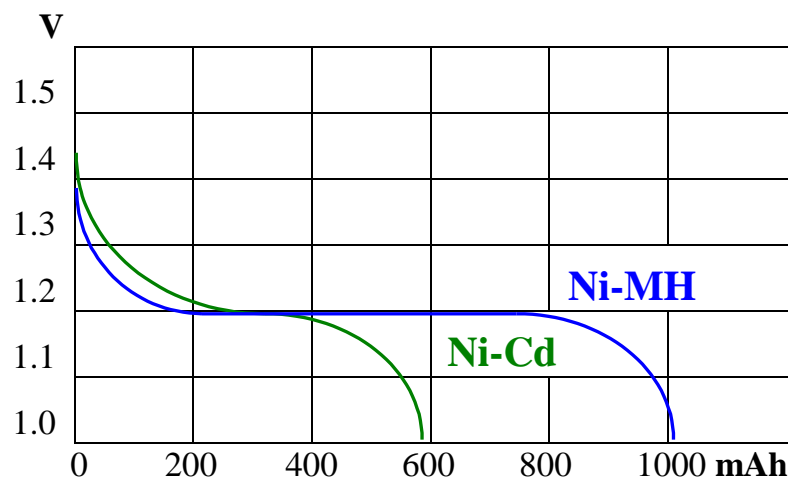
Le leghe utilizzate prevedono diverse stechiometrie, gran parte basate su due metalli AB, ma ci sono anche realizzazioni con tre o più metalli

A_xB_y	Elementi	note
AB₅ (LaNi₅)	A: La, Ce, Ti B: Ni, Co, Mn, Al	Attualmente la lega più usata
AB₂ (TiNi₂)	A: V, Ti B: Zr, Ni (+Cr, Co, Mn, Fe)	Base per elettrodi multicomponenti
AB (ZrNi)	A: Zr, Ti B: Ni, Fe, Cr, V	Prime leghe impiegate
A₂B (Ti₂Ni)	A: Mg, Ti B: Ni	

Dispositivi con elettrolita liquido: Batterie Ni/H₂ e Ni/Metallo idruro

Le leghe AB₅ realizzano facilmente assorbimenti fino ad 1 H/M, cioè 6 atomi per formula ma hanno problemi di corrosione dovuto all'ambiente alcalino

- Il problema è stato superato con la tecnica a doppia fase realizzando uno strato superficiale su tali leghe ad esempio sostituendo in LaNi₅ il lantanio con il cesio che consenta di prevenire la corrosione ed avere elevate correnti di scambio.



- ❖ La tensione erogata da una cella Ni/MH è del tutto simile a quella delle celle Ni/Cd, ma con una durata nettamente superiore.

- ❖ **velocità di scarica bassa**, poiché legata al desorbimento di H₂ (processo piuttosto lento si può accelerare giocando sullo **spessore degli elettrodi**)

- **Autoscarica limitata**, dato che, anche in questo caso, essa è dovuta alla reazione diretta tra H₂ e NiOOH, che viene rallentata dal desorbimento

Celle al litio:

Li è un metallo impiegato come **materiale anodico** in diverse tipologie di celle ad elettrolita liquido e solido sia primarie che secondarie (elettronica portatile).

- il Li è il più **leggero** dei metalli (peso atomico 6.94),
- densità 0.51 g/cm³
- Alta **capacità specifica** di 3.86 Ah g⁻¹, quasi tre volte quella del Na.
- Elevato **potenziale di riduzione** della coppia Li⁺/Li (-3.045 V)
- fonde ad una temperatura più elevata (97.8 °C)
- formazione di un **film semiprotettivo** che permette comunque conducibilità ionica

Il problema

l'impossibilità di utilizzare Li come metallo anodico in soluzioni acquose dato che si avrebbe la reazione diretta tra Li e H₂O (reazione esplosiva).

Vantaggio:

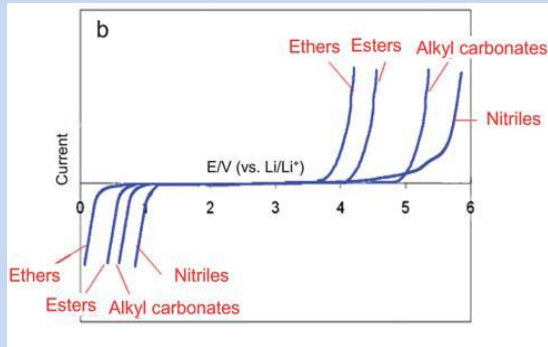
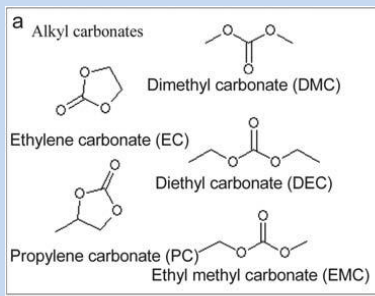
Le batterie al litio utilizzano un elettrolita non acquoso,

- densità di energia maggiore rispetto alle batterie acquose
- Superamento della limitazione termodinamica dell'acqua a (1.23 V).
- la tensione è significativamente più alta di quella LAD e Ni-metallo idruro

Celle al litio:

litio metallico sfruttabile solo in solventi organici, come

- etilene carbonato (EC),
- propilene carbonato (PC),
- γ -butirrolattone,
- esteri lineari,
- dietil carbonato,
- acetonitrile, ecc.



➤ come **elettrolita si usano sali di Li** come LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 ,

➤ **Materiale catodico** si possono usare diversi tipi di ossidi metallici, tra cui MnO_2 ,

Table 2.5 Primary lithium batteries with solid cathodes

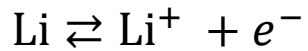
Systems	OCV (V)	Comments
Li//CF _x	3.1	Developed by Matsushita (1973)
Li//MnO ₂	3.3	Sanyo (1975)
Li//Ag ₂ CrO ₄	3.25	For implanted pacemakers
Li//CuS	2.0–1.5	Two voltage plateaus
Li//CuO	2.4	Can operate at 150 °C
Li//FeS ₂	1.8	Variant is Li//CuFeS ₂
Li//Ag ₂ V ₄ O ₁₁	2.75–2.50	For implanted pacemakers

Celle primarie con elettrolita liquido- **Litio Manganese ossido**

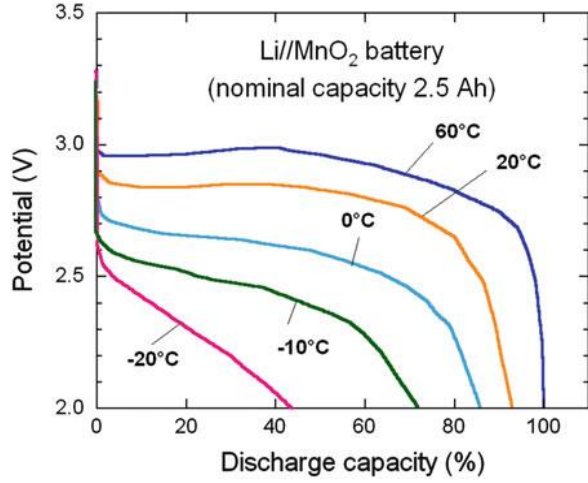
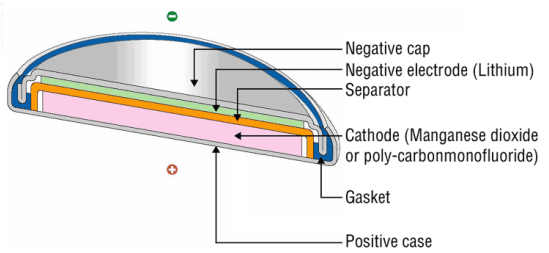
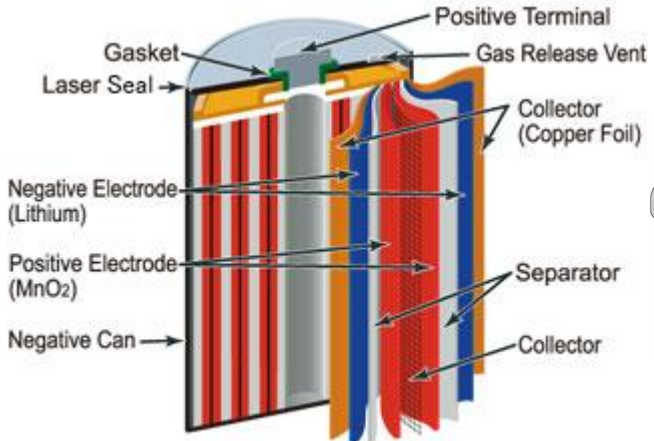
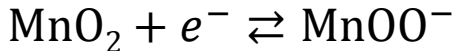
in PC/dimethoxyethane come solvente aprotico



