



Ricerca di Sistema elettrico

## Batterie metallo-aria: stato dell'arte e prospettive

*Maria Montanino, Pier Paolo Prosinì*

BATTERIE METALLO ARIA: STATO DELL'ARTE E PROSPETTIVE

Maria Montanino, Pier Paolo Prosini (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studio e sviluppo di metodi di accumulo alternativi a quelli al litio-ione

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 BATTERIE RICARICABILI METALLO-ARIA.....	5
1.1 CATALIZZATORI PER ELETTRODI AD ARIA .....	6
1.2 CATALIZZATORI A BASE DI METALLI NOBILI E LORO LEGHE .....	6
1.3 MATERIALI CARBONIOSI.....	7
1.4 CATALIZZATORI A BASE DI OSSIDI DEI METALLI DI TRANSIZIONE .....	7
1.5 COMPOSTI MISTI ORGANICI-INORGANICI .....	7
2 TIPI DI BATTERIE METALLO-ARIA .....	8
2.1 BATTERIE RICARICABILI FERRO-ARIA.....	8
2.2 BATTERIE RICARICABILI ZINCO-ARIA .....	8
2.3 BATTERIE RICARICABILI LITIO-ARIA.....	8
2.4 BATTERIE LITIO-ARIA: ELETTROLITI E MECCANISMO DI REAZIONE.....	9
2.5 ANODO DI LITIO METALLICO: DEGRADAZIONE .....	10
3 CONCLUSIONI.....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	11

## Sommario

In questo rapporto sono descritti i principali sistemi di accumulo ricaricabili del tipo metallo-aria. Il rapporto inizia con il prendere in rassegna i principali catalizzatori utilizzati nei sistemi metallo-aria per agevolare la reazione di ossidoriduzione dell'ossigeno. In particolare vengono analizzati i metalli nobili e le loro leghe, gli elettrodi a base carboniosa, quelli contenenti gli ossidi dei metalli di transizione ed infine i sistemi misti organici-inorganici. Successivamente si passa ad analizzare i principali tipi di batterie ricaricabili metallo-aria, ed in particolare vengono illustrate le proprietà delle batterie contenenti ferro, zinco e litio. Quest'ultimo tipo di batteria è poi ulteriormente illustrato andando a prendere in considerazione i vari tipi di elettroliti, il meccanismo di reazione e i problemi legati alla degradazione dell'anodo di litio metallico. In definitiva questo rapporto pone le basi per l'inizio di uno studio più accurato sui sistemi di accumulo metallo aria ed in particolare sui sistemi litio aria che, al momento rappresentano l'ultima frontiera nel campo dei sistemi a più alta densità di energia.

## Introduzione

A causa della alta densità energetica le batterie metallo-aria rappresentano una risorsa energetica promettente per l'elettronica di nuova generazione, il trasporto elettrico e lo stoccaggio [1].

Una batteria metallo-aria consiste di un elettrodo negativo metallico e di un elettrodo positivo di aria. Il materiale attivo dell'elettrodo positivo è l'ossigeno contenuto nell'aria, leggero e normalmente reperibile ovunque. Poiché l'ossigeno è fornito dall'esterno, la maggior parte dell'interno della batteria può essere destinata all'alloggio dell'elettrodo negativo, facendo sì che le batterie metallo-aria abbiano grandi capacità specifiche (l'energia specifica e volumetrica possono raggiungere più di 500 Wh/Kg e 1000 Wh/L rispettivamente). Le caratteristiche desiderabili per l'elettrodo negativo sono un potenziale redox negativo o un forte potere riducente, basso peso molecolare, ed una grande variazione di valenza durante la scarica. Candidati promettenti come elettrodi negativi includono litio, alluminio, magnesio, zinco e ferro [2].

### 1 Batterie ricaricabili metallo-aria

Le batterie metallo aria ricaricabili hanno attirato molta attenzione come possibili alternative alle batterie litio-ione per coprire quella parte di mercato che necessita di alte densità energetiche, esse infatti risultano da questo punto di vista di gran lunga superiori alle altre ricaricabili presenti sul mercato [3].

La ricerca si è concentrata sullo studio di materiali e principi di costruzione di elettrodi bifunzionali ossigeno/aria, e in particolare sui materiali cataliticamente attivi che sono un componente chiave in questi sistemi di accumulo. Mentre in elettroliti acidi normalmente è necessario usare catalizzatori a base di metalli nobili, con gli elettroliti alcalini è possibile usare ossidi di metalli di transizione meno costosi che abbiano strutture simili alla perovskite, al pirocloro o strutture a spinello [4]. Mentre generalmente la configurazione delle batterie ricaricabile è un sistema chiuso, la caratteristica particolare delle batterie metallo-aria è la struttura aperta poiché queste batterie usano ossigeno gassoso come materiale catodico. Ci sono vari tipi di batterie metallo-aria che utilizzano diverse specie metalliche, e che hanno meccanismi di reazione molto variabili e che quindi richiedono diversi tipi di componenti. Tipicamente le batterie metallo-aria sono divise in due tipi a seconda del tipo di elettrolita utilizzato: quelle con elettrolita acquoso, non sensibili all'umidità, e quelle che invece, vengono degradati dall'umidità e quindi usano elettroliti a base di solventi aprotici.

