

Batterie al litio e litio ione

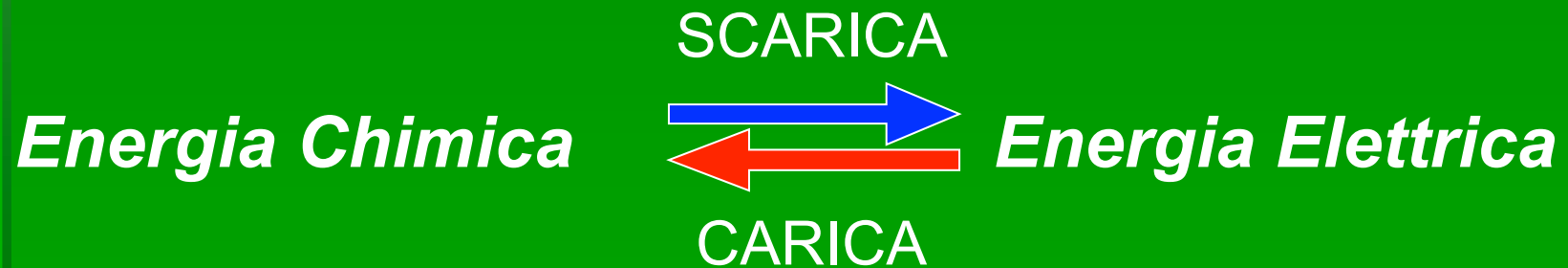
Tabella dei potenziali standard di semielementi (25°C) rispetto al SHE

Reazioni	E° V
$\text{Li}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Li}$	-3.045
$\text{K}^+ + \rightarrow \text{K}$	-2.924
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ca}$	-2.76
$\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$	-2.7109
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2.375
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	-2.10
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	-1.71
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.22
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1.03
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Te} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.72
$\text{As} + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.60
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0.557
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e} \rightarrow \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.51
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0.409
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0.4026
$\text{Se} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.40
$\text{Ti}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ti}$	-0.3363
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0.230
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0.1364
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0.1263
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.0000

Reazioni	E° V
$\text{S} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.14
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+} (\text{HCl } 1\text{F})$	0.15
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	0.158
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.2682
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	0.337
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	0.536
$\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.682
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}$	0.7961
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0.7996
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	0.80
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{HNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{e} \rightarrow \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	0.96
$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.087
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pt}$	1.2
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1.21
$\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e} \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e} \rightarrow 6\text{Cl}^- + 9\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1.455
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1.50
$\text{HClO} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e} \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	2.866

Gli accumulatori elettrochimici

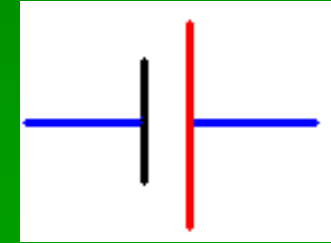
Un accumulatore è un elemento voltaico analoga ad una pila



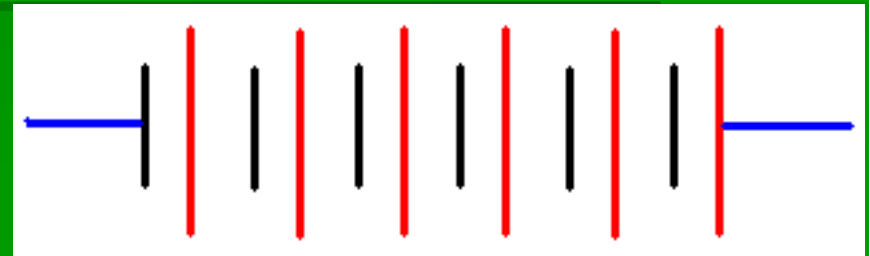
La ricarica dell'accumulatore si ottiene mediante il suo collegamento ad un generatore di corrente continua.

Le batterie

Un accumulatore può consistere o in un solo elemento,



o da più elementi collegati fra loro in serie o in parallelo; in questo caso si chiama "batteria"

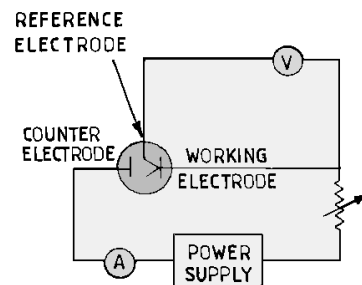


La tensione fra i morsetti di una batteria è quindi determinata, oltre che dal sistema elettrochimico utilizzato, dal numero degli elementi collegati in serie.

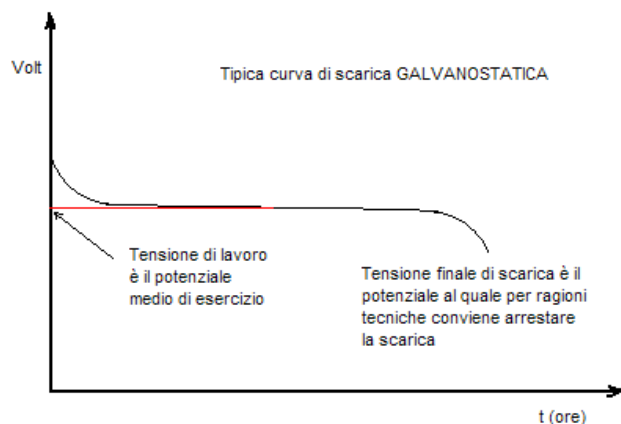
$$V_{\text{batteria}} = V_{\text{cella}} * n$$

Per un collegamento in parallelo il potenziale rimane quello della singola cella.

Caratteristiche di merito di una batteria



A three-electrode galvanostatic electrochemical cell.
"A" indicate an ammeter and "V" a voltmeter



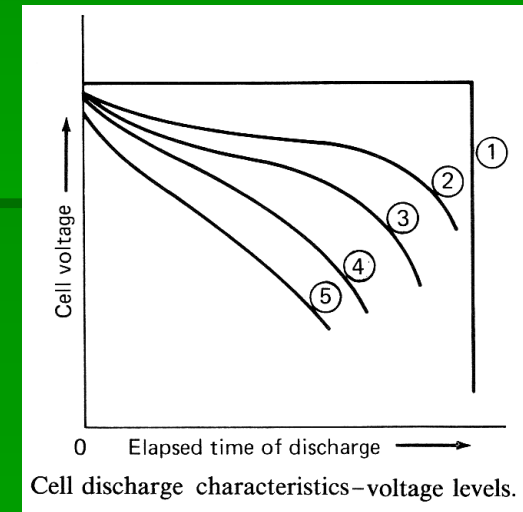
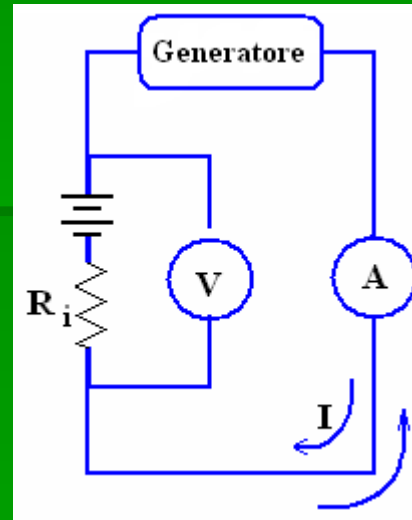
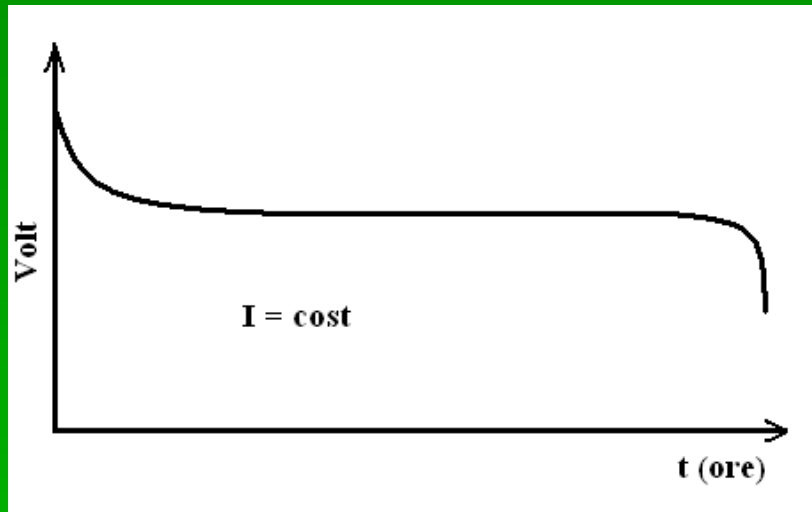
La *tensione nominale* può essere riferita a ciascun elemento dell'accumulatore o all'intera batteria, se questa è composta da più elementi collegati in serie.

La *capacità* è la quantità di carica elettrica, generalmente espressa in amperora (Ah), che l'accumulatore può erogare al circuito elettrico utilizzatore, durante la sua scarica; essa dipende dalla massa dei materiali attivi. La *capacità specifica* indica la capacità dell'accumulatore per unità di massa (ad esempio Ah/kg) o per unità di volume (ad esempio Ah/dm³).

L'*energia*, che l'accumulatore è in grado di erogare, è data dalla capacità moltiplicata per la tensione media di scarica ed è espressa generalmente in wattora (Wh). L'*energia specifica* indica l'energia che può essere erogata dall'accumulatore per unità di massa (Wh/kg) o per unità di volume (Wh/dm³).