Anodo



Catodo



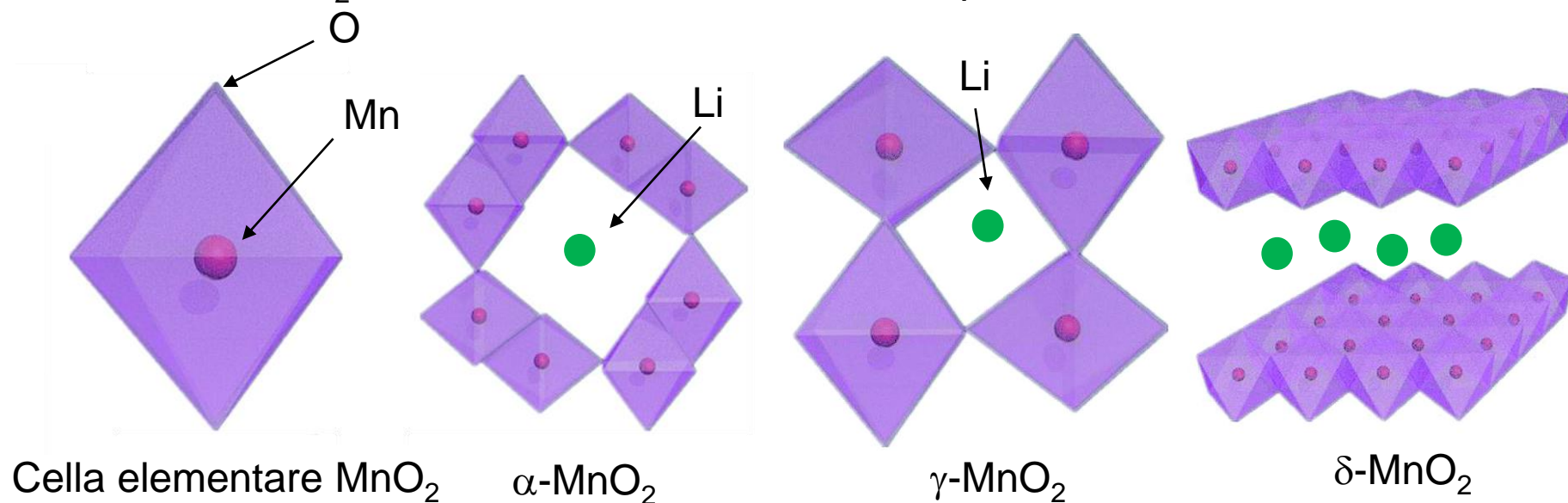
Vantaggi :

- ❖ elevata stabilità termica (-40 – 60 °C),
- ❖ possibilità di operare in un ampio intervallo di condizioni ambientali,
- ❖ possibilità di lungo tempo d’immagazzinamento (da 5 a 10 anni, almeno) a causa della bassissima corrente di autoscarica (0.5 % annuo)
- ❖ Energia 150–250 Wh/kg e densità energetica 500–650 Wh/dm³

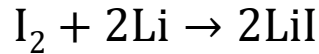
➤ Le prime celle primarie al Li sono state impiegate per le loro piccole dimensioni, in dispositivi come orologi, macchine fotografiche, pacemakers.

Celle primarie con elettrolita liquido- **Litio Manganese ossido**

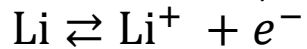
- Il MnO_2 è il materiale catodico più utilizzato e necessita di
 - ❖ Essere altamente **anidro**
 - ❖ Deve avere una struttura cristallina stabile adatta alla **diffusione di ioni litio** all'interno della struttura cristallina del MnO_2
 - ❖ Presente in diverse forme, le varie strutture sono in grado di formare **tunnel** e **strutture a strati**
 - ❖ **Miniere di MnO_2** sono presenti in natura (Ghana, Gabon e Messico), praticamente privi di quantità significative di impurità di metalli pesanti.
 - ❖ **attivazione** per riscaldamento ottenendo Mn_2O_3 e quindi trattando con H_2SO_4 riforma MnO_2 caratterizzato da elevata area superficie.



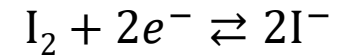
Celle primarie con elettrolita solido **Litio-iodio**



Anodo ($E_{Li^+/Li}^\ominus = -3.0401$)



Catodo ($E_{I_2/I}^\ominus = 0.5355$)



I_2 non è conduttore elettrico, quindi non può essere un materiale elettrodico fruibile, inoltre I^- è pochissimo solubile

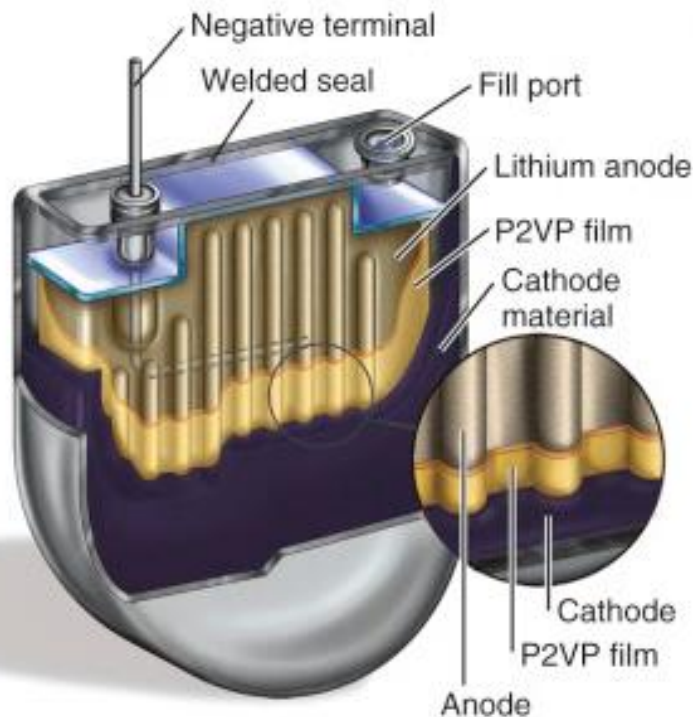
Nota: I_2 viene mescolato con P2VP (poli-2-vinilpiridina) a ~ 150 °C per tre giorni reagiscono formando un composto nero che ha una discreta conducibilità elettrica, che viene versata direttamente sulla lamina di Li per cui si ha la formazione di un sottile strato di LiI.



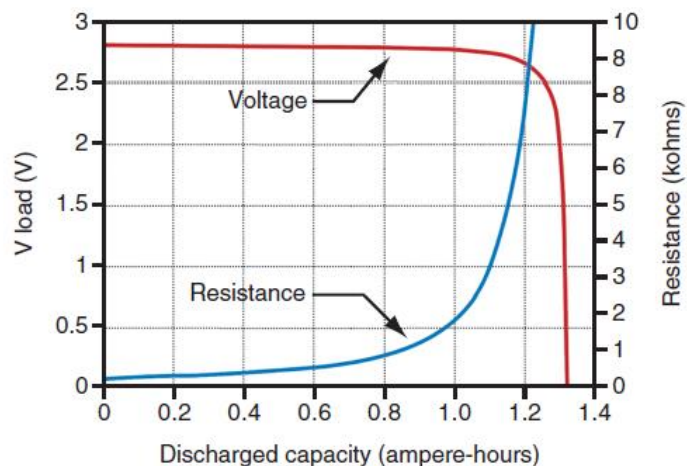
- Si ottiene una pila completamente allo stato solido:
 - ❖ l'anodo è costituito da una lamina di Li
 - ❖ catodo costituito da poli-2-vinilpiridina mescolata con I_2 ,
 - ❖ LiI come elettrolita

Celle primarie con elettrolita solido **Litio-iodio**

- Il LiI ha una buona **conducibilità ionica**
- Impedisce la permeazione di I_2 (previene la diffusione di I_2 verso il Li metallico dove si avrebbe la reazione chimica diretta - **limitata autoscarica**).



- Durante la **reazione di scarica**
- Aumenta spessore di LiI
- la resistenza dell'elettrolita cresce esponenzialmente con il procedere del processo di scarica



- Nello stesso tempo inoltre sono consumati i cristallini di iodio al catodo con diminuzione progressiva della conducibilità

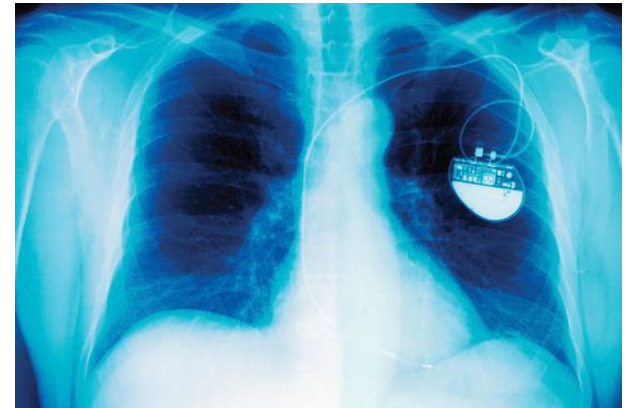
Celle primarie con elettrolita solido **Litio-iodio**

➤ La fem misurata a 25 °C è circa 2.8 V

Proprietà delle celle al litio con elettrolita solido:

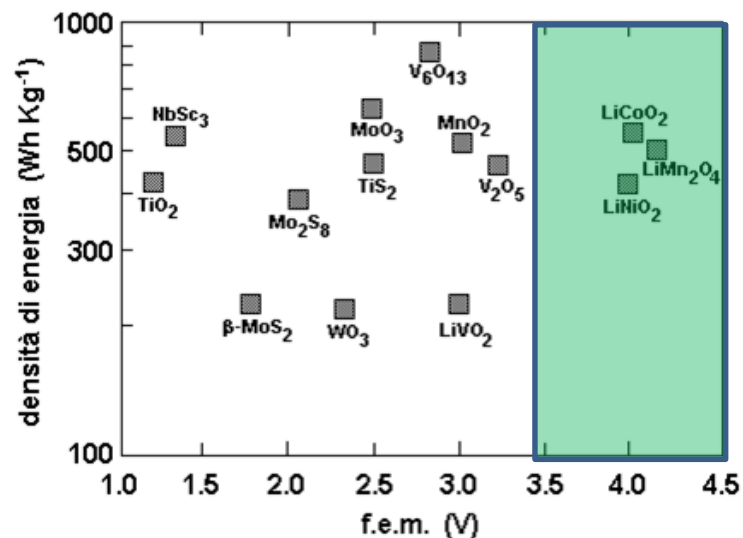
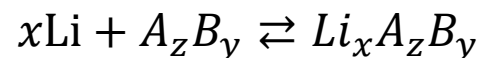
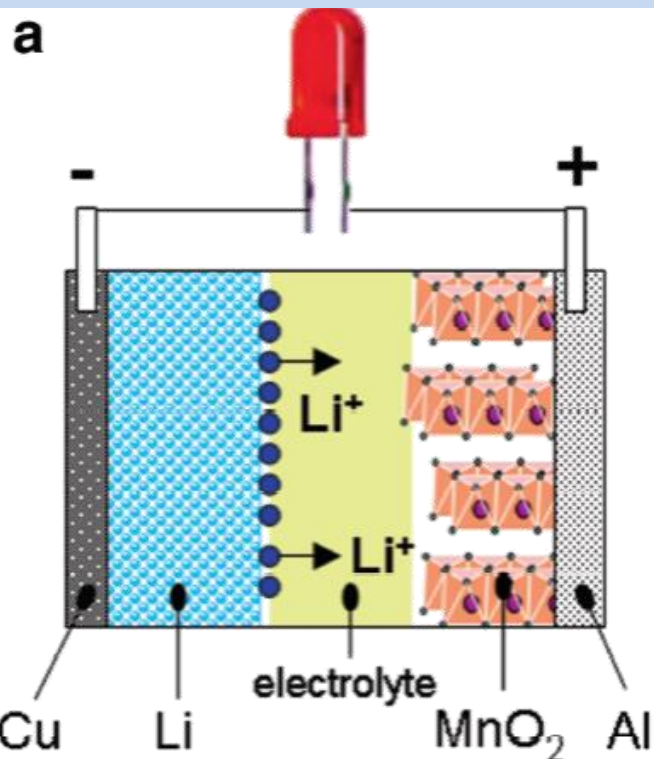
- ❖ La capacità energetica è di circa 2000 mAh
- ❖ Durante la scarica il volume diminuisce di circa il 12% con la formazione di prodotti porosi o di microscopici buchi
- ❖ L'autoscarica dovuta alla diffusione dello iodio attraverso lo strato di elettrolita è in pratica trascurabile visto le basse correnti (resistenza ohmica),
- ❖ La perdita d'efficienza è stata stimata essere 5-10% in dieci anni d'immagazzinamento.

- Utilizzate per alimentare i pacemakers,
- sensori antifumo,
- batterie di sicurezza bebackup;
- hanno dimensioni molto piccole e sono in grado di erogare per un lungo periodo una tensione praticamente costante di $\sim 2,5$ V con un carico di $20 \mu\text{A}$, come viene richiesto da questi dispositivi.



Celle secondarie al litio ad elettrolita liquido

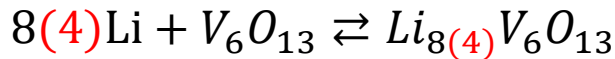
- materiale anodico litio o leghe di litio
- Elettrolita: solvente organico + sale organico (reattivo con litio metallico) la reversibilità della cella è tanto maggiore quanto più il numero di $t_{Li^+} \rightarrow 1$ (esempio $LiAsF_6$ 2 M in metil formato)
- materiale catodico, conduttore ionico-elettronico in grado di intercalare ioni litio (TiS_2 , MnO_2 , CoO_3 , V_6O_{13})



- Catodi a **bassa tensione**: 2.2-3.2 V vs. Li^+/Li
- catodi ad **alta tensione**: ~ 4 V vs. Li^+/Li

Celle secondarie al litio ad elettrolita liquido (**materiali catodici**)

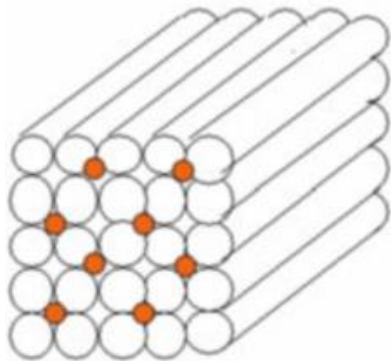
- I **materiali catodici** devono possedere interstizi, tunnel o strutture aperte in grado di accomodare ioni di litio senza importanti modifiche strutturali,
- la capacità di accettare (o espellere) ioni litio deve essere compensata dalla capacità di allocare o espellere elettroni nelle bande elettroniche.
- la inter-, de-intercalazione di litio induce transizioni di fase accompagnate da distorsione reticolare
- la densità di energia pratica è il 20-25% del valore teorico basato esclusivamente sulle masse dei componenti degli elettrodi.



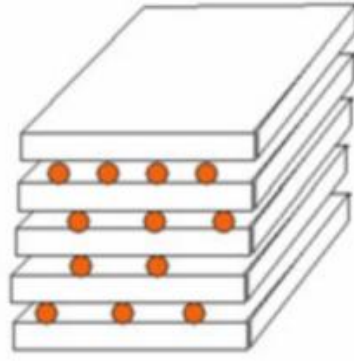
fibers

layered

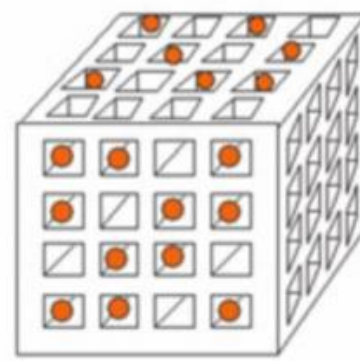
tunnels



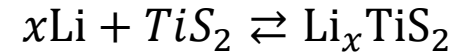
1D



2D

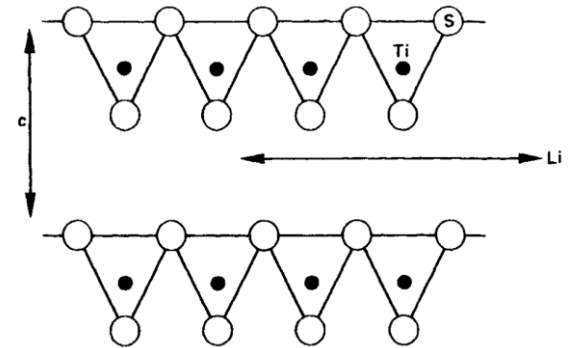


3D



$$x \leq 1$$

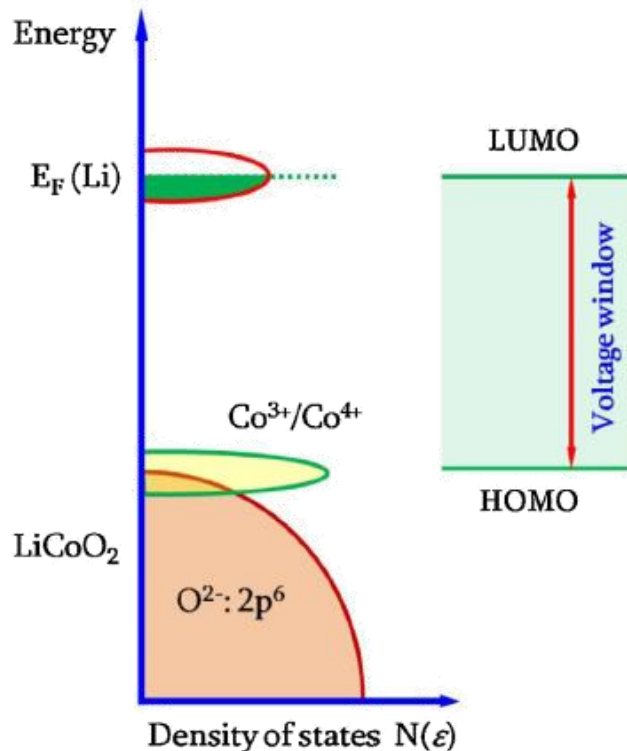
per avere alta reversibilità



- i cicli di scarica-carica comportano un danneggiamento della struttura dell'elettrodo con perdita di capacità reversibile elettrodo.

Celle secondarie al litio ad elettrolita liquido (materiali catodici)

- la driving force del processo di intercalazione è definita dalla *fem* di cella ovvero dalla differenza di energia degli elettroni nei stati energetici di anodo e catodo.
- L'intercalazione di Li^+ nella struttura cristallina del catodo comporta anche l'allocatione di elettroni negli orbitali *d* del metallo (elettroni accomodati in banda di conduzione).
- Il metallo al catodo cambia il suo stato di ossidazione ($\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$).



$$V(x) = E^o - \frac{RT}{xF} \ln a_{\text{Li}^+}$$

- La *fem* di cella diminuisce al procedere dell'intercalazione (a_{Li^+} è l'attività di Li^+ in $\text{Li}_x\text{Ti(III)}\text{S}_2$) si scarica la pila.