Tra le batterie metallo-aria metalli come Ca, Al, Fe, Cd e Zn sono appropriati per elettroliti acquosi; le batterie zinco-aria in particolare hanno un ottimo potenziale come sistema alternativo di stoccaggio. L'alluminio è corrosivo più facilmente dello zinco in soluzione alcalina per cui si preferiscono le batterie Zn-Aria sebbene quelle Al-aria mostrino maggiore densità di carica. Inoltre lo Zn è anche poco costoso e abbondante, ha un basso potenziale di equilibrio, ha basso impatto ambientale, un profilo piatto di tensione durante la scarica e una lunga vita di conservazione [5]. Il vantaggio più grande che però presentano le batterie Zinco-aria alcaline è che catalizzatori a base di metalli non nobili possono essere usati per la reazione di riduzione dell'ossigeno. La densità energetica teorica delle batterie Zn-Aria è 1084 Wh/Kg.

Nel 1996 Abraham introdusse le batterie Litio-aria ricaricabili composte da una membrana di polimero organico conduttivo di  $\text{Li}^+$ , un anodo di litio metallico e un elettrodo costituito da un composito a base di carbone [6]. Il litio metallico però è esplosivo a contatto con acqua per cui sono necessari elettroliti non acquosi. L'ossigeno è ridotto durante la scarica a formare  $\text{Li}_2\text{O}_2$  o  $\text{LiO}_2$ , mentre durante la carica gli ossidi di litio sono elettrochimicamente decomposti a Li e  $\text{O}_2$ . La densità specifica di energia di una batteria Li-aria è 5200 Wh/Kg, compresa la massa di ossigeno. Sebbene queste batterie mostrassero densità energetiche molto superiori rispetto alle batterie litio-ione (circa 200-250 Wh/Kg) inizialmente non suscitavano grande interesse. Solo nel 2006 furono riprese dal gruppo di Bruce [7] che mostrarono interessanti performance elettrochimiche di questi dispositivi per applicazioni pratiche, trascinando altri gruppi a condurre ricerche su questi dispositivi.

Di seguito sarà riportata una breve trattazione dei materiali usati come catalizzatori nelle varie tipologie di batterie metallo-aria secondarie: questo è l'argomento più importante e investigato per rendere queste batterie effettivamente commercializzabili. Quindi sarà fatto una panoramica dei vari tipi di dispositivi e tecnologie che li coinvolgono; l'attenzione verrà però rivolta essenzialmente alle batterie Zn-Aria e Li-Aria che sono quelle che maggiormente studiate dai ricercatori negli ultimi dieci anni.

### 1.1 *Catalizzatori per elettrodi ad aria*

Poiché la reazione catodica di una batteria metallo-aria è generalmente un processo catalitico, l'elettrocatalizzatore nell'elettrodo ad aria gioca un ruolo fondamentale nel determinare le performance dell'elettrodo. Catalizzatori per la reazione di riduzione dell'ossigeno sono stati ampiamente studiati per molti anni nella tecnologia delle fuel cell in cui il catalizzatore del catodo determina l'efficienza di conversione ed è responsabile dell'alto costo. In linea di principio molti dei materiali usati come catalizzatori nelle fuel cell possono essere usati anche nelle batterie metallo-aria. A tale scopo una grande varietà di metalli sono stati investigati (metalli nobili, leghe metalliche, ossidi metallici, metalli di transizione, macrocicli di metalli...) e molte review sono reperibili in letteratura [8,9]. Gli elettrocatalizzatori per batterie metallo-aria sono suddivisibili in quattro classi: 1) catalizzatori a base di metalli nobili; 2) catalizzatori a base di materiali carboniosi; 3) catalizzatori a base di ossidi di metalli di transizione; 4) catalizzatori compositi inorganici/organici.

### 1.2 *Catalizzatori a base di metalli nobili e loro leghe*

I metalli nobili del gruppo del platino e il platino stesso sono stati ampiamente studiati come catalizzatori per la reazione di riduzione dell'ossigeno e continuano ad essere molto interessanti per questo scopo a causa della loro alta stabilità e della loro alta attività elettrocatalitica. Proprio per questo il platino è utilizzato come termine di paragone negli studi su catalizzatori alternativi. Lo stato dell'arte dell'elettrocatalizzatore per la reazione di riduzione dell'ossigeno è rappresentato dal platino disperso, in forma di nanoparticelle, su un supporto ad alta area superficiale, come, ad esempio, carbone. Ciò nonostante, a causa dell'alto costo e della scarsità del platino, si cerca di utilizzare leghe di platino con altri metalli nobili o con metalli di transizione al fine di migliorare le performance e ridurre i costi. È necessario però concentrare gli sforzi per cercare di aumentare l'attività catalitica di questi materiali alternativi a base di metalli preziosi rendendoli egualmente validi come catalizzatori e aumentandone la stabilità, al fine di rendere minima la quantità di platino (o metallo prezioso) utilizzata. Recentemente sono stati fatti notevoli progressi nella comprensione delle proprietà catalitica e del meccanismo di azione delle leghe di platino (Pt3M) [10-12]. Le tendenze elettrocatalitiche dei materiali appaiono dipendenti dalla relazione tra la composizione della superficie, l'attività specifica e la struttura elettronica delle superfici di Pt3M (M = Fe, Co, Ni, Ti, V) [13]. Esperimenti recenti hanno confermato la altissima stabilità e attività della lega Pt-Y [14]. Oltre alla composizione anche la struttura della lega ha un effetto importante sull'attività catalitica: è stato trovato che modificare le nanoparticelle di Pt con cluster di Au può stabilizzare notevolmente il catalizzatore innalzando il potenziale di ossidazione [15]. Una conoscenza approfondita dell'effetto della composizione, della struttura delle dimensioni e della forma sulle caratteristiche catalitiche per la reazione di riduzione dell'ossigeno è sicuramente illuminante per concentrare gli sforzi nel disegnare, progettare e fabbricare catalizzatori più efficienti ed economici. Inoltre in quanto all'uso di catalizzatori a base di metalli nobili per le batterie metallo-aria la possibilità di riciclare questi materiali è imperativo, ma per realizzare la ciclazione di una batteria metallo-aria è necessario realizzare non solo una accelerazione della reazione di riduzione dell'ossigeno in scarica ma anche mediare la reazione di evoluzione dell'ossigeno in carica; fortunatamente i metalli nobili funzionano come elettrocatalizzatori per entrambe le reazioni. Inoltre per ottenere un effetto sinergico è possibile combinare un metallo che è molto attivo per la reazione di riduzione dell'ossigeno e uno che è altamente attivo per la reazione di evoluzione dell'ossigeno creando un