La *potenza erogabile* dall'accumulatore è data dalla tensione media di scarica moltiplicata per la corrente ed è espressa in watt (W). Corrispondentemente la *potenza specifica* per unità di massa è espressa in watt/chilogrammo (W/kg) e la potenza specifica per unità di volume in watt/decimetro cubo (W/dm³).

$$V = E - IR_i - (\eta_a + |\eta_c|)$$



Caratteristiche di merito

$$C_{S(teorica)} = \frac{96500 \frac{q}{mol}}{MF \frac{g}{mol} \cdot 3600 \frac{sec}{h}} = \frac{26.8056}{MF} \frac{Ah}{g}$$

Capacità specifica Ah/g

Energia specifica Wh/g

Densità di energia Wh/cm³

Potenza specifica W/g

$$Cap_{sp} \cdot V = Energia_{sp}$$

$$I = \frac{Cap_{teor}}{N}$$

Dove I = corrente di scarica (A)

Cap_{teor} = Capacità della cella ad un regime di scarica a bassissima corrente

N = ore di scarica

$$V = E - IR_i - (\eta_a + |\eta_c|)$$

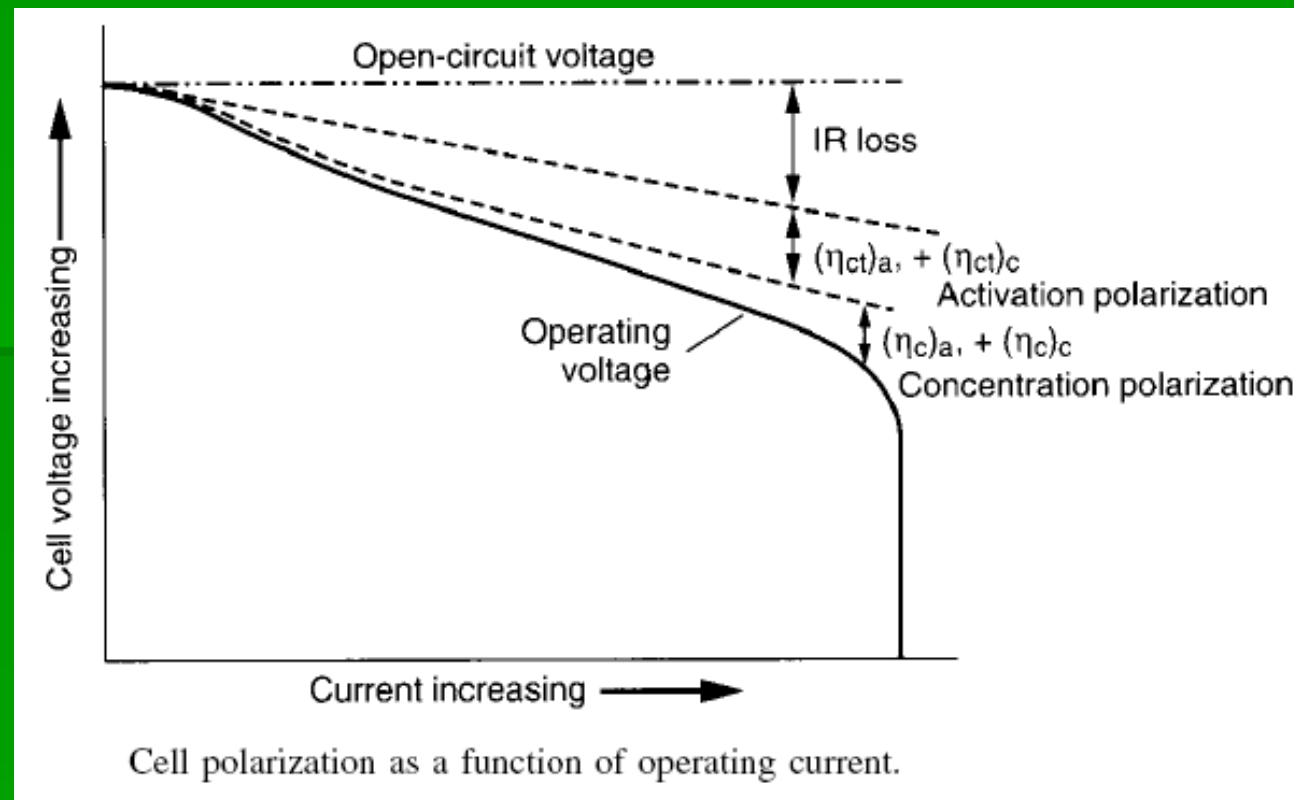
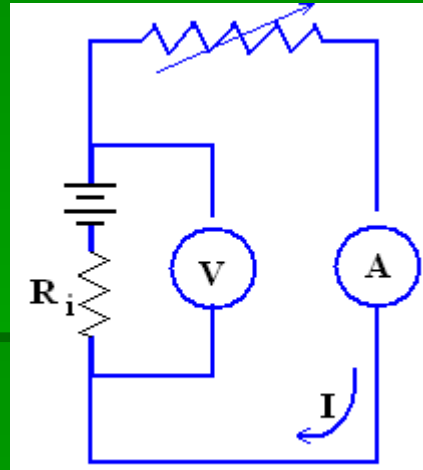
E = f.e.m. o anche detto OCV open-circuit voltage

$\eta_a = [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a]$ Polarizzazione di attivazione o di trasferimento di carica + Pol. Concent.

$\eta_c = [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c]$ Polarizzazione di attivazione o di trasferimento di carica + Pol. Concent.

I = Corrente che transita nella cella o sul carico

R_i = Resistenza della cella



Caratteristiche di alcuni materiali

Characteristics of Electrode Materials

Material	Atomic or molecular weight, g	Standard reduction potential at 25°C, V	Valence change	Melting point, °C	Density, g/cm ³	Electrochemical equivalents		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³ ‡
Anode materials								
H ₂	2.01	0 −0.83†	2	—	—	26.59	0.037	
Li	6.94	−3.01	1	180	0.54	3.86	0.259	2.06
Na	23.0	−2.71	1	98	0.97	1.16	0.858	1.14
Mg	24.3	−2.38 −2.69†	2	650	1.74	2.20	0.454	3.8
Al	26.9	−1.66	3	659	2.69	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	−2.84 −2.35†	2	851	1.54	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	−0.44 −0.88†	2	1528	7.85	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	−0.76 −1.25†	2	419	7.14	0.82	1.22	5.8
Cd	112.4	−0.40 −0.81†	2	321	8.65	0.48	2.10	4.1
Pb	207.2	−0.13	2	327	11.34	0.26	3.87	2.9
(Li)C ₆ ⁽¹⁾	72.06	~−2.8	1	—	2.25	0.37	2.68	0.84
MH ⁽²⁾	116.2	−0.83†	2	—	—	0.45	2.21	—
CH ₃ OH	32.04	—	6	—	—	5.02	0.20	—

Characteristics of Electrode Materials

Material	Atomic or molecular weight, g	Standard reduction potential at 25°C, V	Valence change	Melting point, °C	Density, g/cm ³	Electrochemical equivalents		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³ ‡
Cathode materials								
O ₂	32.0	1.23 0.40†	4	—	—	3.35	0.30	
Cl ₂	71.0	1.36	2	—	—	0.756	1.32	
SO ₂	64.0	—	1	—	—	0.419	2.38	
MnO ₂	86.9	1.28‡	1	—	5.0	0.308	3.24	1.54
NiOOH	91.7	0.49†	1	—	7.4	0.292	3.42	2.16
CuCl	99.0	0.14	1	—	3.5	0.270	3.69	0.95
FeS ₂	119.9	—	4	—	—	0.89	1.12	4.35
AgO	123.8	0.57†	2	—	7.4	0.432	2.31	3.20
Br ₂	159.8	1.07	2	—	—	0.335	2.98	
HgO	216.6	0.10†	2	—	11.1	0.247	4.05	2.74
Ag ₂ O	231.7	0.35†	2	—	7.1	0.231	4.33	1.64
PbO ₂	239.2	1.69	2	—	9.4	0.224	4.45	2.11
Li _x CoO ₂ ⁽³⁾	98	~2.7	0.5	—	—	0.137	7.29	—
I ₂	253.8	0.54	2	—	4.94	0.211	4.73	1.04

[†] Basic electrolyte: all others, aqueous acid electrolyte.

[‡] Based on density values shown.

(1) Calculations based only on weight of carbon.

(2) Based on 1.7% H₂ storage by weight.

(3) Based on x = 0.5; higher values may be obtained in practice.

LiNiO₂ : 0.137 Ah/g

LiMn₂O₄ : 0.146 Ah/g

LiFePO₄ : 0.170 Ah/g

Vita di una batteria e rendimento

La *durata (vita) di una batteria* dipende sostanzialmente dalle condizioni di utilizzo dell'accumulatore e quindi può essere assegnata solo per determinati regimi di carica e scarica che vanno specificati. In particolare, quando l'accumulatore è soggetto a successivi cicli di carica e scarica, si considera come *durata di vita il numero di cicli* che un accumulatore può sopportare; quindi la vita è indicata generalmente con il numero di cicli di carica e scarica che danno luogo ad un abbassamento della capacità di un accumulatore ad una percentuale prefissata (generalmente l' 80%) del valore originario.

Per il *rendimento* si considerano:

il *rendimento amperometrico* (rapporto fra il numero di amperora che attraversano l'accumulatore durante una scarica rispetto alla precedente carica);

il *rendimento di energia* (rapporto tra l'energia erogata durante la scarica e quella assorbita durante la precedente carica).

Classificazione degli accumulatori in base al tipo di applicazione

Per quanto riguarda le applicazioni, gli accumulatori si possono distinguere in *accumulatori stazionari, per trazione, per avviamento, portatili*.

Accumulatori per impianti fissi (stazionari)

vengono installati per alimentazione di emergenza (illuminazione o altri servizi) presso centrali elettriche, centrali telefoniche, ospedali ecc

Essi sono previsti per una *lunga vita di servizio* (oltre dieci di anni) e il loro requisito principale è *l'affidabilità*; di conseguenza devono essere installati in modo da essere facilmente sorvegliabili.

Regole generali che devono essere osservate sono:

- i locali destinati a contenere le batterie di accumulatori devono essere ben areati e illuminati;
- utilizzo di personale formato;
- il montaggio degli elementi in batterie e gli isolamenti fatti con molta cura;
- Controlli periodici della centrale con particolare cura allo stato delle condutture elettriche.

Classificazione degli accumulatori in base al tipo di applicazione

Accumulatori per trazione

Sono destinati a fornire energia per la trazione di veicoli a motore elettrico (spesso all'interno di stabilimenti, cantieri, parchi ferroviari ecc.) o per la propulsione di natanti.

I loro requisiti principali sono:

- una lunga durata di scarica
- una buona resistenza alle sollecitazioni meccaniche

I dati di targa devono riportare: tensione nominale e capacità alla scarica in 5 h

Accumulatori per avviamento

Trovano impiego negli autoveicoli per un complesso di funzioni: avviamento e accensione dei motori a combustione interna, illuminazione, servizi ausiliari.

Per applicazioni di questo tipo le batterie di accumulatori devono poter erogare forti intensità di corrente per brevi periodi di tempo senza che la tensione ai morsetti scenda sotto i limiti prescritti.

Classificazione degli accumulatori in base al tipo di applicazione

Accumulatori portatili

Sono caratterizzati da un'elevata compattezza e da una buona resistenza a urti e vibrazioni.

Un altro requisito indispensabile è l'ermeticità per impedire la fuoriuscita dell'elettrolita e la corrosione di componenti dell'apparecchio in cui l'accumulatore è incorporato.

Classificazione degli accumulatori

Secondo il sistema elettrochimico utilizzato, si distinguono diversi tipi di accumulatori.