Celle secondarie al litio ad elettrolita liquido (materiali catodici)

- Parametri che definiscono i materiali catodici sono:
 - ❖ Disponibilità di **differenti stati di ossidazione** (metalli di transizione)
 - ❖ **Elettronegatività** (influenza μ_C ed il carattere del legame M-X)
 - ❖ Natura covalente-ionica del legame M-X (X = O, S, P, etc,) più aumenta l'elettronegatività del metallo e più aumenta il carattere ionico del legame metallo legante
- Il carattere ionico del legame M-X nel materiale influenza:
 - ❖ La **densità** di impaccamento della struttura cristallina.
 - ❖ **Stabilità** delle strutture cristalline e fasi più stabili
 - ❖ Energia del sito di intercalazione, influenza il potenziale elettrochimico (μ_C) del materiale



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H																	He	
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Ir	Os	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																

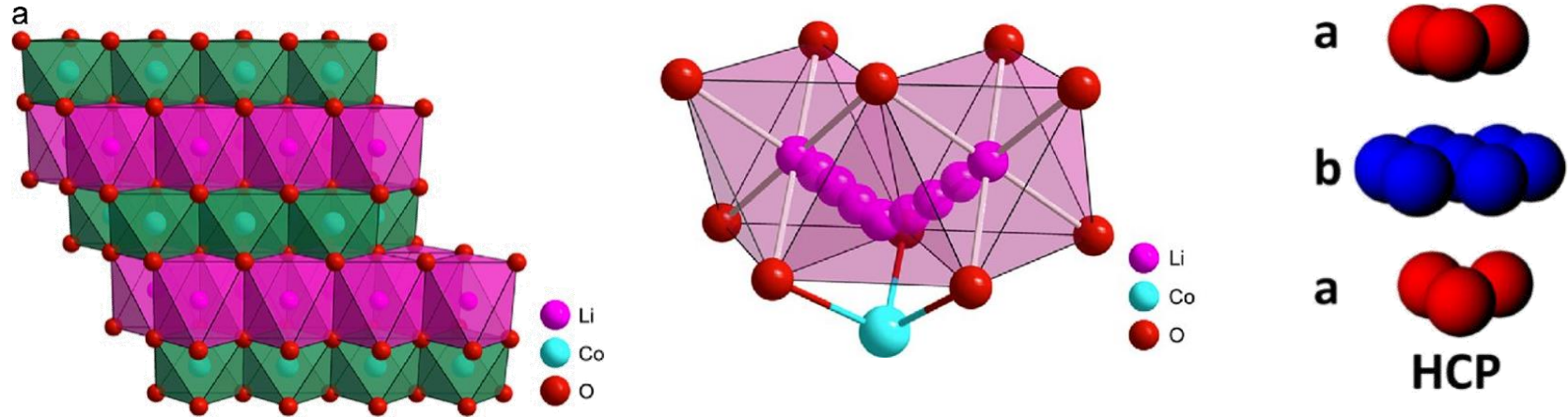
Materials Today Volume 19, Number 2 March 2016

Table 7.1 Theoretical energy density of $\text{Li}/\text{A}_x\text{B}_y$ electrochemical couples based on the $x\text{Li} + \text{A}_x\text{B}_y \rightarrow \text{Li}_x\text{A}_x\text{B}_y$

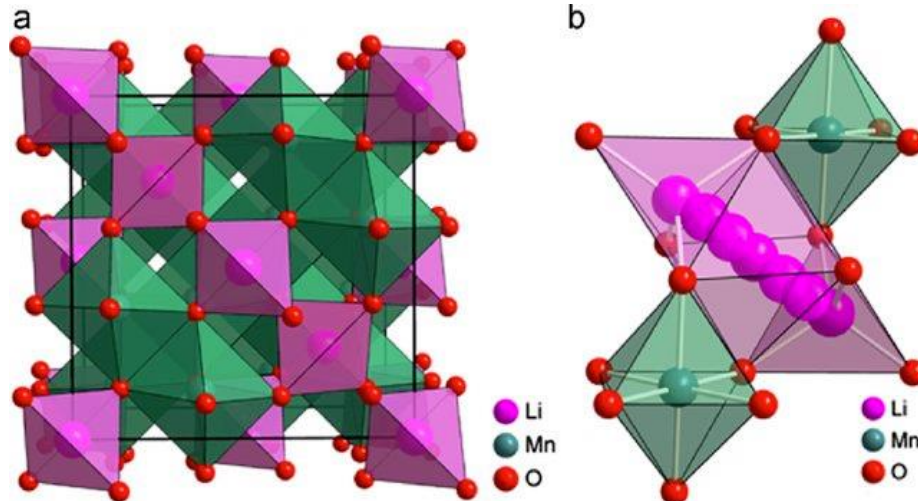
A_xB_y	Composition range	Average voltage (V)	Energy density (Wh/kg)
V_6O_{13}	$0 < x < 8$	2.4	860
V_6O_{13}	$0 < x < 3.6$	2.4	415
V_2O_5	$0 < x < 1$	3.2	460
V_2O_5 (xerogel)	$0 < x < 3$	2.5	1130
LiV_3O_8	$0 < x < 3$	2.8	740
TiS_2	$0 < x < 1$	2.2	480
MoS_2	$0 < x < 1$	1.8	300
LiMn_2O_4	$0 < x < 1$	2.9	440
$(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_x$	$y < 0.25$	3.0	240

Celle secondarie al litio ad elettrolita liquido (materiali catodici)

- Le strutture più comuni sono a **strati** (LiCoO_2): esagonale impaccata ogni strato di cobalto è compreso tra due di ossigeno

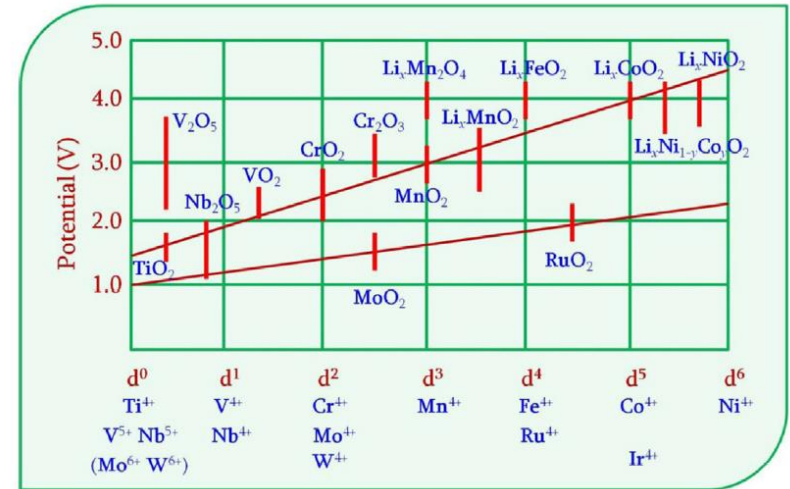
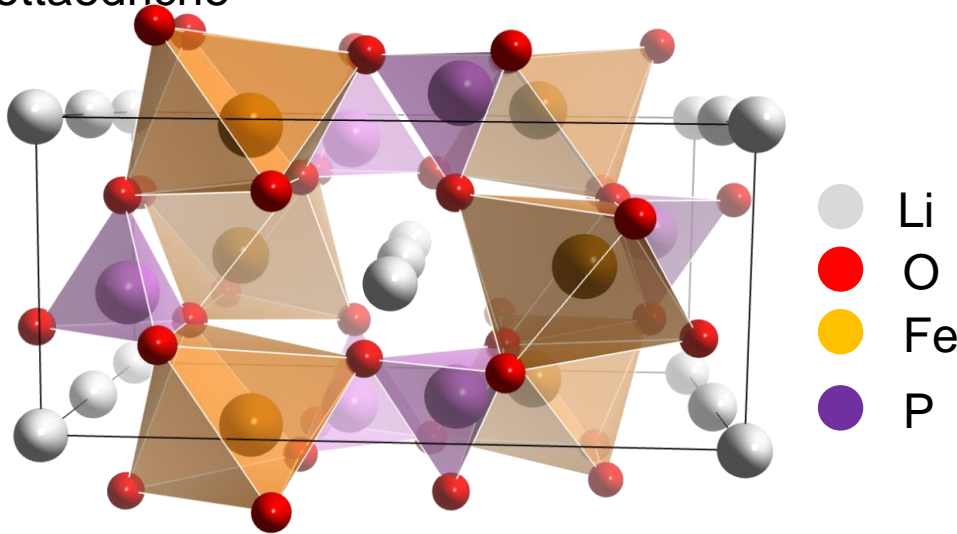


- Struttura a **spinello** ($\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{AB}_2\text{O}_4$): 32 O in un reticolo a simmetria cubica a facce centrate. il Mn metà delle cavità ottaedrica (32) il Li^+ 1/8 cavità tetraedriche (64)



Celle secondarie al litio ad elettrolita liquido (materiali catodici)