catalizzatore bifunzionale. Recenti applicazioni di nano particelle di Pt-Au in celle Li-O<sub>2</sub> hanno mostrato effetti promettenti [16].

Metalli preziosi più economici come Pd e Ag sono stati studiati ampiamente a causa della loro discreta attività e maggiore abbondanza [17-29]. In particolare, Ag mostra una buona attività catalitica ad un costo del solo 1% di quello del Pt, anche se è meno stabile e meno attivo nei confronti degli intermedi di reazione anodica. La reazione di riduzione di ossigeno elettrocatalitica su cristallo singolo di Ag (III) mostra una dipendenza dal pH [19]. Studi recenti hanno mostrato come membrane porose di Ag promuovano la funzione elettrocatalitica [25-27] con alta densità di corrente scambiata. I catalizzatori a base di Ag risultano più adatti ad essere usati in elettrolita alcalino e sono materiali catodici promettenti con un buon bilancio tra costo e performance.

### 1.3 Materiali carboniosi

A causa della scarsità e dell'alto costo del Pt la ricerca è volta allo sviluppo di catalizzatori che non ne prevedano l'impiego e che diano comunque buone performance in batteria. L'alternativa meno costosa al Pt sono i materiali a base di carbone molto studiati sia come materiali di supporto per catalizzatori sia come catalizzatori, senza metallo, nella chimica elettrocatalitica dell'ossigeno. I carboni generalmente vantano ottime proprietà come basso costo, abbondanza, bagnabilità, alta area superficiale, buona conducibilità elettrica e buona stabilità [30]. I catalizzatori più sviluppati sono generalmente supportati su carbone finemente suddiviso, con particelle nanometriche e buona dispersione. Le performance degli elettrodi grafitici però può variare con la struttura interna, la morfologia e gli effetti superficiali causati da terminali e modificazioni superficiali. L'attività catalitica può inoltre essere influenzata anche dalla dimensione dei pori, dallo spessore e dalla cristallinità; la funzionalizzazione del carbone usato come supporto attraverso modificazioni superficiali o drogaggio aumenta la durata del catalizzatore.

Nelle celle litio-aria c'è relativamente meno dipendenza dal catalizzatore. Studi recenti hanno dimostrato che nanostrutture di carbone come nanofibre o *nanosheet* di grafene possono essere usati come catodo per batterie Li-O<sub>2</sub> sia con elettroliti acquosi che con elettroliti ibridi acquosi-organici [31-34].

L'impiego di nanostrutture di carbonio con morfologie ottimizzate può offrire grandi opportunità di batterie metallo-aria a alte performance.

### 1.4 Catalizzatori a base di ossidi dei metalli di transizione

Un'ulteriore alternativa ai metalli nobili nella catalisi per le batterie metallo-aria è rappresentata dagli ossidi dei metalli di transizione [35]. I loro principali vantaggi sono l'abbondanza, il basso costo, e il basso impatto ambientale. Molti di loro hanno una notevole perdita di stabilità in ambiente acido e risultano invece sufficientemente stabili in ambiente alcalino: ciò li rende utilizzabili come catalizzatori elettrochimici. Per esempio gli ossidi di titanio si sono dimostrati ottimi supporti funzionalizzati sia per catalizzatori a base di metalli nobili che non [36-38]. Supporti di ossido di titanio nanostrutturato possono modificare la struttura elettronica del platino in modo da ottenere una alta stabilità strutturale e chimica grazie alla forte interazione tra metallo e supporto [38]. Nitruri di titanio possono essere utilizzati come catalizzatori catodici efficienti [39]. Carburi di metalli di transizione, specialmente nanometrici, possono agire come supporti promettenti nel promuovere l'attività e la stabilità di elettrocatalizzatori a base di Pt e Pd [40,41].