I sistemi industrializzati sono:

- ❖ ***Gli accumulatori al piombo (detti anche Pb/acido)***
- ❖ ***Gli accumulatori alcalini (Cd/Ni o Ni/HM)***
- ❖ ***Gli Accumulatori al litio e litio-ioni***

Pile al litio

- Si dicono ***pile primarie*** tutti quei sistemi che ammettono una sola scarica e quindi non possono essere ricaricate
- Si dicono invece ***pile secondarie*** tutte quelle pile che dopo la scarica ammettono una ricarica che portano la pila nelle condizioni iniziali pronta per affrontare una nuova scarica. Sono quindi sistemi elettrochimici che possono affrontare cicli di scarica e carica. Le pile secondarie vengono dette anche ***accumulatori***

TABLE Voltage, Capacity and Specific Energy of Major Battery Systems—Theoretical and Practical Values

Battery type	Anode	Cathode	Reaction mechanism	Theoretical values†				Practical battery‡		
				V	g/Ah	Ah/kg	Specific energy Wh/kg	Nominal voltage V	Specific energy Wh/kg	Energy density Wh/L
Primary batteries										
Leclanché	Zn	MnO ₂	Zn + 2MnO ₂ → ZnO · Mn ₂ O ₃	1.6	4.46	224	358	1.5	85 ⁽⁴⁾	165 ⁽⁴⁾
Magnesium	Mg	MnO ₂	Mg + 2MnO ₂ + H ₂ O → Mn ₂ O ₃ + Mg(OH) ₂	2.8	3.69	271	759	1.7	100 ⁽⁴⁾	195 ⁽⁴⁾
Alkaline MnO ₂	Zn	MnO ₂	Zn + 2MnO ₂ → ZnO + Mn ₂ O ₃	1.5	4.46	224	358	1.5	145 ⁽⁴⁾	400 ⁽⁴⁾
Mercury	Zn	HgO	Zn + HgO → ZnO + Hg	1.34	5.27	190	255	1.35	100 ⁽⁶⁾	470 ⁽⁶⁾
Mercad	Cd	HgO	Cd + HgO + H ₂ O → Cd(OH) ₂ + Hg	0.91	6.15	163	148	0.9	55 ⁽⁶⁾	230 ⁽⁶⁾
Silver oxide	Zn	Ag ₂ O	Zn + Ag ₂ O + H ₂ O → Zn(OH) ₂ + 2Ag	1.6	5.55	180	288	1.6	135 ⁽⁶⁾	525 ⁽⁶⁾
Zinc/O ₂	Zn	O ₂	Zn + ½O ₂ → ZnO	1.65	1.52	658	1085	—	—	—
Zinc/air	Zn	Ambient air	Zn + (½O ₂) → ZnO	1.65	1.22	820	1353	1.5	370 ⁽⁶⁾	1300 ⁽⁶⁾
Li/SOCl ₂	Li	SOCl ₂	4Li + 2SOCl ₂ → 4LiCl + S + SO ₂	3.65	3.25	403	1471	3.6	590 ⁽⁴⁾	1100 ⁽⁴⁾
Li/SO ₂	Li	SO ₂	2Li + 2SO ₂ → Li ₂ S ₂ O ₄	3.1	2.64	379	1175	3.0	260 ⁽⁵⁾	415 ⁽⁵⁾
LiMnO ₂	Li	MnO ₂	Li + Mn ^{IV} O ₂ → Mn ^{IV} O ₂ (Li ⁺)	3.5	3.50	286	1001	3.0	230 ⁽⁵⁾	535 ⁽⁵⁾
Li/FeS ₂	Li	FeS ₂	4Li + FeS ₂ → 2Li ₂ S + Fe	1.8	1.38	726	1307	1.5	260 ⁽⁵⁾	500 ⁽⁵⁾
Li/(CF) _n	Li	(CF) _n	nLi + (CF) _n → nLiF + nC	3.1	1.42	706	2189	3.0	250 ⁽⁵⁾	635 ⁽⁵⁾
Li/I ₂ ⁽³⁾	Li	I ₂ (P2VP)	Li + ½I ₂ → LiI	2.8	4.99	200	560	2.8	245	900

†Based on active anode and cathode materials only, including O₂ but not air (electrolyte not included).

*These values are for single cell batteries based on identified design and at discharge rates optimized for energy density, using midpoint voltage. More specific values are given in chapters on each battery system.

(1) MH = metal hydride, data based on 1.7% hydrogen storage (by weight).

(2) High temperature batteries.

(3) Solid electrolyte battery (Li/I₂ (P2VP)).

(4) Cylindrical bobbin-type batteries.

(5) Cylindrical spiral-wound batteries.

(6) Button type batteries.

(7) Water-activated.

(8) Automatically activated 2- to 10-min rate.

(9) With lithium anodes.

(10) Prismatic batteries.

(11) Value based on cell performance, see appropriate chapter for details.

TABLE Voltage, Capacity and Specific Energy of Major Battery Systems—Theoretical and Practical Values

Battery type	Anode	Cathode	Reaction mechanism	Theoretical values†				Practical battery‡		
				V	g/Ah	Ah/kg	Specific energy Wh/kg	Nominal voltage V	Specific energy Wh/kg	Energy density Wh/L
Secondary batteries										
Lead-acid	Pb	PbO ₂	Pb + PbO ₂ + 2H ₂ SO ₄ → 2PbSO ₄ + 2H ₂ O	2.1	8.32	120	252	2.0	35	70 ⁽¹⁰⁾
Edison	Fe	Ni oxide	Fe + 2NiOOH + 2H ₂ O → 2Ni(OH) ₂ + Fe(OH) ₂	1.4	4.46	224	314	1.2	30	55 ⁽¹⁰⁾
Nickel-cadmium	Cd	Ni oxide	Cd + 2NiOOH + 2H ₂ O → 2Ni(OH) ₂ + Cd(OH) ₂	1.35	5.52	181	244	1.2	35	100 ⁽⁵⁾
Nickel-zinc	Zn	Ni oxide	Zn + 2NiOOH + 2H ₂ O → 2Ni(OH) ₂ + Zn(OH) ₂	1.73	4.64	215	372	1.6	60	120
Nickel-hydrogen	H ₂	Ni oxide	H ₂ + 2NiOOH → 2Ni(OH) ₂	1.5	3.46	289	434	1.2	55	60
Nickel-metal hydride	MH ⁽¹⁾	Ni oxide	MH + NiOOH → M + Ni(OH) ₂	1.35	5.63	178	240	1.2	75	240 ⁽⁵⁾
Silver-zinc	Zn	AgO	Zn + AgO + H ₂ O → Zn(OH) ₂ + Ag	1.85	3.53	283	524	1.5	105	180 ⁽¹⁰⁾
Silver-cadmium	Cd	AgO	Cd + AgO + H ₂ O → Cd(OH) ₂ + Ag	1.4	4.41	227	318	1.1	70	120 ⁽¹⁰⁾
Zinc/chlorine	Zn	Cl ₂	Zn + Cl ₂ → ZnCl ₂	2.12	2.54	394	835	—	—	—
Zinc/bromine	Zn	Br ₂	Zn + Br ₂ → ZnBr ₂	1.85	4.17	309	572	1.6	70	60
Lithium-ion	Li _x C ₆	Li _(1-x) CoO ₂	Li _x C ₆ + Li _(1-x) CoO ₂ → LiCoO ₂ + C ₆	4.1	9.98	100	410	4.1	150	400 ⁽⁵⁾
Lithium/manganese dioxide	Li	MnO ₂	Li + Mn ^{IV} O ₂ → Mn ^{IV} O ₂ (Li ⁺)	3.5	3.50	286	1001	3.0	120	265
Lithium/iron disulfide ⁽²⁾	Li(Al)	FeS ₂	2Li(Al) + FeS ₂ → Li ₂ FeS ₂ + 2Al	1.73	3.50	285	493	1.7	180 ⁽¹¹⁾	350 ⁽¹¹⁾
Lithium/iron monosulfide ⁽²⁾	Li(Al)	FeS	2Li(Al) + FeS → Li ₂ S + Fe + 2Al	1.33	2.90	345	459	1.3	130 ⁽¹¹⁾	220 ⁽¹¹⁾
Sodium/sulfur ⁽²⁾	Na	S	2Na + 3S → Na ₂ S ₃	2.1	2.65	377	792	2.0	170 ⁽¹¹⁾	345 ⁽¹¹⁾
Sodium/nickel chloride ⁽²⁾	Na	NiCl ₂	2Na + NiCl ₂ → 2NaCl + Ni	2.58	3.28	305	787	2.6	115 ⁽¹¹⁾	190 ⁽¹¹⁾

†Based on active anode and cathode materials only, including O₂ but not air (electrolyte not included).

*These values are for single cell batteries based on identified design and at discharge rates optimized for energy density, using midpoint voltage. More specific values are given in chapters on each battery system.

(1) MH = metal hydride, data based on 1.7% hydrogen storage (by weight).

(2) High temperature batteries.

(3) Solid electrolyte battery (Li/I₂ (P2VP)).

(4) Cylindrical bobbin-type batteries.

(5) Cylindrical spiral-wound batteries.

(6) Button type batteries.

(7) Water-activated.

(8) Automatically activated 2- to 10-min rate.

(9) With lithium anodes.

(10) Prismatic batteries.

(11) Value based on cell performance, see appropriate chapter for details.