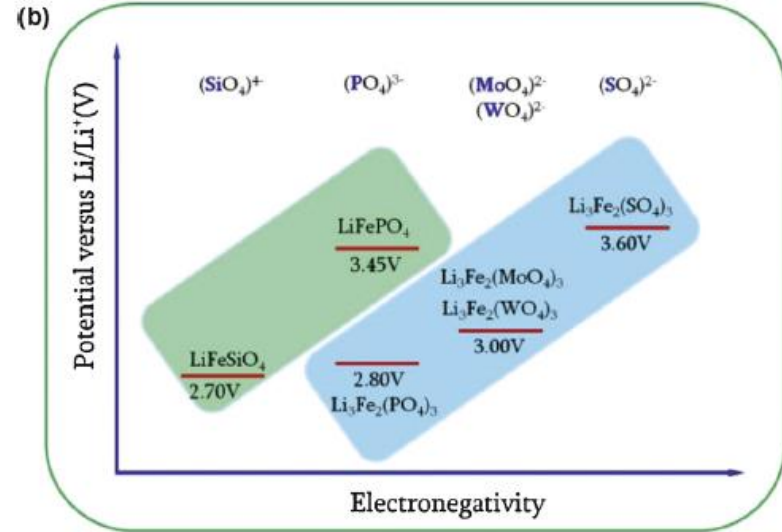
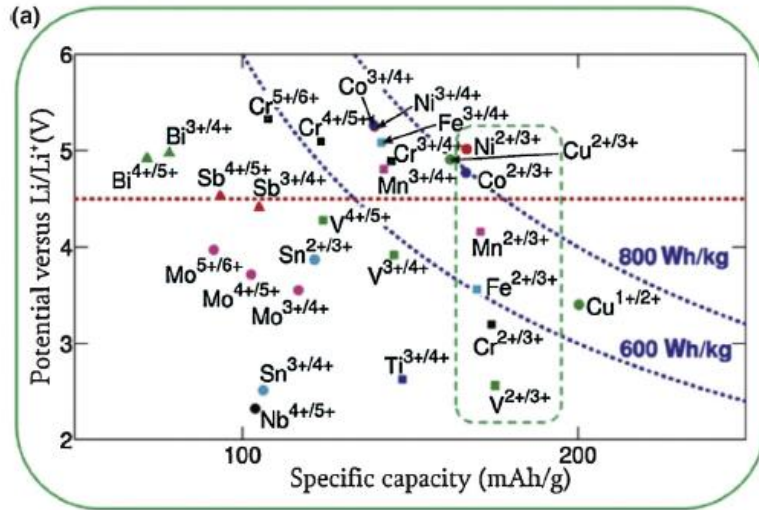
- Struttura di tipo **olivina** (LiFePO_4): cavità ortorombica con strutture tetraedriche isolate. Il Fe occupa la cavità ottaedrica distorte mentre lo P la cavità tetraedrica condividendo gli ossigeni. Il litio va ad occupare i canali formati dalla strutture ottaedriche



- il potenziale elettrochimico dei catodi aumenta all'aumentare del numero di elettroni negli orbitali *d* dei metalli di transizione
- La presenza di gruppi polianionici maggiormente elettronegativi in sostituzione dell'ossigeno tipo SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , MoO_4^{3-} , WO_4^{3-} , aumenta il potenziale elettrochimico (aumento del carattere ionico del legame M-O-X)

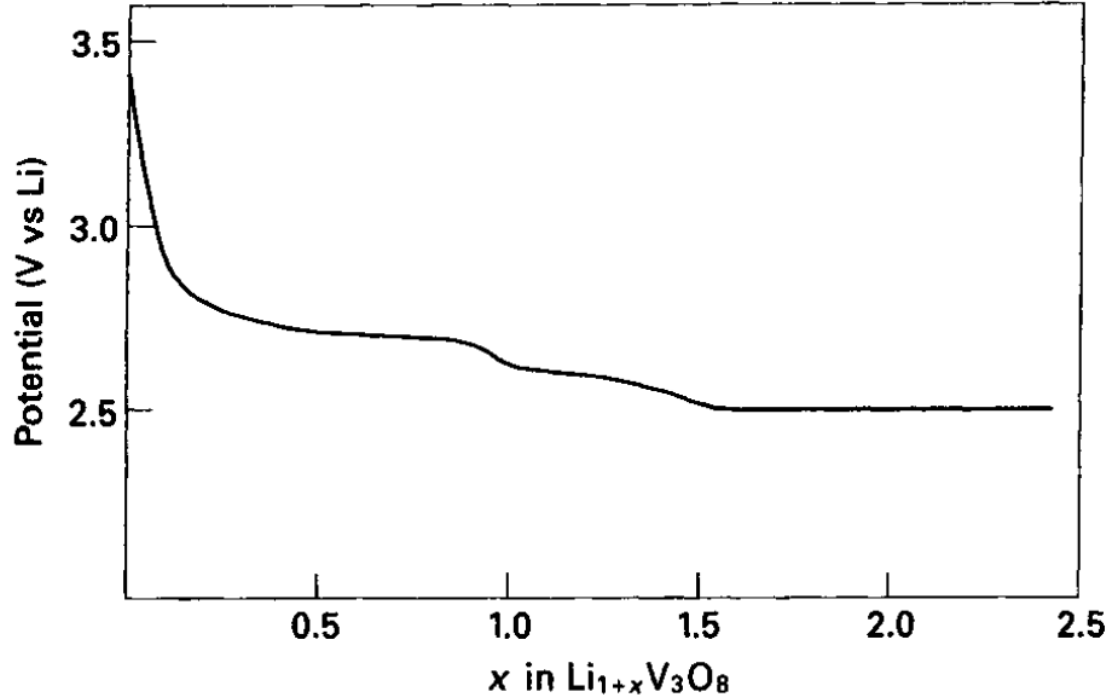
Celle secondarie al litio ad elettrolita liquido (materiali catodici)

- Il LiCoPO_4 ha un potenziale di 4.8 V vs Li^+/Li rispetto ai 4 V del LiCoO_2



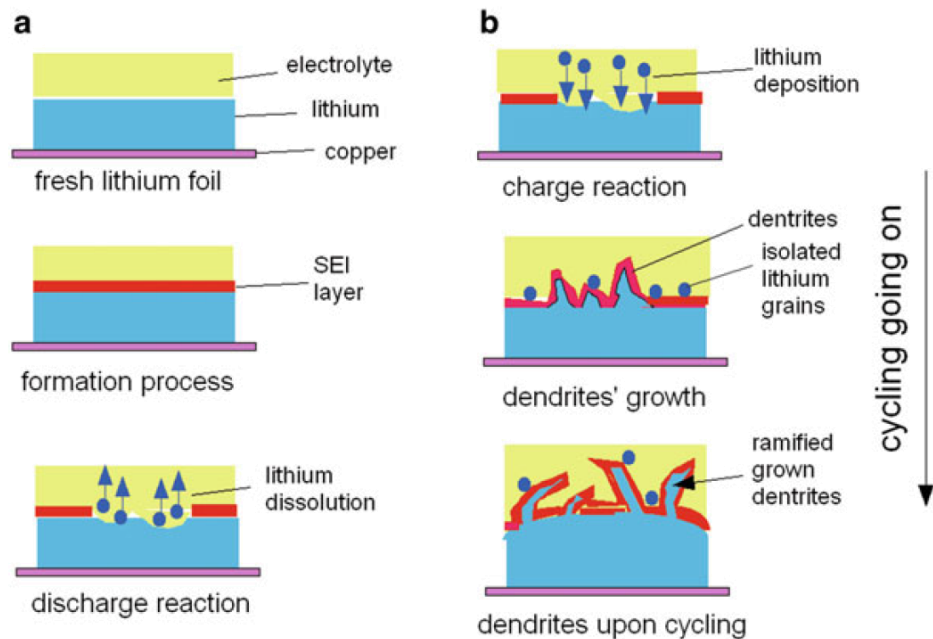
- A seguito dell'intercalazione di ioni litio, le strutture 3D a spinello o a olivina mostrano una trascurabile distorsione strutturale, mantenendo la stessa energia dei siti di intercalazione e quindi un potenziale elettrochimico costante
- lo doping con altri metalli di transizione induce vacanze ioniche, che a loro volta influenzano il potenziale elettrochimico (distorsione del reticolo o variazione del campo dei cristallo).
- Grafite può essere addizionata per aumentare la conducibilità elettronica

Celle secondarie al litio ad elettrolita liquido (materiali catodici)



- La curva tensione composizione si sviluppa attraverso vari plateau che rappresentano i vari stadi (stage) di intercalazione.
- Ad $x=1.5$ ha luogo un riarrangiamento strutturale con coesistenza di fasi differenti .

Celle secondarie al litio ad **elettrolita liquido (anodo)**



- Polo negativo il Li, limiti di performance:
- ❖ formazione di uno strato passivante di LiOH , Li_2O , Li_3N o Li_2CO_3
- ❖ Formazione spontanea di un layer per riduzione del solvente/ elettrolita organico (**SEI**), che protegge l'elettrodo
- ❖ Problema di attraversamento del SEI

- ❖ Formazione di **dendriti** nel processo di carica (Li si rideposita con morfologia poco adatta alla reversibilità) si deve lavorare con eccesso di Li
- ❖ Formazione di **microcristalli** di litio (estremamente reattivo con il solvente)
- ❖ utilizzando leghe di Li anziché Li puro tipo Li-Al, Li-B o Li-Si si aumenta la reversibilità
- ❖ L'utilizzo di leghe obbliga a lavorare ad alte temperature per aumentare la diffusione del litio nella lega

Celle secondarie al litio ad elettrolita solido

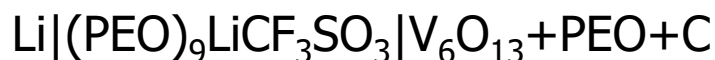
➤ materiale anodico litio o **leghe di litio**

➤ **PEO drogato con sali di litio** (ad esempio litio triflato, LiCF_3SO_3) separa il comparto anodico da quello catodico,

➤ Elettrolita immobilizzato in matrice polimerica tipo poliacrilonitrile, polimetilmetacrilato o anche cellulosa

➤ Materiale catodico (polo positivo) ossidi di metalli di intercalazione (V_6O_{13} , TiS_2 , MnO_2 , Cr_3O_8 , ecc.)