### 1.5 Composti misti organici-inorganici

Con questo termine semplificato si vuole indicare tutti quei composti in cui in una matrice organica sono stati integrati centri metallici inorganici; grandi sforzi sono stati profusi per sviluppare questi materiali come elettrocatalizzatori per la reazione di riduzione dell'ossigeno. Questa promettente famiglia di elettrocatalizzatori alternativi include metalli di transizione, complessi macrociclici, composti metallo-

polimero e loro derivati da trattamenti termici. In particolare i macrocicli dei metalli di transizione sono stati ampiamente studiati, a partire dal processo di sintesi fino al meccanismo di azione catalitica come riportato recentemente in molti lavori. [1, 35, 42-44].

## 2 Tipi di batterie metallo-aria

Le batterie genericamente chiamate metallo-aria si distinguono essenzialmente in base al metallo che costituisce l'anodo della batteria. Di seguito è riportata una breve descrizione dei vari tipi di batteria metallo-aria ricaricabili.

### 2.1 Batterie ricaricabili ferro-aria

Le batterie Ferro-aria sono state essenzialmente studiate come sistema di alimentazione, ricaricabile per veicoli elettrici. Questo tipo di batterie ha un'energia specifica teorica di circa 1000 Wh/Kg utilizzando l'ossigeno presente nell'aria come elettrodo positivo. Purtroppo allo stato attuale l'energia specifica delle celle pilota è di circa il 10% del valore atteso. Queste batterie soffrono dell'alta sovratensione dell'elettrodo negativo di ferro che porta a una grande dissipazione di calore[45].

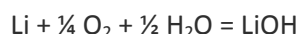
### 2.2 Batterie ricaricabili zinco-aria

Nell'ultima decade c'è stato un grande sviluppo delle batterie litio-ione e nel loro impiego in piccoli elettrodomestici; purtroppo la massima densità di energia delle attuali batterie litio-ione non è sufficiente per alcune applicazioni quali, ad esempio, i veicoli elettrici per cui sono richieste densità energetiche di gran lunga superiori e per le quali le batterie metallo-aria sembrano essere buoni candidati, avendo densità energetiche elevate, in particolare la ricerca si è concentrata sulle batterie litio-aria e zinco-aria.

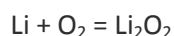
Le batterie ricaricabili Zinco-aria sono fonti di energia promettenti che utilizzano materiali poco costosi e a basso impatto ambientale. L'alta carica specifica degli elettrodi di zinco e di ossigeno offre la possibilità di disegnare batterie con energie specifiche eccezionalmente elevate. Inoltre le batterie zinco-aria sono acquose e non pericolose, cosa molto importante per tante applicazioni. Va detto che però l'efficienza energetica e la ciclabilità di queste batterie ad alta potenza va migliorata, mentre a bassa potenza queste batterie hanno dimostrato una stabilità su centinaia di cicli col 60% dell'efficienza energetica, con energie specifiche pratiche nell'intervallo di 90-120 Wh/Kg. Sfortunatamente questo tipo di batterie non è ancora disponibile in commercio [46].

### 2.3 Batterie ricaricabili litio-aria

Ad una tensione nominale di circa 3V, l'energia specifica teorica per una batteria litio-aria è di oltre 5000 Wh/Kg per la reazione che forma idrossido di litio (LiOH)



e 11000 Wh/Kg per la reazione che porta alla formazione di perossido di litio (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)



o per la reazione del litio con l'ossigeno disciolto nell'acqua di mare, competendo con la densità energetica delle fuel cell a idrocarburi e superando di gran lunga le batterie litio-ione che hanno un'energia specifica teorica di circa 400 Wh/Kg. La corrosione dell'elettrodo negativo dovuta alla reazione dell'anodo metallico con l'acqua e con l'ossigeno nell'elettrolita acquoso è un problema comune alle batterie zinco-



aria e alluminio-aria, ma lo è ancora di più nel caso di elettrodi in litio metallico. Con l'introduzione di elettrodi di litio protetti lo sviluppo delle batterie litio-aria dovrebbe portare alla commercializzazione di batterie con densità energetiche che non hanno precedenti in un breve futuro, combinando gli sforzi della ricerca sia su batterie litio-aria che su batterie litio-ossigeno dall'acqua marina, data l'alta densità energetica teorica per la coppia litio-aria è ragionevole ipotizzare la commercializzazione di batterie che superino i 1000 Wh/Kg (Wh/L) [47].

## 2.4 Batterie litio-aria: elettroliti e meccanismo di reazione

Ci sono quattro tipi di batterie Litio-aria classificata a seconda dell'elettrolita e in particolare di dove è disciolto il sale di litio:

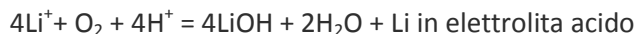
1. Solventi non acquosi (aprotici)
2. Solventi acquosi
3. Solventi ibridi, miscele di acqua e solventi non acquosi
4. Elettroliti completamente solidi
- 5.

Tutti e quattro i tipi utilizzano litio metallico come anodo e ossigeno gassoso come catodo, ciò nonostante i meccanismi di reazione su cui si basano differiscono a seconda del solvente dell'elettrolita.

La configurazione del sistema basato su elettrolita non acquoso è simile a quella delle batterie Litio-ione: le batterie Litio-aria di questo tipo usano ossigeno gassoso come catodo per cui è necessario aggiungere al catodo composti costituiti da carbone e catalizzatore nonché  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , mentre all'anodo è necessario usare litio metallico che. La sostanziale differenza con le batterie litio-ione è che le batterie Litio-aria necessitano di una struttura aperta poiché l'ossigeno è ottenuto dall'aria, questo sistema richiede quindi componenti aggiuntivi come, ad esempio, membrane di disidratazione dell'aria. [48,49]. Come già detto le prime batterie litio-aria furono introdotte da Abaham che ipotizzò un meccanismo di reazione che poi fu rivisto dal gruppo di Bruce per quanto riguarda il meccanismo di decomposizione del perossido di litio e dal gruppo di Lu per quanto concerne il calcolo dei potenziali standard di reazione [50].