TABLE Voltage, Capacity and Specific Energy of Major Battery Systems—Theoretical and Practical Values

Battery type	Anode	Cathode	Reaction mechanism	Theoretical values†				Practical battery‡		
				V	g/Ah	Ah/kg	Specific energy Wh/kg	Nominal voltage V	Specific energy Wh/kg	Energy density Wh/L
Fuel cells										
H ₂ /O ₂	H ₂	O ₂	H ₂ + ½O ₂ → H ₂ O	1.23	0.336	2975	3660			
H ₂ /air	H ₂	Ambient air	H ₂ + (½O ₂) → H ₂ O	1.23	0.037	26587	32702			
Methanol/O ₂	CH ₃ OH	O ₂	CH ₃ OH + ¾O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O	1.24	0.50	2000	2480	—	—	—
Methanol/air	CH ₃ OH	Ambient air	CH ₃ OH + (¾O ₂) → CO ₂ + 2H ₂ O	1.24	0.20	5020	6225	—	—	—

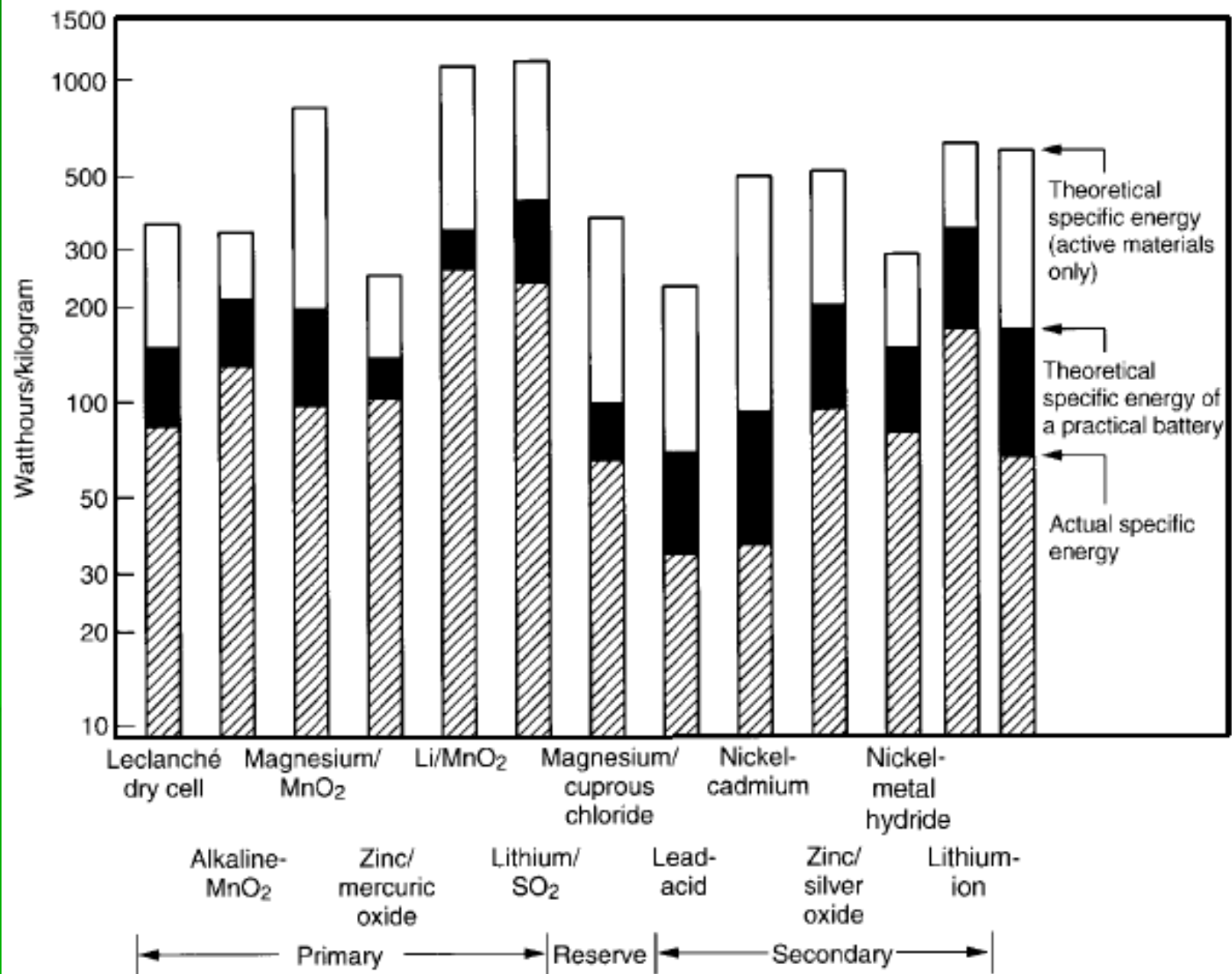


FIGURE Theoretical and actual specific energy of battery systems.

Tipi di accumulatori elettrochimici commerciali

Caratteristiche	Piombo-acido	Ni-Cd	Ni-MH	Litio-ione
Potenziale di scarica	2.1 V	1.2 V	1.2 V	3.2-4V
Energia specifica	40 Wh/Kg	50 Wh/Kg	60 Wh/Kg	>100Wh/Kg
Cicli di vita	200-300	1000-1500	300-500	1000
Costo per ciclo	0.25 \$	0.06 \$	0.1 \$	0.08-0.05 \$
Autoscarica	21 %	15 %	20 %	12 %
Densità di potenza	210 W/l	1000 W/l	800 W/l	500 W/l
Intervallo di temperatura	-15, +40 °C	-40, +45°C	-40, +45°C	-20, +50°C

Le batterie Litio-ione hanno prestazioni superiori

- Elevata energia specifica
- Alto numero di cicli
- Basso costo per ciclo

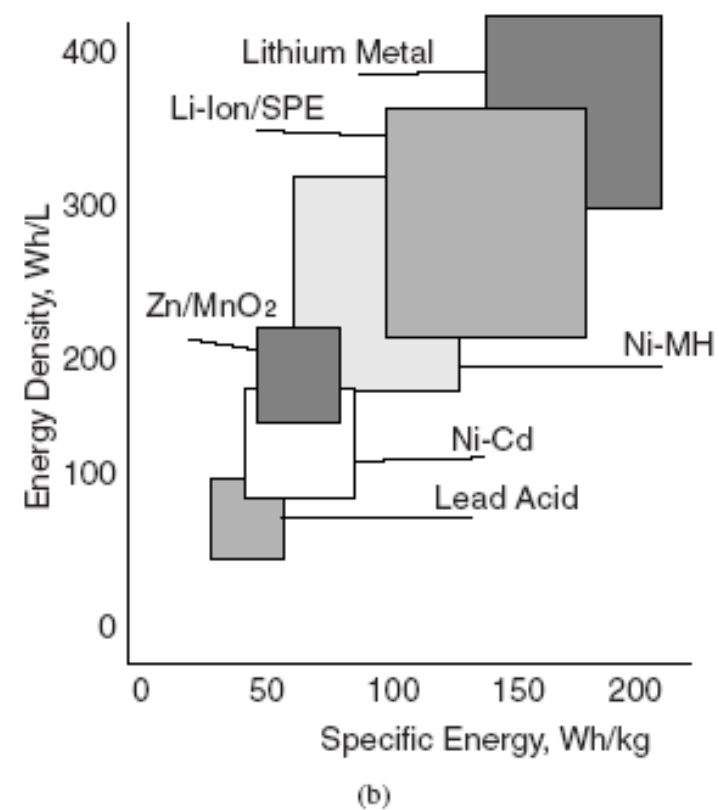
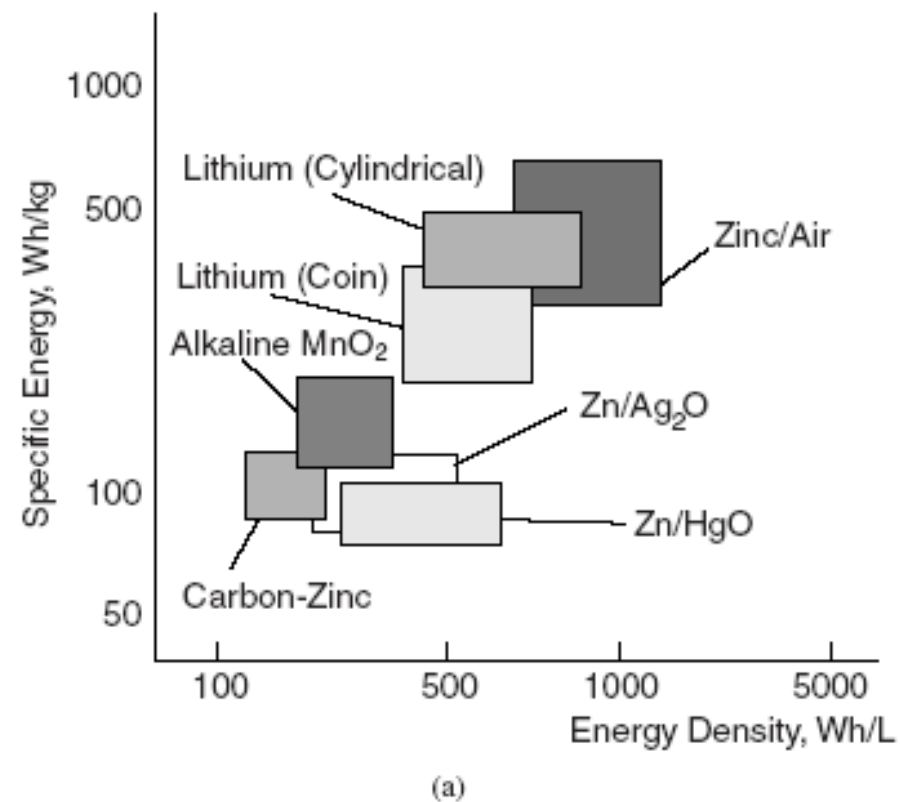


FIGURE Comparison of the energy storage capability of various battery systems (a) Primary batteries; (b) Rechargeable batteries.

Solvente

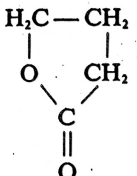
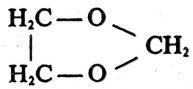
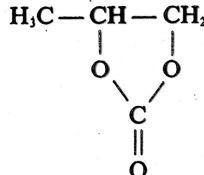
Assolutamente non acquoso

■ Caratteristiche

- Aprotico
- Termodinamicamente e cineticamente stabile rispetto al litio
- Bassa viscosità
- Alta costante dielettrica
- Alto potere solvatante
- Finestra elettrochimica tra 0 e 5 Vol
- Non tossico
- Facilmente disponibile
- Basso costo
- Buona conducibilità
- Termicamente stabile (sopra i 70 °C)
- Compatibilità con i componenti della cella

Proprietà di alcuni solventi organici

TABLE 11.5 Properties of Organic Electrolyte Solvents for Lithium Primary Batteries

Solvent	Structure	Boiling point (at 10 ⁵ Pa), °C	Melting point, °C	Flash point, °C	Density (at 25°C), g/cm ³	Specific conductivity, with 1 M LiClO ₄ , Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Acetonitrile (AN)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	81	-45	5	0.78	3.6×10^{-2}
γ-Butyrolactone (BL)		204	-44	99	1.1	1.1×10^{-2}
Dimethylsulfoxide (DMSO)	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_3$	189	18.5	95	1.1	1.4×10^{-2}
Dimethylsulfite (DMSI)	$\text{O}=\text{S}(\text{OCH}_3)_2$	126	-141		1.2	
1,2-Dimethoxyethane (DME)	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	83	-60	1	0.87	
Dioxolane (1,3-D)		75	-26	2	1.07	
Methyl formate (MF)	$\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	32	-100	-19	0.98	3.2×10^{-2}
Nitromethane (NM)	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	101	-29	35	1.13	1×10^{-2}
Propylene carbonate (PC)		242	-49	135	1.2	7.3×10^{-2}
Tetrahydrofuran (THF)	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ O	65	-109	-15	0.89	