La cella è rappresentata dalla seguente catena galvanica la cui fem dovrebbe essere di 2.8 V

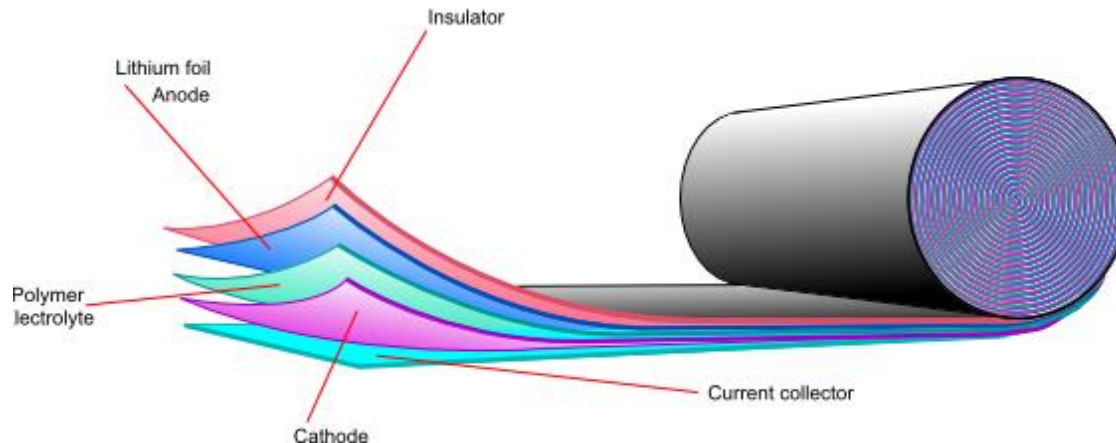


➤ Nel processo di scarica, alla densità di corrente di circa 1 mA/cm^2 , il potenziale si stabilizza intorno ai 2 Volt, con una energia specifica di circa 200 Wh/kg .



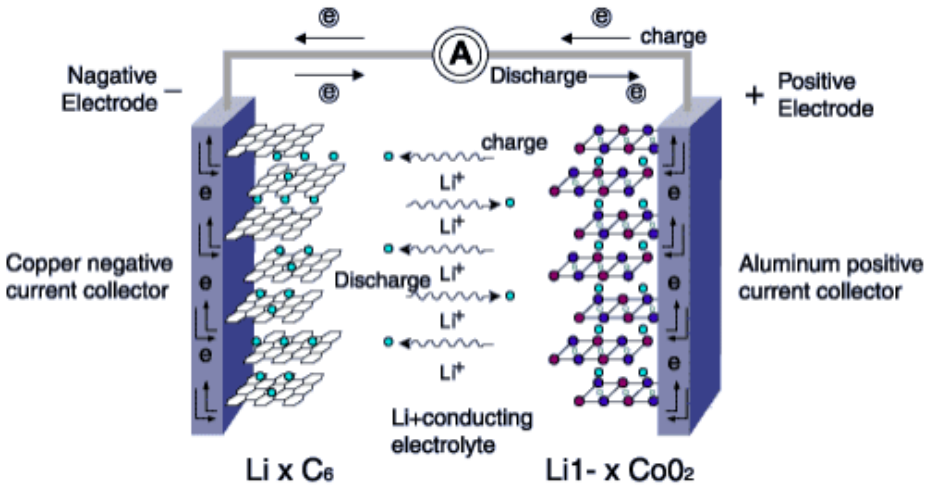
Celle al litio: Celle secondarie al litio ad elettrolita solido

- Un sottile film di **PEO drogato con sali di litio** (25-50 μm) separa il comparto anodico da quello catodico,
- V_6O_{13} , TiS_2 , MnO_2 , Cr_3O_8 , ecc. vanno impastati con grafite e PEO per aumentare la conducibilità elettronica e stabilità meccanica
- Questa pasta è depositata con uno spessore di 50-75 μm su un portacorrente (< 25 μm di spessore) di Cu o Ni.
- La cella ha uno spessore complessivo di 150÷200 μm e può essere avvolta a spirale per costituire un cilindro.



- Limite di utilizzo alle basse temperature a causa dell'abbattimento della conducibilità

Celle al litio: Celle secondarie al litio ione “rocking-chair”



Difetti delle batterie litio metallico:

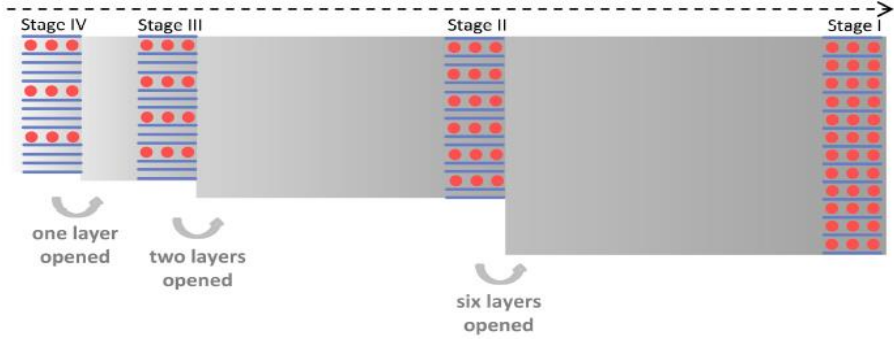
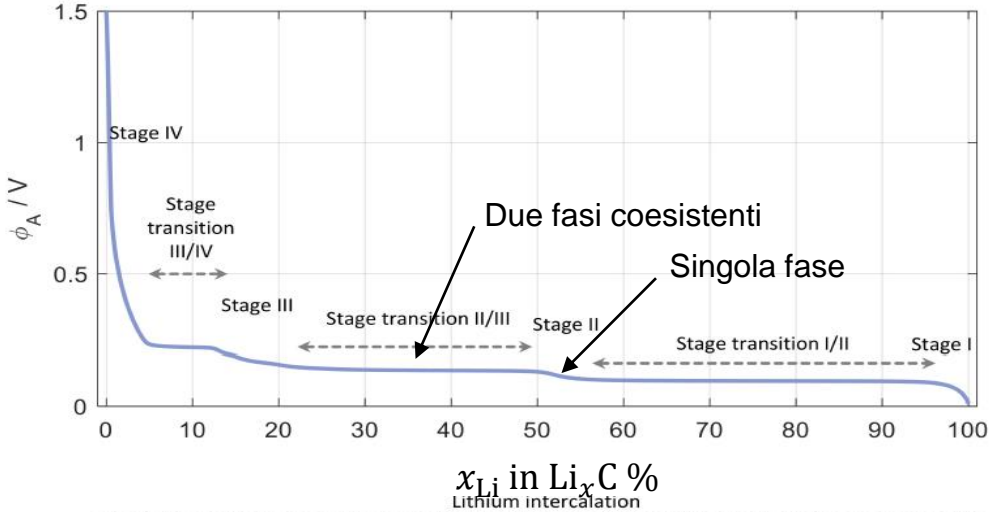
- ❖ numero di cicli limitati,
- ❖ elevati costi
- ❖ pericolose operazioni di produzione a causa dell'utilizzo di litio metallico come polo negativo.

- Le **celle secondarie al litio-ione** utilizzano come anodo composti di carbone che possono intercalare litio al posto del litio metallico
- Come materiale catodico vengono utilizzati ugualmente composti in grado di dare intercalazione (ossidi come LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , ecc.)
- Elettroliti (LiAsF_6 in polipropilencarbonato, LiPF_6 in polietilencarbonato e dietilcarbonato, ecc.)

il processo di cella è il passaggio di ioni Li^+ dal materiale anodico al materiale catodico: si tratta di un processo altamente reversibile, con piccole modificazione strutturale dei materiali elettrodici (non c'è effetto memoria),

Celle al litio: Celle secondarie al litio ione “rocking-chair”

- L'elettrolita si decompone al lato anodico in quanto non è stabile a potenziali inferiori a 1.5 V vs Li⁺/Li.
- Forma un SEI protettivo conduttore ionico che impedisce ulteriore decomposizione
- La variazione di volume dell'anodo di grafite durante i cicli di intercalazione rompe il SEI
- Il litio viene consumato nella continua formazione del SEI, perdita di capacità



Celle al litio: Celle secondarie al litio ione “rocking-chair”

- Materiali anodici e catodici differenti, nei quali il potenziale chimico del litio, differisce di alcuni elettronvolt possono essere utilizzati in alternativa alla grafite SnO_2 , TiO_2 , SiO , GeO_2
- Altri materiali anodici per intercalazione sono ossidi di metalli tipo TiO_2 nanostrutturata nelle varie forme polimorfe (Rutile, anatase, brookite, bronze)

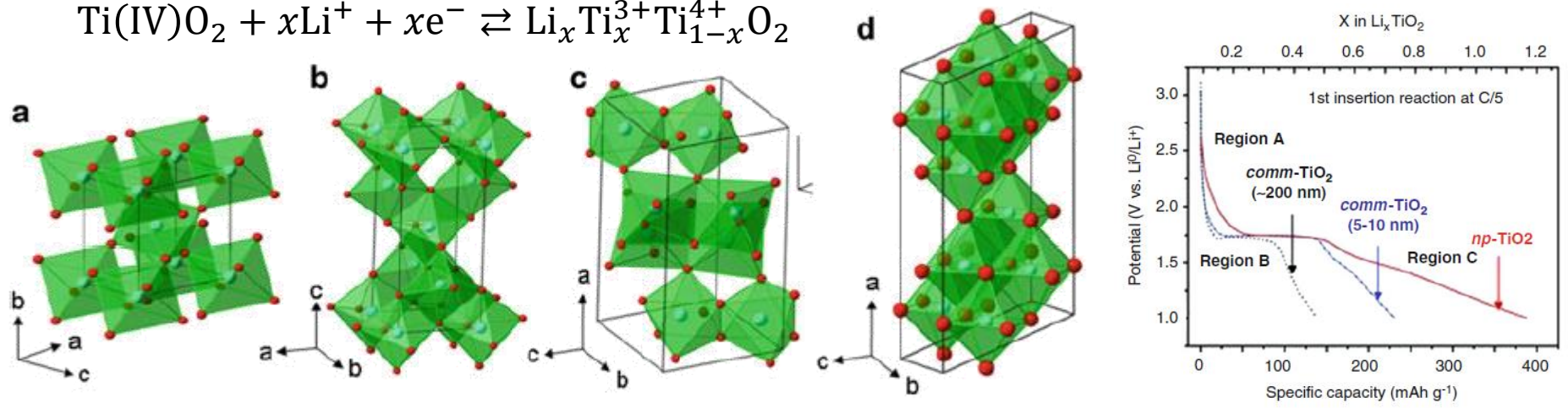
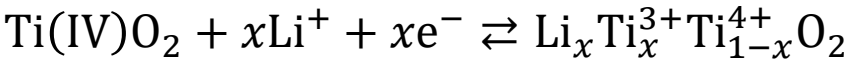