Recentemente Laoire e il suo gruppo [51] hanno condotto uno studio fondamentale sull'influenza del solvente sulla reazione di riduzione dell'ossigeno per chiarire il meccanismo di reazione dell'elettrodo di ossigeno basato su analisi elettrochimiche e di raggi X, in base al quale suggeriscono il seguente meccanismo di reazione per la riduzione di  $\text{O}_2$  che procede a *step* attraverso la formazione di  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  e  $\text{O}^{2-}$  come prodotti e il primo prodotto della riduzione dell'ossigeno è l'ossido di litio  $\text{LiO}_2$  secondo un processo che coinvolge un elettrone. Questi processi elettrochimici prevedono reazioni cineticamente irreversibili o quasi-reversibili con conseguente alta polarizzazione per l'evoluzione della reazione dell'ossigeno. Anche il gruppo di Laoire riportò della notevole influenza del solvente sulla cinetica della reazione: solventi ad alto numero di donazione aumentano la stabilità del complesso del litio solvatato con l'ossigeno dovuto al fatto che la acidità dell'acido forte di Lewis viene modulata. Ciò suggerisce che la coppia  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  possa essere inserita in solventi con alti numeri di donazione. In solventi a basso numero di donazione, infatti,  $\text{O}_2^-$  tende a decomporsi od a subire una veloce riduzione elettrochimica a  $\text{O}_2^{2-}$ . I superossidi possono reagire con solventi aprotici, Mizuno et al. Provarono che questa reazione è reversibile, ma la sua reazione di decomposizione è più polarizzante della decomposizione di  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ; ciò implica la necessità di un ulteriore catalizzatore per la reazione di riduzione dell'ossigeno e per la sua evoluzione poiché prima il catalizzatore teneva conto solo della formazione di  $\text{Li}_2\text{O}_2$  [52].

Nel 2004 la compagnia Polyplus introdusse uno strato ceramico vetroso protettivo per il litio metallico ( $\text{LiSICON}$ ,  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ), ionicamente conduttivo, che previene reazioni vigorose con l'acqua, ciò essenzialmente poiché usava batterie con elettrolita a base acquosa [53,54]. Questo tipo di batterie prevede l'utilizzo di un anodo metallico ricoperto da uno strato protettivo, un elettrolita acquoso e il catodo di aria. I meccanismi di reazione sono diversi rispetto alle batterie che usano elettrolita non acquoso:



Polyplus ha proposto anche una versione di batteria litio-aria utilizzando un elettrolita ibrido (miscela di soluzioni acquose e non acquose), così come introdotto da Zhou [55], in cui la membrana protettiva è divisorio tra le due diverse soluzioni che costituiscono l'elettrolita. Molti tipi di membrana a doppio strato protettivo sono stati introdotti per migliorare il trasferimento di carica degli ioni litio tra litio metallico ed elettrolita acquoso.

Recentemente una batteria completamente solida è stata mostrata da Kumar: la cella è costituita da un anodo di litio metallico, un elettrolita consistente in una membrana conduttiva di ioni litio laminata, un catodo composito ad aria preparato da carbone a alta area superficiale polvere ceramica ionicamente conduttiva [56].

Tutti i dispositivi appena discussi sembrano essere promettenti sebbene molte questioni vadano ancora affrontate e risolte; allo stato attuale sembra che le batterie litio-aria utilizzando elettroliti non acquosi siano in vantaggio rispetto alle altre.

## 2.5 Anodo di litio metallico: degradazione

Ci si aspetta che un elettrodo di litio metallico raggiunga alte densità energetiche poiché è il materiale più elettropositivo (-3.04V vs elettrodo standard ad idrogeno) e il più leggero (peso equivalente 6.94 g/mol, peso specifico 0.53 g/cm<sup>3</sup>) ed ha una alta capacità specifica (3860 Ah/Kg). Purtroppo però il contatto del litio metallico con un elettrolita liquido è estremamente problematico a causa dell'alta reattività del litio sia coi solventi che con i sali contenuti nell'elettrolita. La superficie del litio che viene a contatto con l'elettrolita, *solid electrolyte interphase* (SEI), si trasforma in una struttura a mosaico poroso di composti insolubili di litio con conseguente perdita di litio disponibile per la reazione elettrochimica e riduzione della vita della cella, con il rischio della formazione di dendriti che resta un punto cruciale per il funzionamento ottimale delle batterie litio-aria.