Principali solventi utilizzati

γ -BL: γ -Butirrolattone

THF: Tetraidrofurano

1,2 DME: 1,2 Dimetossietano

PC: Propilen Carbonato

DMC: Dimetil Carbonato

DEC: Dietil Carbonato

DEE: Dietil Etere

DIOX: Diossolano

Principali elettroliti Utilizzati

LiPF_6 Esafluoro fosfato di litio

LiBF_4 Tetrafluoro borato di litio

LiClO_4 Perclorato di litio

LiAsF_6 Esafluoro arseniato di litio

Alcune soluzioni utilizzate nelle celle litio-ione

PC/DEC 1 M LiPF_6

Sony

EC/DMC 1 M LiPF_6

Sanyo

PC/DME 1 M LiPF_6

Rayovac

PC/DME 1 M LiAsF_6

Saft

EC/DMC 1 M LiPF_6

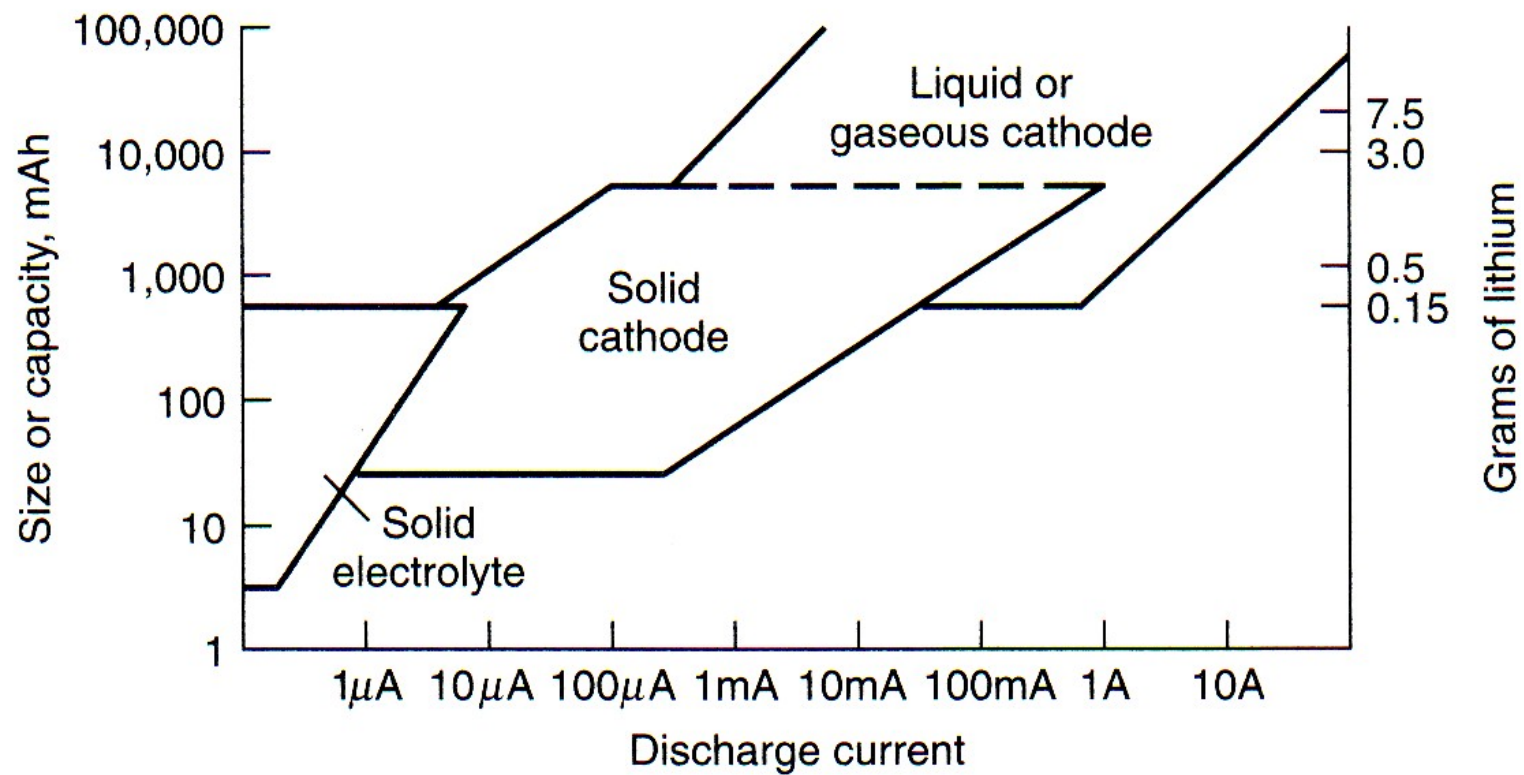
Bellcore

Materiali catodici usati in pile al litio primarie

TABLE 14.4 Cathode Materials Used in Lithium Primary Batteries

Cathode material	Molecular weight	Valence change	Density, g/cm ³	Theoretical faradic capacity (cathode only)			Cell reaction mechanism (with lithium anode)	Theoretical cell	
				Ah/g	Ah/cm ³	g/Ah		Voltage, V	Capacity, Wh/kg
SO ₂	64	1	1.37	0.419	—	2.39	2Li + 2SO ₂ → 2Li ₂ S ₂ O ₄	3.1	1170
SOCl ₂	119	2	1.63	0.450	—	2.22	4Li + 2SOCl ₂ → 4LiCl + S + SO ₂	3.65	1470
SO ₂ Cl ₂	135	2	1.66	0.397	—	2.52	2Li + SO ₂ Cl ₂ → 2LiCl + SO ₂	3.91	1405
Bi ₂ O ₃	466	6	8.5	0.35	2.97	2.86	6Li + Bi ₂ O ₃ → 3Li ₂ O + 2Bi	2.0	640
Bi ₂ Pb ₂ O ₅	912	10	9.0	0.29	2.64	2.41	10Li + Bi ₂ Pb ₂ O ₅ → 5Li ₂ O + 2Bi + 2Pb	2.0	544
(CF) _n	(31) _n	1	2.7	0.86	2.32	1.16	nLi + (CF) _n → nLiF + nC	3.1	2180
CuCl ₂	134.5	2	3.1	0.40	1.22	2.50	2Li + CuCl ₂ → 2LiCl + Cu	3.1	1125
CuF ₂	101.6	2	2.9	0.53	1.52	1.87	2Li + CuF ₂ → 2LiF + Cu	3.54	1650
CuO	79.6	2	6.4	0.67	4.26	1.49	2Li + CuO → Li ₂ O + Cu	2.24	1280
Cu ₄ O(PO ₄) ₂	458.3	8	—	0.468	—	2.1	8Li + Cu ₄ O(PO ₄) ₂ → Li ₂ + 2Li ₃ PO ₄ + Cu	2.7	—
CuS	95.6	2	4.6	0.56	2.57	1.79	2Li + CuS → Li ₂ S + Cu	2.15	1050
FeS	87.9	2	4.8	0.61	2.95	1.64	2Li + FeS → Li ₂ S + Fe	1.75	920
FeS ₂	119.9	4	4.9	0.89	4.35	1.12	4Li + FeS ₂ → 2Li ₂ S + Fe	1.8	1304
MnO ₂	86.9	1	5.0	0.31	1.54	3.22	Li + Mn ^{IV} O ₂ → Mn ^{III} O ₂ (Li ⁺)	3.5	1005
MoO ₃	143	1	4.5	0.19	0.84	5.26	2Li + MoO ₃ → Li ₂ O + Mo ₂ O ₅	2.9	525
Ni ₃ S ₂	240	4	—	0.47	—	2.12	4Li + Ni ₃ S ₂ → 2Li ₂ S + 3Ni	1.8	755
AgCl	143.3	1	5.6	0.19	1.04	5.26	Li + AgCl → LiCl + Ag	2.85	515
Ag ₂ CrO ₄	331.8	2	5.6	0.16	0.90	6.25	2Li + Ag ₂ CrO ₄ → Li ₂ CrO ₄ + 2Ag	3.35	515
Ag ₂ V ₄ O ₁₁ *	595.4	—	—	—	—	—	—	3.24	—
V ₂ O ₅	181.9	1	3.6	0.15	0.53	6.66	Li + V ₂ O ₅ → LiV ₂ O ₅	3.4	490

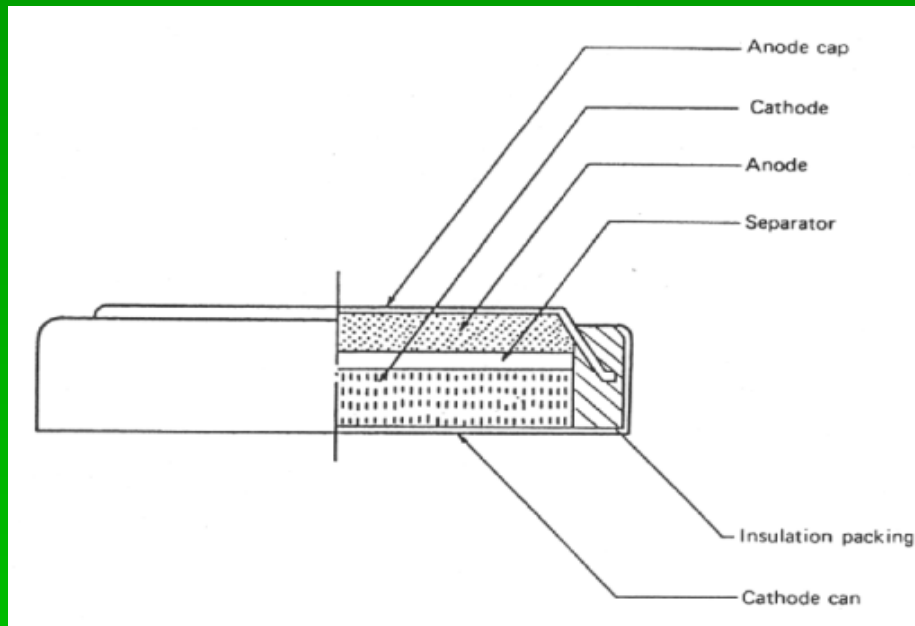
* Multiple-step discharge; see Ref. 9.