Fig. 10.6 (a) Rutile, (b) anatase, (c) brookite, and (d) bronze (B) of TiO_2 . Reproduced with permission from [222]. Copyright 2009 Elsevier

- Importante effetto della morfologia e dimensioni delle particelle sul processo di intercalazione (da bulk a nanomateriali)
- L’intercalazione comporta un lieve aumento di volume per cui la reversibilità ottimale si raggiunge con $0 < x < 0.7$

Celle al litio: Celle secondarie al litio ione “rocking-chair”

- Quando vengono assemblate sono completamente scariche; il trasferimento di litio da un comparto (materiale intercalato) all'altro (materiale che può intercalare) non è termodinamicamente favorito

L'intercalazione del litio nel materiale anodico avviene imponendo un potenziale dall'esterno.

- Il voltaggio della batteria dipende dalla differenza di potenziale chimico del litio tra i due materiali d'intercalazione. Nel caso di C/LiMn₂O₄ il potenziale di cella è compreso tra 4.35 e 2.3 V, nel caso di TiO₂ / LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ è di 3 V

Caratteristiche delle batterie litio-ione:

- ❖ capacità di circa 25 Ah/kg,
- ❖ un potenziale compreso tra 3 e 3.7 V
- ❖ una energia specifica intorno a 80 Wh/kg:

valori questi molto superiori a quelli offerti da altre batterie ricaricabili senza litio (Ni-Cd e Ni-MH) che presentano valori di potenziale più bassi ($\cong 1.3$ V) e quindi densità energetiche inferiori.

Celle al litio: Celle secondarie al litio ione “rocking-chair”

- Durante il processo di ricarica il LiCoO_2 rilascia ossigeno che può reagire con l'elettrolita infiammabile oltre che con il Co_3O_4 . Inoltre il Co_3O_4 aumenta la resistenza del dispositivo aumentando il rischio di surriscaldamento.
- Durante il processo di ricarica il dimetilcarbonato può decomporre a CO_2 che aumenta la pressione interna del dispositivo che esplose



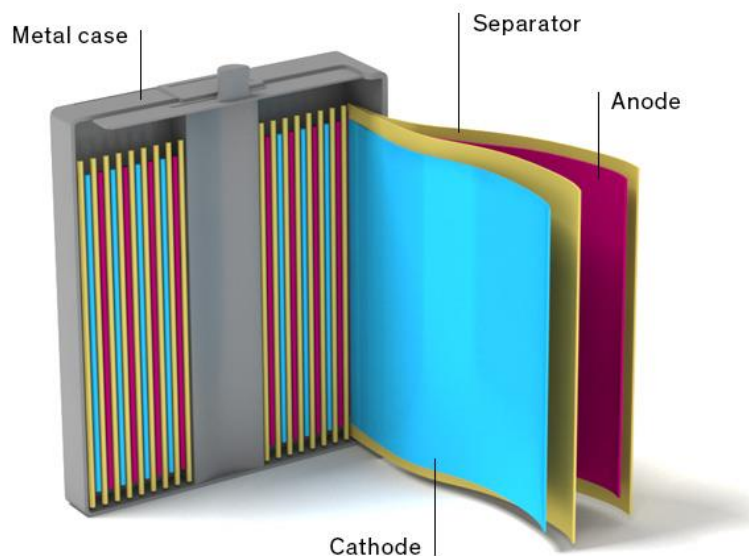
L'evoluzione più recente delle batterie Li ione sono Li polimero (Li-Poly o LiPO), che sono sempre batterie secondarie che funzionano sullo stesso principio del trasferimento degli ioni Li^+ dall'intercalazione anodica a quella catodica (e viceversa), in cui il conduttore ionico è un polimero solido permeabile agli ioni Li non infiammabile, come sono invece i solventi organici usati nelle celle Li ione.

Celle al litio: Celle secondarie al litio-polimero

La caratteristica innovatrice delle celle litio-polimero è quella di

- ❖ non avere bisogno di un contenitore rigido di metallo,
- ❖ poter assumere qualsiasi dimensione
- ❖ ed avere una grande flessibilità.

- La cella si ottiene per laminazione dei due elettrodi (intercalatori) ed il separatore (il polimero conduttore) ottenendo una **lamina sottile** (quindi con resistenza interna non eccessiva), di **area estesa** quanto si vuole (quindi con grande capacità), di **basso peso** (quindi con grande energia specifica, 20% in più delle classiche Li ione e circa tre volte le Ni-Cd e Ni-MH).

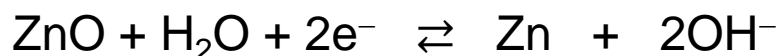


Il polimero conduttore può essere il PEO + LiPF_6 , ma anche altri conduttori ionici permeabili al Li^+ . Naturalmente si capisce che si tratta di celle completamente allo stato solido, con tutti i vantaggi che ne derivano.

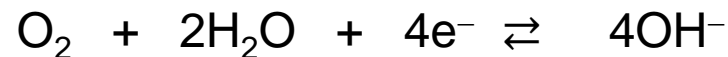
Celle Metallo-Aria

Celle Zinco-Aria

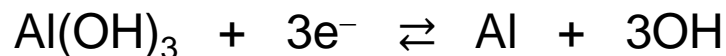
Scarica Anodica ($E_{Zn^{2+}/Zn}^{\ominus} = -1.26$)



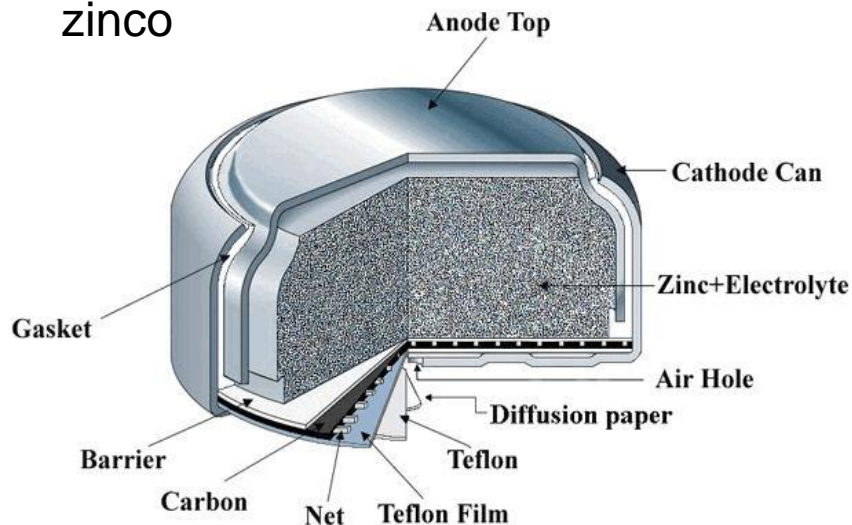
Scarica Catodica ($E_{O_2/OH^-}^{\ominus} = 0.4$)



Celle alluminio-Aria

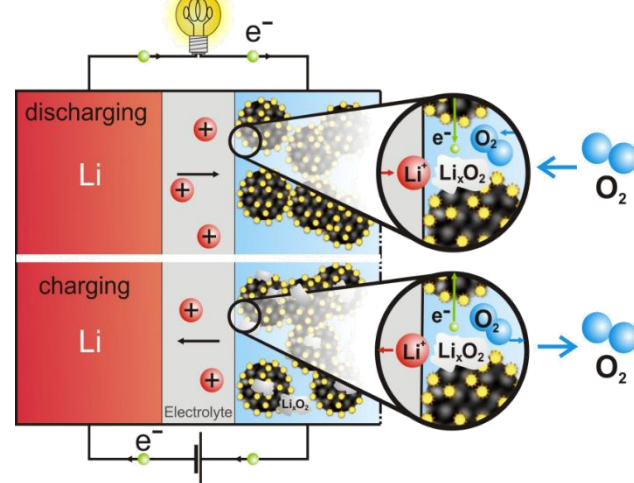
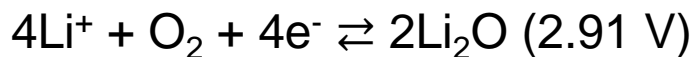
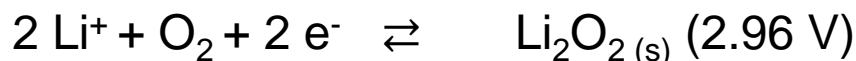


- All'elettrodo positivo (riduzione di O_2) è necessario utilizzare un catalizzatore per aumentare la velocità di reazione ($La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$)
- Possibilità di alimentare la batteria con elettrodi sostituibili di zinco o con pellet di zinco