Il litio metallico è normalmente ricoperto da un film nativo costituito da vari composti del litio come LiOH, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>3</sub>N, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Questi composti sono prodotti dalla reazione del litio metallico con ossigeno, acqua, anidride carbonica e azoto. In contatto con l'elettrolita si ha la formazione spontanea di un SEI dovuta alla decomposizione del litio metallico con solventi organici, sale di litio e impurità; ciò protegge il litio da ulteriore decomposizione. Durante il processo di *stripping* del litio ioni di litio passano dallo strato del SEI all'elettrolita. L'energia cinetica necessaria per completare questo processo dipenderà dalla composizione del SEI, cioè se la resistenza ionica del SEI è elevata sarà necessaria un'alta energia di attivazione perché uno ione di litio sia in grado di attraversarlo. È comunemente accettato che il SEI è costituito da due parti: i) una fase inorganica costituita da composti del litio come LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> etc. e ii) una fase organica costituita da composti del litio con diverse frazioni di idrocarburi provenienti dal solvente organico dell'elettrolita. La struttura del SEI varia morfologicamente con la ciclazione, e il film elettrochimicamente stabile sul litio metallico può improvvisamente diminuire le prestazioni della batteria diminuendo l'efficienza di ciclazione o con una graduale perdita di capacità.

Il SEI non può proteggere il litio dai drammatici cambiamenti di morfologia poiché il processo di dissoluzione e deposizione di litio è estremamente non uniforme sotto alte densità di corrente, il SEI infatti può facilmente essere rotto durante il processo. Inoltre la distribuzione non uniforme della corrente dell'elettrodo di litio che è strettamente collegata alla natura disomogenea del film nativo può portare alla formazione di dendriti che causano il corto circuito della batteria. Inoltre densità di correnti non uniformi possano causare un repentino aumento della densità di corrente locale sul bordo dell'anodo di litio provocando una condizione insolita di esotermia e il rischio di esplosioni. È quindi evidente che occorre controllare accuratamente l'interfaccia litio metallico-elettrolita se si vuole ottenere una batteria litio-aria che produca alte densità di corrente con buona ciclabilità e in condizioni di sicurezza. La velocità della reazione di trasferimento di carica dipende dalle proprietà di trasporto del SEI. [56]. È noto che quando si

applica una pressione sugli elettrodi in soluzione, per esempio confezionando la batteria sotto una alta pressione esterna, in modo che il separatore tra l'anodo e il catodo faccia pressione sulla superficie dell'anodo di litio, possono essere drasticamente eliminati fenomeni come la formazione di dendriti [57].

### 3 Conclusioni

Questa relazione propone una trattazione delle batterie metallo-aria con attenzione alle recenti innovazioni nei vari tipi di batterie e in particolare con l'analisi dei tipi di catalizzatori utilizzabili nel catodo, dando particolare enfasi alle tecnologie sviluppate per le batterie litio-aria.

Sebbene le batterie metallo-aria, e quelle litio-aria ricaricabili in particolare, sembrano estremamente promettenti come future risorse energetiche per la trazione elettrica e l'accumulo di energia, restano molte questioni tecnologiche irrisolte che vanno affrontate prima che questi sistemi diventino realmente commercializzabili. L'elettrodo metallico, il separatore e l'elettrolita a cui, in questa relazione non è stata data molta enfasi, rappresentano dei punti cruciali che influenzano notevolmente le performance delle batterie metallo-aria. In questa relazione si è voluto porre l'accento su quello che è un problema comune a tutte le batterie metallo-aria e cioè l'aspetto catodico. Anzi tutto aspetti fondamentali risultano ancora non pienamente compresi, come, ad esempio, il meccanismo di reazione di riduzione dell'ossigeno, la natura dell'elettrocatalizzatore e il reale sito attivo nella catalisi; questi sono prerequisiti necessari al fine di progettare elettrodi ad aria con alta efficienza, infatti una buona capacità di predire i comportamenti dei materiali usati risiede nell'approfondimento del meccanismo catalitico e nella correlazione tra proprietà dei materiali e loro performance nei dispositivi finali. Per ottenere questo risultato è necessario una combinazione di analisi sperimentali in situ e di indagini teoriche. In aggiunta a studi di base sulla comprensione fondamentale del meccanismo sono necessari studi per sviluppare materiali catalitici più efficienti, meno costosi e a basso impatto ambientale. Come per le *fuel cells* l'ampia polarizzazione e la bassa cinetica catodica appaiono i problemi fondamentali che limitano le performance elettrochimiche pratiche dei dispositivi. Tra i catalizzatori illustrati quelli a base di Pt sono i più stabili e più attivi ma anche i meno abbondanti e più costosi. Legare il platino con metalli di transizione economici sembra la strada migliore per ottenere un buon compromesso tra attività, stabilità e costo; ovviamente per ragioni di riutilizzo di metalli nobili questo tipo di catalizzatori appaiono più adatti a batterie metallo-aria ricaricabili. Anche i materiali a base di carbonio, gli ossidi di metalli di transizione e i materiali compositi derivati da macrocicli o polimeri sono catalizzatori promettenti poiché abbondanti e economici. Le prospettive future di ricerca nell'ambito dei catalizzatori a base di metalli non preziosi sono: 1) esplorare l'effetto della valenza sull'intrinseca capacità catalitica del metallo considerato; 2) aumentare la densità dei siti attivi e il loro uso attraverso progettazioni innovative di materiali e strutture; 3) ottimizzare i processi preparativi nonché le strategie e le condizioni per ottenere materiali più stabili e attivi. Inoltre le nanotecnologie possono aprire nuove strade nello sviluppo di opportuni catalizzatori.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. F. Cheng, J. Chen, Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts, Chem. Soc. Rev. 41 (2012), pp. 2172-2192.
2. H. Arai, M. Hayashi, SECONDARY BATTERIES – METAL-AIR SYSTEMS | Overview (Secondary and Primary), Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (2009), pp. 347-355.
3. J. S. Lee, S.T. Kim, R. Cao, N.S. Choi, M. Liu, K.T. Lee, J. Cho, Metal- air Batteries with High Energy Density: Li- air versus Zn- air, Adv. Energy mater. 1 (2011), pp. 34-50.