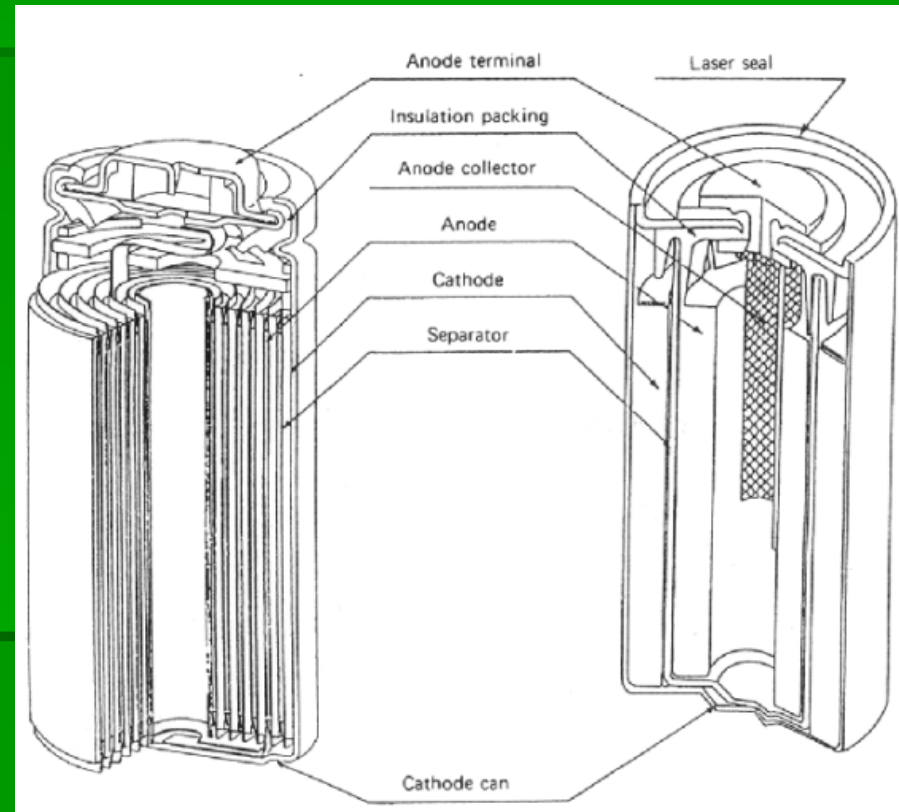
Classification of lithium primary cell types.