Celle Metallo-Aria-Litio-Aria

- Cella Li-aria in solvente non acquoso



Problemi legati al catodo (carbone)

- La riduzione completa di O_2 a Li_2O comporta maggiore energia specifica e densità di energia.
- La reazione tetraelettronica non è favorita per i substrati che danno un legame debole con l'ossigeno, come il carbonio serve un **catalizzatore** (Pt, Au, Pd, ossidi di Co e Mn).
- Dal un punto di vista cinetico, la formazione di Li_2O_2 comporta una maggiore reversibilità

Problemi legati all'anodo (litio metallico)

- ❖ formazione di dendriti durante la carica
- ❖ l'efficienza della ciclazione
- ❖ stabilità del solvente/elettrolita
- ❖ conseguenti problemi di sicurezza

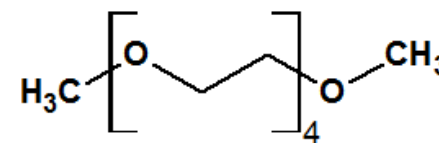
Celle Metallo-Aria-Litio-Aria

Utilizzo di filtri per l'aria

- ❖ No H₂O per reazione con litio
- ❖ No CO₂ per reazione di carbonato di litio

Problemi legati al solvente

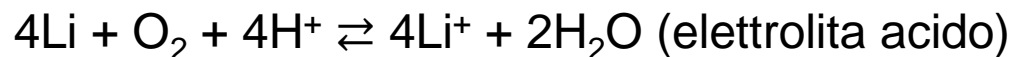
- ❖ formazione di radicale superossido altamente reattivo



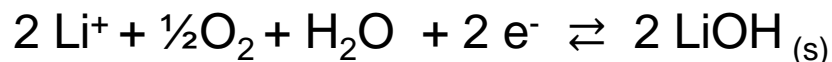
Nuovi solventi organici come gli eteri (no carbonati), tipo TEGDME (tetraethylene glycol dimethyl ether).

Celle Metallo-Aria-Litio-Aria

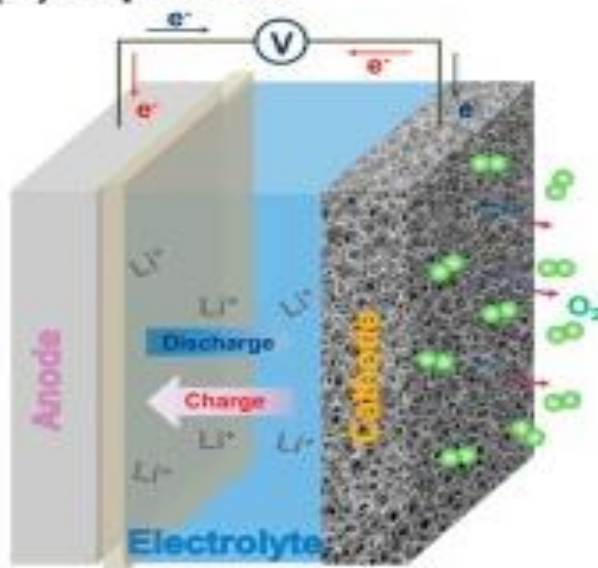
➤ Celle Li-aria in solvente acquoso



dove il processo catodico è:



(b) Aqueous

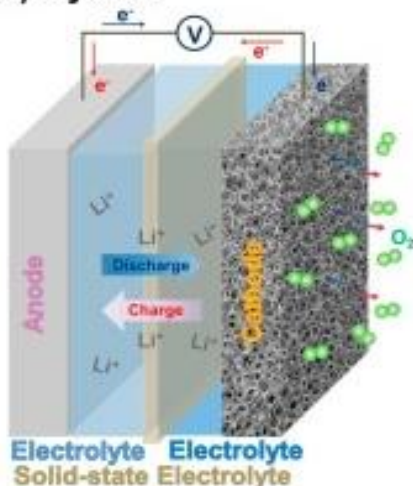


- È necessario impedire il contatto tra H_2O e Li , il che richiede di ricoprire la lamina di Li con una membrana impermeabile a H_2O , ma permeabile agli ioni Li^+ .
- Attualmente si usa una membrana LISICON (Lithium Super Ionic CONductor, $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$

Celle Metallo-Aria-Litio-Aria

➤ Celle Li-aria in solvente acquoso

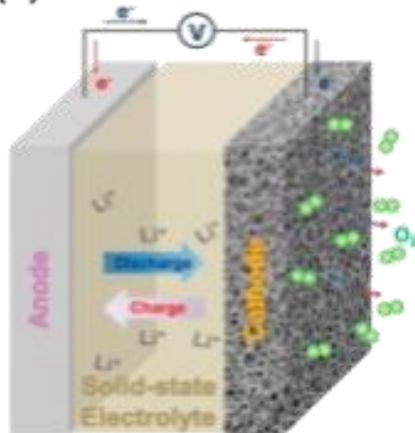
(c) Hybrid



➤ È necessario l'uso di un separatore

➤ Celle Li-aria ad elettrolita solido

(d) Solid-state



l'elettrolita solido del tipo "LISICON, polimerico-ceramico, vetro-ceramico o un elettrolita solido organico permettono il passaggio di ioni Li⁺ da anodo a catodo.

buona stabilità e ricaricabilità

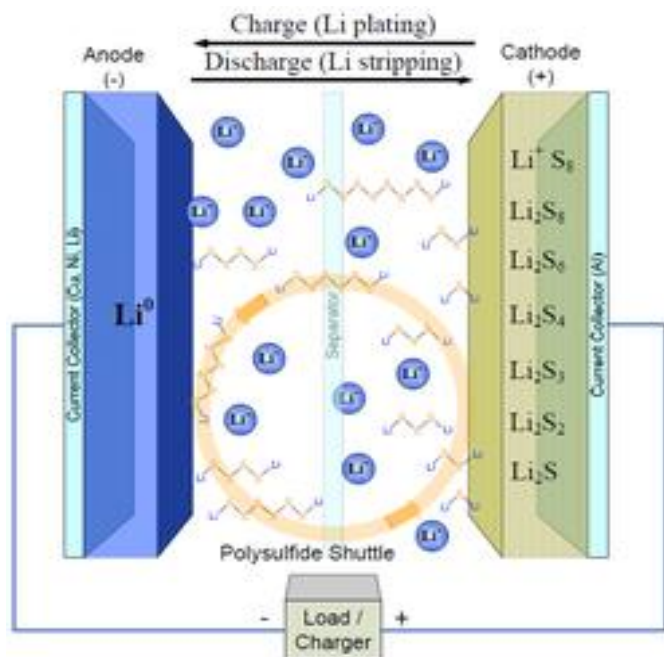
- non c'è formazione di dendriti,
- bassa conduttività, la capacità e la densità di energia
- il limitato trasporto dell'ossigeno per ostruzione dei pori dovuta agli ossidi di litio.

Celle Litio-Zolfo

- Altissima energia specifica teorica: con un valore prossimo ai 2600 Wh/kg ed una tensione di 2.1 V



- l'anodo è litio metallico, mentre il materiale attivo che compone il catodo è zolfo

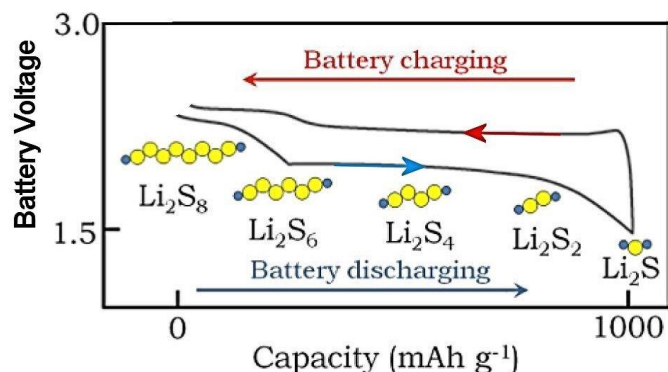


I **problemi maggiori** sono correlati alla solubilità del polisolfuro di litio (Li₂S_n),

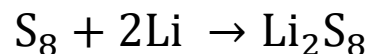
- Bassa conducibilità dei composti dello zolfo (aggiunta di carbonio)
- bassa ciclabilità,
- bassa efficienza di carica,
- scarsa sicurezza e un alto tasso di autoscarica.
- Aumento di volume notevole (rigonfiamento)

Solvente: i polisolfuri reagiscono con la maggior parte dei comuni solventi elettrolitici, come esteri, carbonati e fosfati. I solventi adatti le celle Li-S limitati solo gli eteri lineari e ciclici, come dimetiletere (DME) e 1,3-diossolano (DOL).

Celle Litio-Zolfo



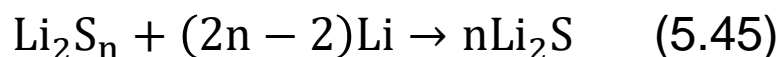
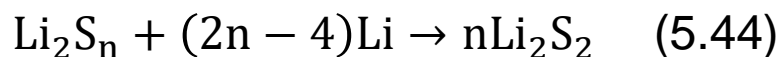
Regione I: a 2.2 e 2.3 V. formazione di un catodo liquido



Regione II: aumento della viscosità



Regione III: a 1,9-2,1 V, (contribuisce alla maggiore capacità di una cella Li-S).



Regione IV: processo è cineticamente lento e generalmente soffre di elevata polarizzazione dovuta alla natura non conduttiva e insolubile di Li_2S_2 e Li_2S .