4. L. Jöerissen, SECONDARY BATTERIES – METAL-AIR SYSTEMS | Bifunctional Oxygen Electrodes, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (2009), pp. 356-371.
5. P. Arora, Z. J. Zhang, Battery separators, Chem. Rev. 104 (2004), pp. 4419-4462.
6. K. M. Abraham, Z. Jiang, A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery J. Electrochem. Soc. 143 (1996), pp. 1-5.
7. T. Ogasawara, A. Debart, M. Holzapfel, P. Novak P. G. Bruce, Rechargeable Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrode for lithium batteries, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006), pp. 1390-1393
8. K. Kinoshita, Electrochemical Oxygen Technology, Wiley New York, 1992.
9. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteigher, Handbook of Fuel Cells, Wiley Chichester, 2003.
10. V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic, Improved oxygen reduction activity on Pt<sub>3</sub>Ni (111) via increased surface site availability, Science 315 (2007), pp. 493-497.
11. P. Strasser, S. Koh, T. Annyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts, Nat. Chem. 2 (2010), pp. 454-460.
12. G.F. Wei, Z.P. Liu, Towards active and stable oxygen reduction cathodes: a density functional theory survey on Pt<sub>2</sub>M skin alloys, Energy and Environment Sci. 4 (2011), pp. 1268-1272.
13. V.R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, Nat. Mater. 6 (2007), pp. 241-247.
14. S.J. Yoo, S. K. Kim, T. Y. Jeon, S. J. Hwang, J.G. Lee, S. C. Lee, K.S. Lee, Y. H. Cho, Y.E. Sung, T.H. Lim, Enhanced stability and activity of Pt-Y alloy catalysts for electrocatalytic oxygen reduction, Chem. Commun. 47 (2011), pp. 11414-11416.
15. J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R.R. Adzic, Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters, Science 315 (2007), pp. 220-222.
16. Y. C. Li, Z.C. Xu, H.A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Shifferli, Y. Shao-Horn, Platinum-Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), pp. 12170-12171.
17. F.B.H. Lima, C.D. Sanches, E.A. Ticianelli, Physical characterization and electrochemical activity of bimetallic platinum-silver particles for oxygen reduction in alkaline electrolyte, J. Electrochem. Soc. 152 (2005), pp. A1466-A1473.
18. J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, G.L. Wright, Y.L. Chen, Steady-state dc and impedance investigations of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> alkaline membrane fuel cells with commercial Pt/C, Ag/C, and Au/C cathodes, J. Phys. Chem. B 110 (2006), pp. 21041-21049.

19. B.B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Markovic, Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect *Electrochim. Acta* 52 (2007), pp. 2264-2271.
20. F.B.H. Lima, J. Zhang, M. H. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, E.A. Ticianelli, R.R. Adzic, Catalytic activity-d-band center correlation for the O<sub>2</sub> reduction reaction on platinum in alkaline solutions, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), pp. 404-410.
21. A.E.S. Sleightholme, J.R. Varcoe, A.R. Kucernak, Oxygen reduction at the silver/hydroxide-exchange membrane interface, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008), pp. 151-155.
22. A. Sarkar, A.V. Murugan, A. Manthiram, Low cost Pd-W nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells, *J. Mater. Chem.* 19 (2009), pp. 159-165.
23. J. J. Han, N. Li, T.Y. Zhang, Ag/C nanoparticles as an cathode catalyst for a zinc-air battery with a flowing alkaline electrolyte, *J. Power Sources* 193 (2009), pp. 885-889.
24. N.N. Kuriuki, X. Wang, J.R. Mawdsley, M.S. Ferrandon, S.G. Niyogi, J. T. Vaughey, D. J. Myer, Colloidal Synthesis and Characterization of Carbon-Supported Pd-Cu Nanoparticle Oxygen Reduction Electrocatalysts, *Chem. Mater.* 22 (2010), pp. 4144-4152.
25. F. Bidault, A. Kucernak, A novel cathode for alkaline fuel cells based on a porous silver membrane, *J. Power sources* 195 (2010), pp. 2549-2556.
26. J. S. Guo, A. Hus, D. Chu, R.R. Chen, Improving Oxygen Reduction Reaction Activities on Carbon-Supported Ag Nanoparticles in Alkaline Solutions, *J. Phys Chem C* 114 (2010), pp. 4324-4330.
27. W. Tang, L. Zhang, G. Henkelman, Catalytic Activity of Pd/Cu Random Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011), pp. 1328-1331.
28. M. Shao, T. Yu, J.H. Odell, M. Jin, Y.N. Xia, Structural dependence of oxygen reduction reaction on palladium nanocrystals, *Chem. Commun.* 47 (2011), pp. 6566-6568.
29. F. Bidault, A. Kucernak, Cathode development for alkaline fuel cells based on a porous silver membrane, *J. Power Sources* 196 (2011), pp. 4950-4956.
30. Y.Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y.H. Lin, Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects, *J. Mater. Chem.* 19 (2009), pp. 46-59.
31. R. R. Mitchel, B. M. Gallant, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn, All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), pp. 2952-2958.
32. Y.L. Li, J.J. Wang, X. F. Li, D.S. Geng, R.Y. Li, X. L. Sun, Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery, *Chem. Commun.* 47 (2011), pp. 9438-9440.
33. E. Yoo, H.S. Zhou, Li-Air Rechargeable Battery Based on Metal-free Graphene Nanosheet Catalysts, *ACS Nano* 5 (2011), pp. 3020-3026.
34. Y.G. Wang, S.H. Zhou, To draw an air electrode of a Li-air battery by pencil, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), pp. 1704-1707.