Tipi di Batterie

Coin Type Lithium Primary Battery

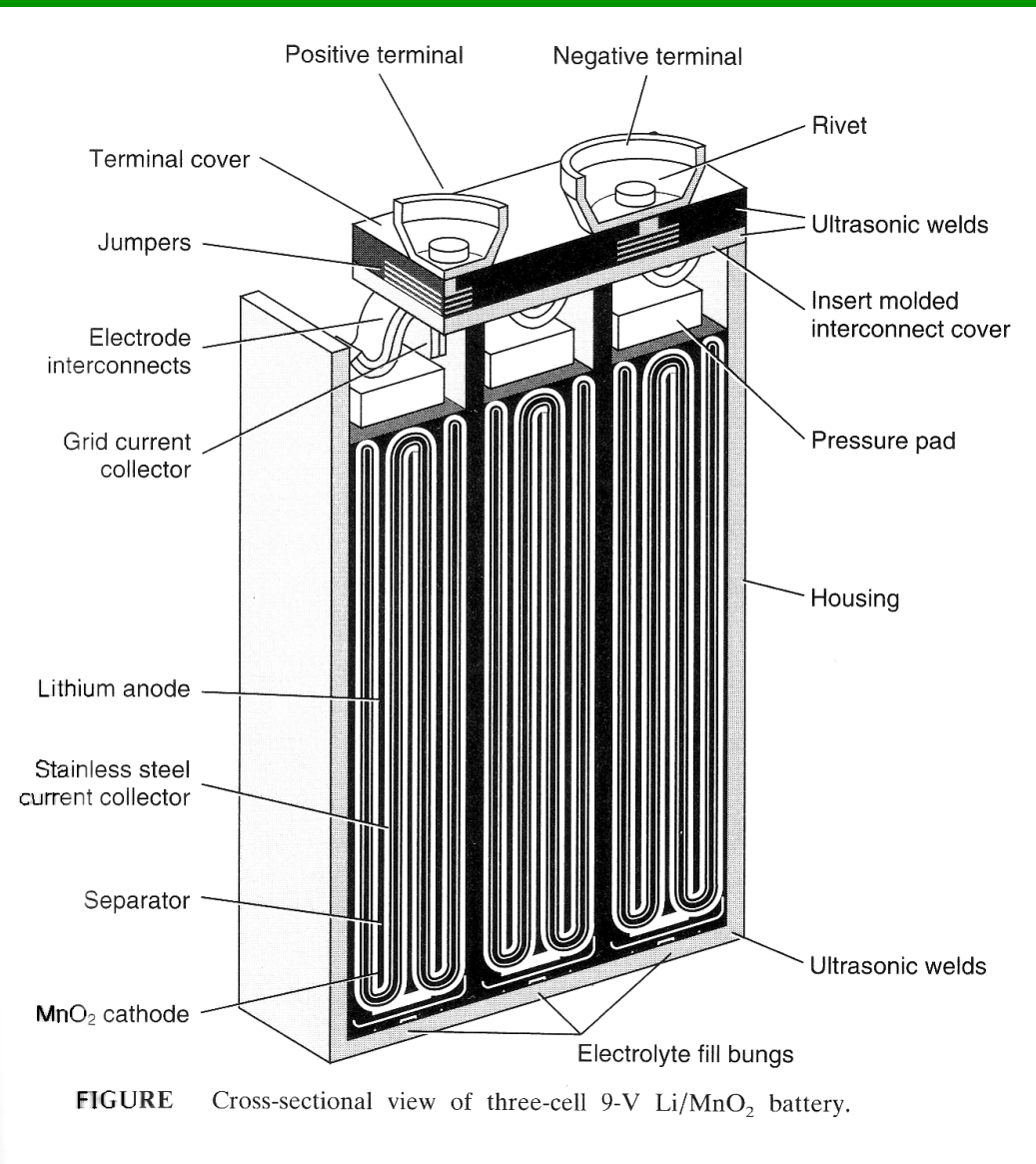


Cylindrical Type Lithium-ion Battery

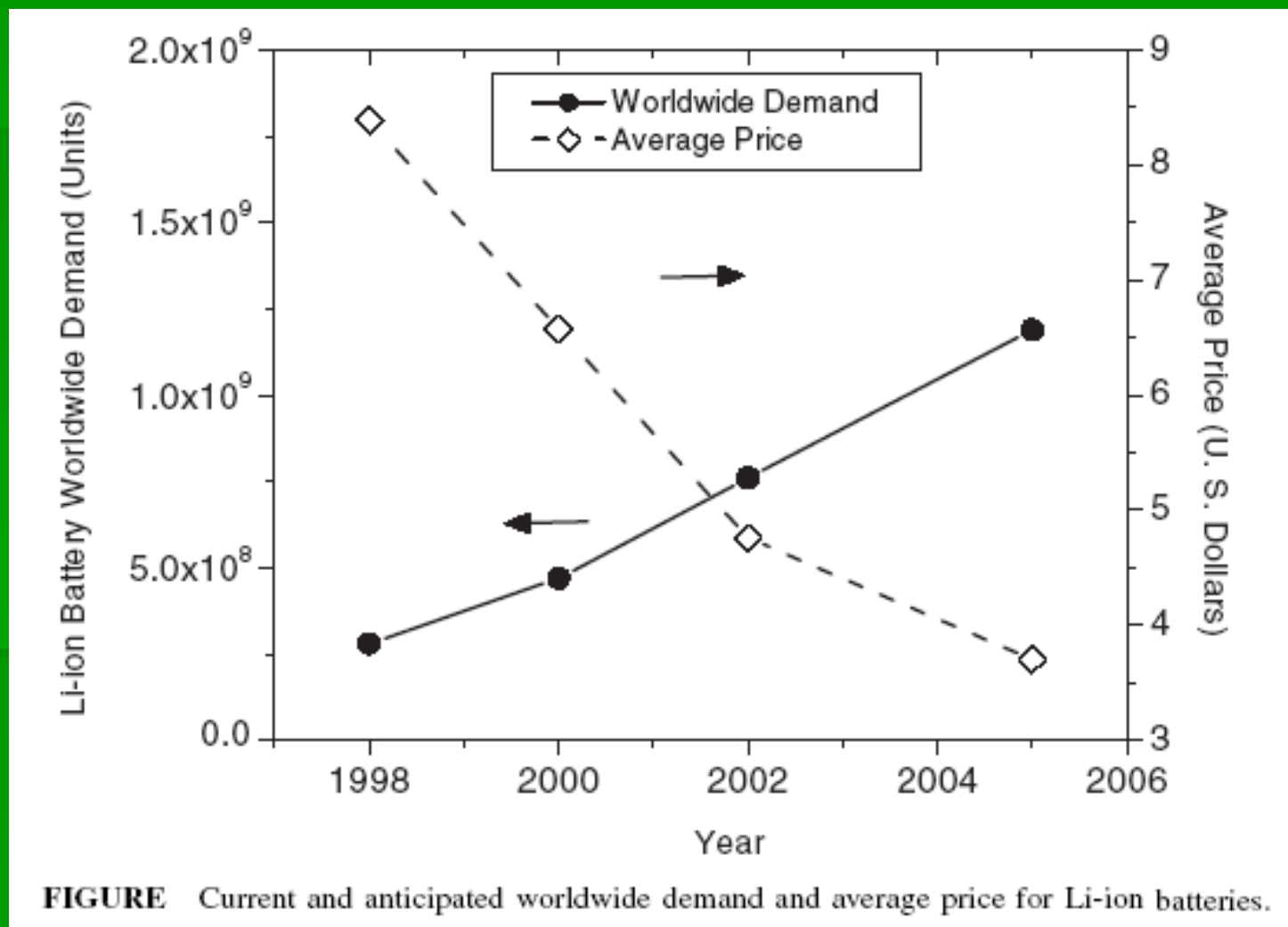


Spiral Structure

Inside-Out Structure



Andamento della domanda e del prezzo delle batterie al litio negli anni

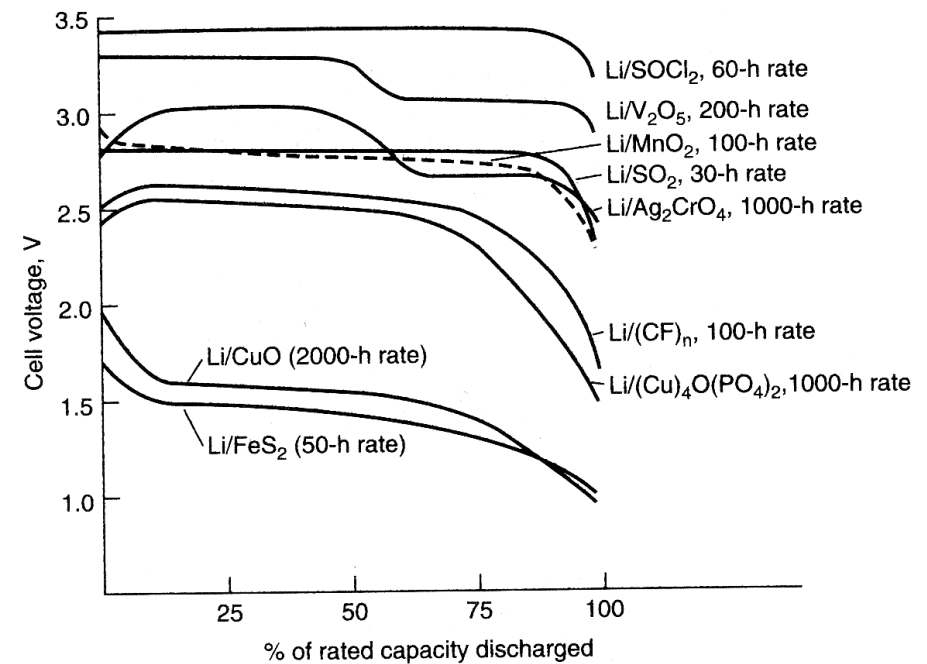


esempi di pile primarie

Li/SO₂

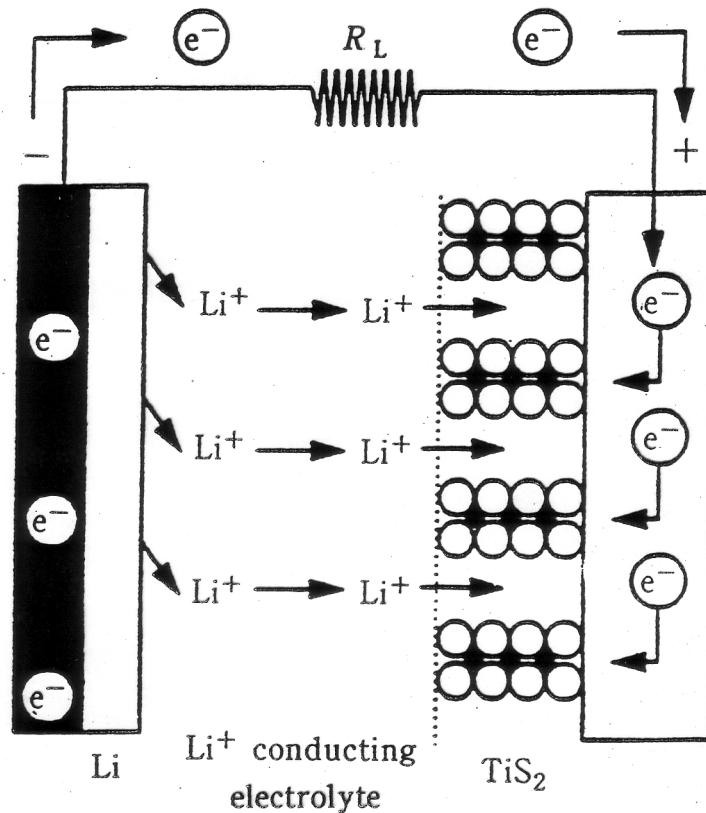
Li/SOCl₂

Li/MnO₂



Typical discharge curves of lithium/solid-cathode cells.

Reazioni di intercalazione e reversibilità del processo



Schematic of a TiS_2/Li^+ electrolyte/Li battery. Current flows represent discharge.

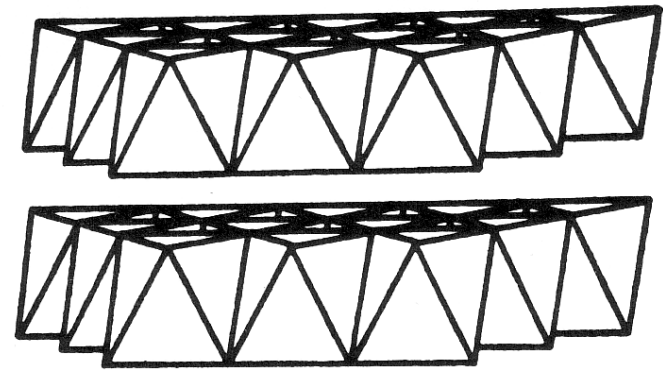
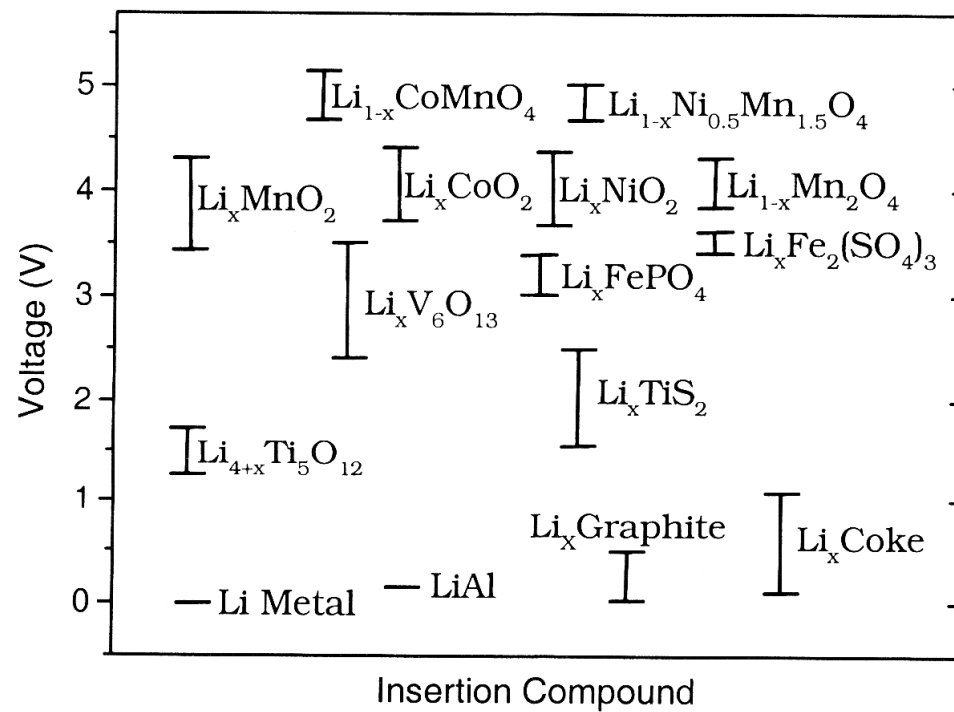


Fig. 2. The lamellar TiS_2 structure formed from TiS_6 octahedra

Pile secondarie con anodo di litio metallico

- L' utilizzo di soluzioni elettrolitiche liquide ha creato seri problemi di sicurezza
- Oggi sono allo studio accumulatori con elettrolita polimerico in cui viene utilizzato Li metallico

Molti ossidi di metalli di transizione danno la reazione reversibile di intercalazione con il litio



LiNiO₂, LiCoO₂, e LiMn₂O₄ presentano potenziali di intercalazione sopra ai 4 Volt

Il potenziale di intercalazione della grafite è il più vicino a quello del litio metallico

Potenziali di intercalazione in alcuni materiali utilizzati nelle celle al litio

Funzionamento delle batterie Litio-ione

Si basa sul processo di *INTERCALAZIONE*

Gli ioni litio Li^+ vengono ospitati all'interno di una matrice solida (stratiforme o canaliforme) senza modificazione della struttura.

Anodo (-)

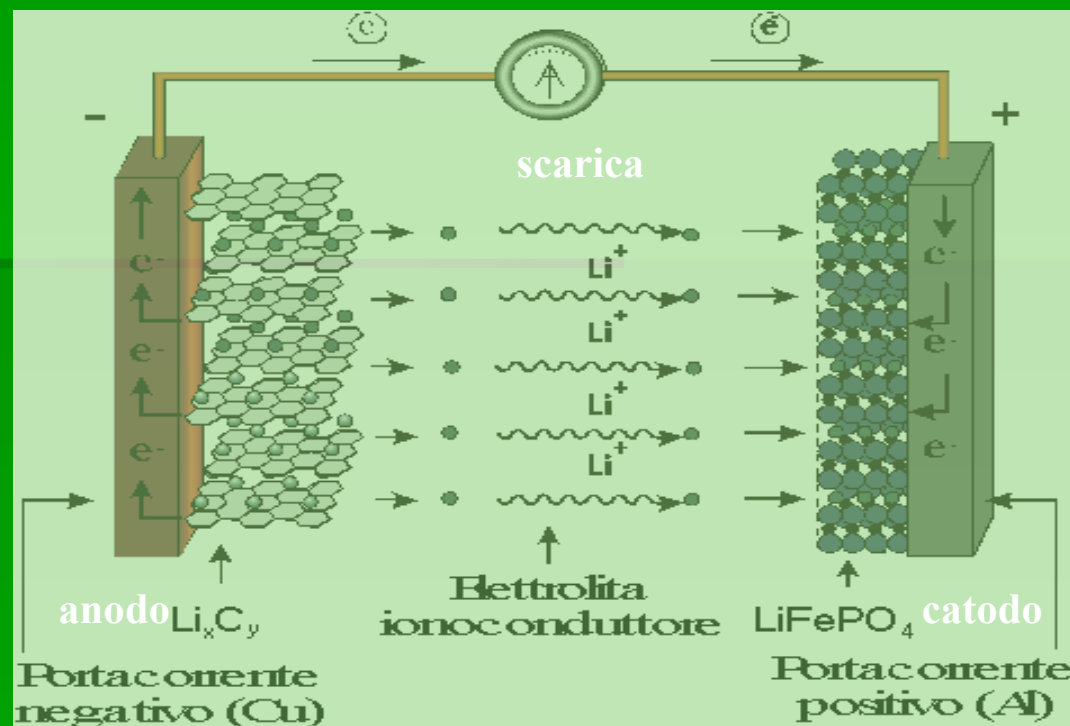
GRAFITE

SCARICA

CARICA

Catodo (+)