35. Z.W. Chen, D. Higgins, A.P. Yu, L. Zhang, J. J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), pp. 3167-3192.
36. B.E. Hayden, D. Pletcher, J. P. Suchsland, L. J. Williams, The influence of support and particle size on the platinum catalysed oxygen reduction reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009), pp. 9141-9148.
37. G. Wu, M.A. Nelson, N.H. Mack, S. Ma, P. Sekar, F.H. Garzon, P. Zelenay, Titanium dioxide-supported non-precious metal oxygen reduction electrocatalyst, *Chem. Commun.* 26 (2010), pp. 7489-7491.
38. V.T.T. Ho, C.J. Pan, J. Rick, W. N. Su, B. J. Hwang. Nanostructured  $Ti_{(0.7)}Mo_{(0.3)}O_2$  support enhances electron transfer to Pt: high-performance catalyst for oxygen reduction reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), pp. 11716-11724.
39. J. Chen, K. Takahashi, R. Ohnishi, D. Lu, S. Okada, H. Hatasawa, H. Morioka, M. Antonietti, J. Kubota, K. Domen, Nano-sized TiN on carbon black as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction prepared using an mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> template, *Chem. Commun.* 46 (2010), pp. 7492-7494.
40. Z. F. Hu, C. Chen, H. Meng, R.H. Wang, P.K. Shen, Oxygen reduction electrocatalysis enhanced by nanosized cubic vanadium carbide, *Electrochem. Commun.* 13 (2011), pp. 763-765.
41. S. B. Yin, M. Cai, C. X. Wang, P.K. Shen, Tungsten carbide promoted Pd-Fe as alcohol-tolerant electrocatalysts for oxygen reduction reactions, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), pp. 558-563.
42. A. Morozan, B. Josselme, S. Palacin, Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), pp. 1238-1254.
43. G. Liu, X. Li, J. W. Lee, B.N. Popov, A review of the development of nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction at USC, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011), pp. 207-217.
44. H. Tributsch, Multi-electron transfer catalysis for energy conversion based on abundant transition metals, *Electrochim. Acta* 52 (2007), pp. 2302-2316.
45. M. Egashira, SECONDARY BATTERIES – METAL-AIR SYSTEMS | Iron-air (secondary and primary), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009), pp. 372-375.
46. O. Haas, SECONDARY BATTERIES – METAL-AIR SYSTEMS | Zinc-air: Electrical recharge, *Encyclopedia of Electrochem. Power Sources* (2009), pp. 384-392.
47. S.J. Visco, E. Nimon, L. G. de Jonghe, SECONDARY BATTERIES – METAL-AIR SYSTEMS | lithium-air *Encyclopedia of Electrochem. Power Sources* (2009), pp. 376-383.
48. J. Kumar, B. Kumar, Development of membranes and a study of their interfaces for rechargeable lithium-air battery, *J. Power Sources* 194 (2009), pp. 1113-1119.
49. J. G. Zhang, D. Y. Wang, W. Xu, J. Xiao, R.E. Williford, Ambient operation of Li/Air batteries, *J. Power Sources* 195 (2010), pp. 4332-4337.

50. Y. C. Lu, H.A. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Li-Oxygen Batteries, *Electrochem. Solid State Letter*, 13 (2010), pp. A69-A72.
51. C. O. Laoire, S. Mukerjee, K.M. Abraham, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, A. Mary, Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium-Air Battery, *J. Phys. Chem.* 114 (2010), pp. 9178-9186.
52. F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokoishi, H. Iba, Rechargeable Li-Air Batteries with Carbonate-Based Liquid Electrolytes, *Electrochemistry* 78 (2010), pp. 403-405.
53. S.J. Visco, B.D. Katz, Y.S. Nimon, L.C. De Jonghe, Protected active metal electrode and battery cell structures with non-aqueous interlayer architecture, Patent 7,282,295(2007).
54. S. J. Visco, Y.S. Nimon, Active metal/aqueous electrochemical cells and systems, Patent 7,645,543 (2010).
55. Y.G. Wang, H.S. Zhou, A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O<sub>2</sub> from air for delivering Energy, *J. Power Sources* 195 (2010), pp. 358-361.
56. B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J.P. Fellner, S.J. Rodrigues, K.M. Abraham, A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium-Air Battery, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010), pp. A50-A54.
57. G. R. Zhuang, P. N. Ross, Contrasting film formation reactions of ethereal and carbonate solvents on metallic lithium, *J. Power Sources* 89 (2000), pp. 143-148.
58. T. Hirai, I. Yoshimatsu, J. Yamaki, Influence of Electrolyte on Lithium Cycling Efficiency with Pressurized Electrode Stack, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994), pp. 611-614.