LiCoO_2 , LiNiO_2 ,
 LiMn_2O_4 , LiFePO_4



Strutture dei catodi

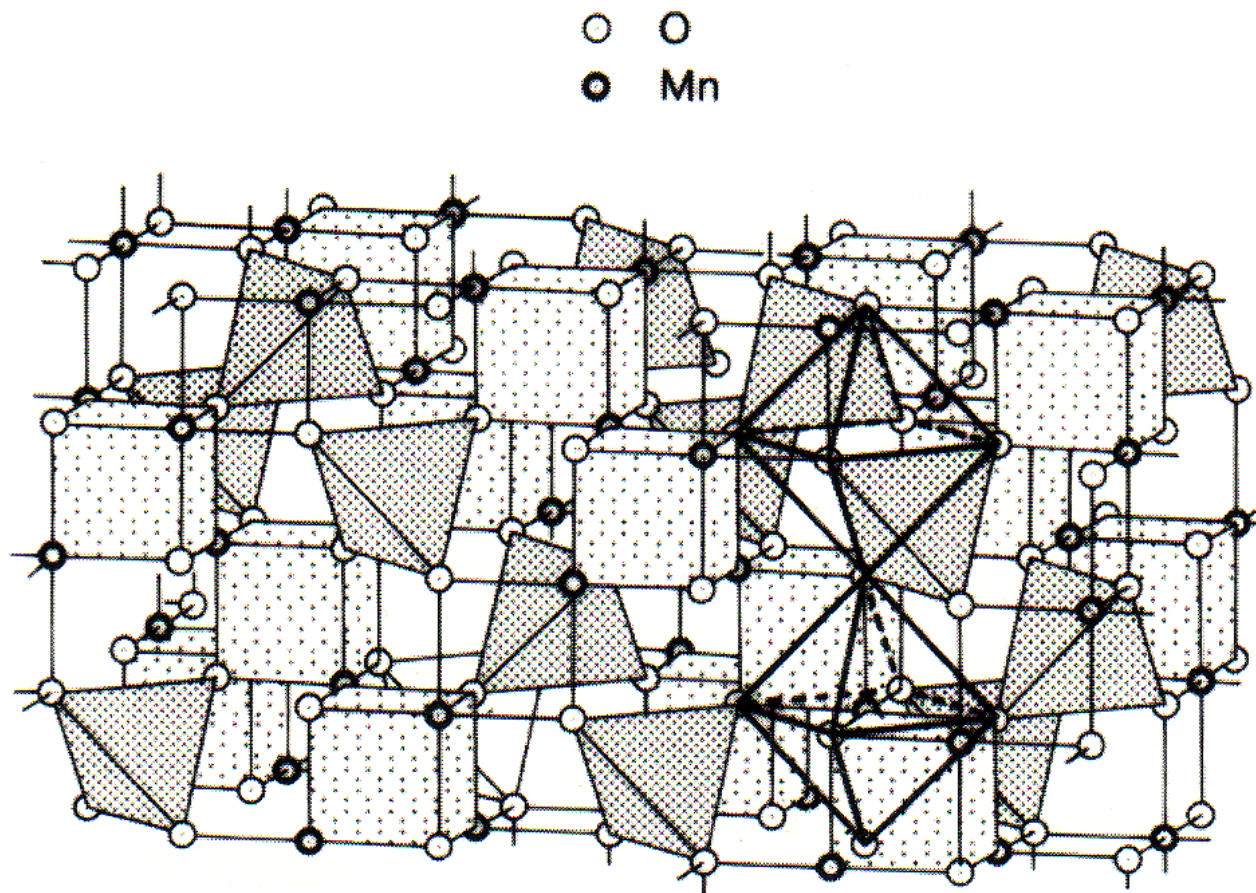


Fig. 1. The spinel structure. Two unit cells are shown. A 16d octahedron representing the coordination around Mn (lower) and an empty 16c octahedron (upper) are outlined. Adapted from Ref. 11.

Strutture dei catodi

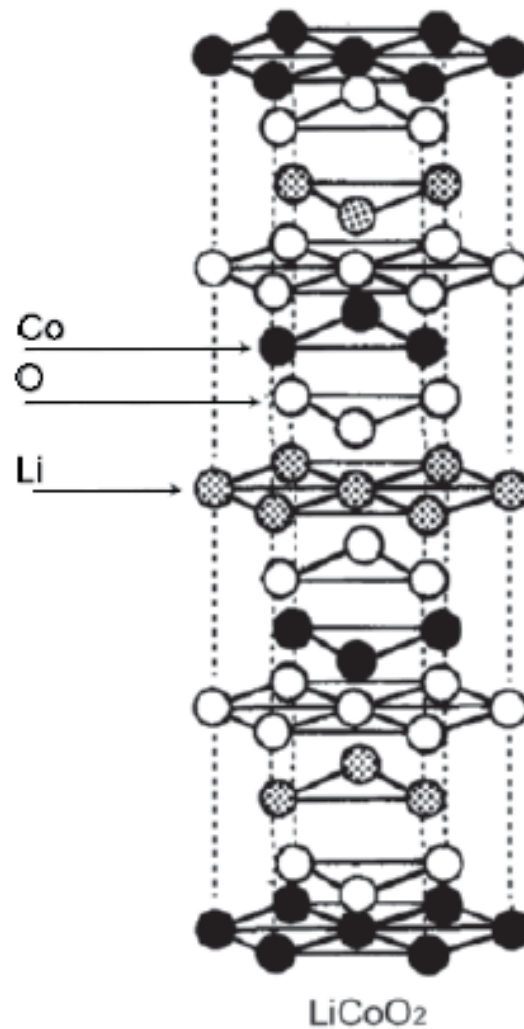
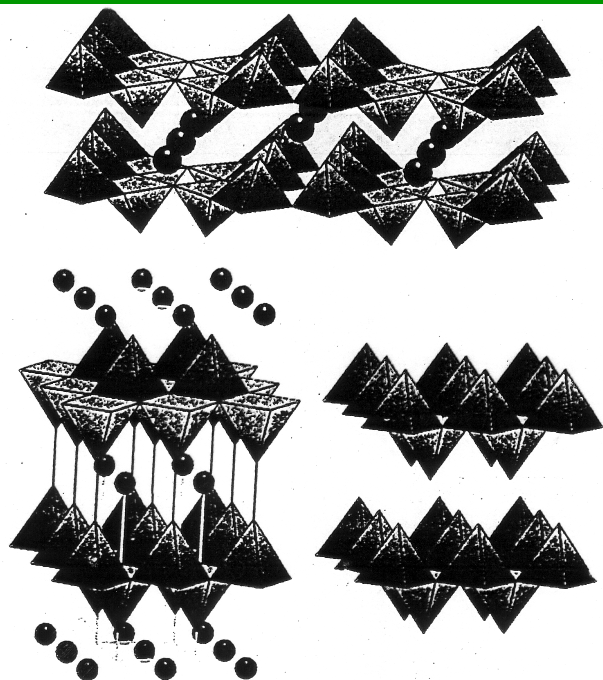
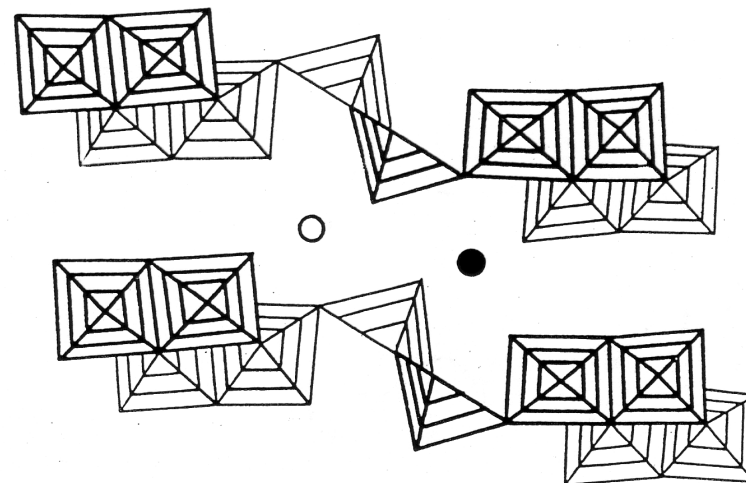


FIGURE . The idealized layered structure of LiCoO_2 ,
Li is speckled, O white and Co black.

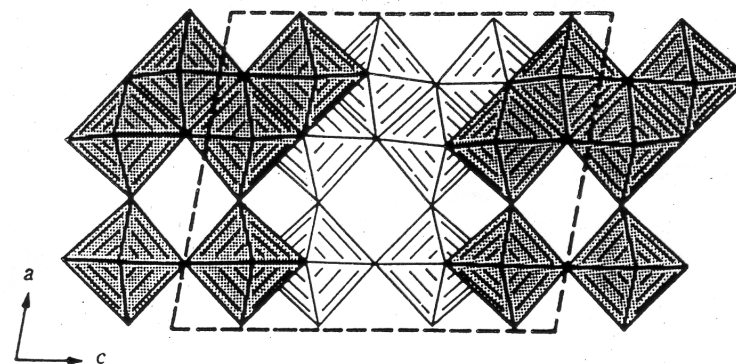
Strutture dei catodi



Side view of sheets showing arrangements of VO_5 square pyramids in (top) V_2O_5 and (bottom) hydrated and anhydrous VO_2 .

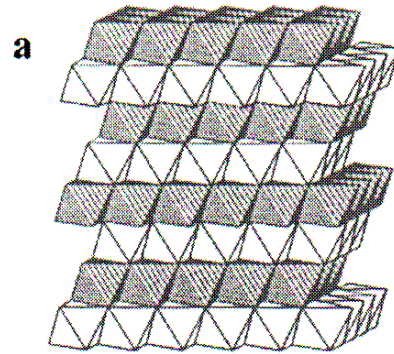


Structure of $Li_{1+x}V_3O_8$.

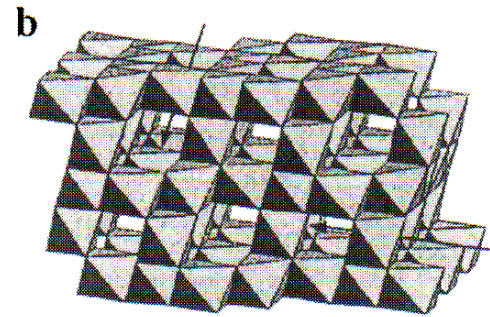


Structure of V_6O_{13} .
(Reproduced with permission by D.W. Murphy *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 497 (1979))

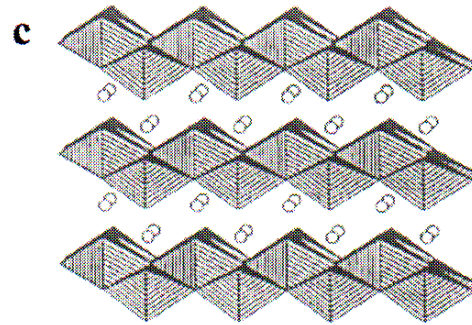
Strutture dei catodi



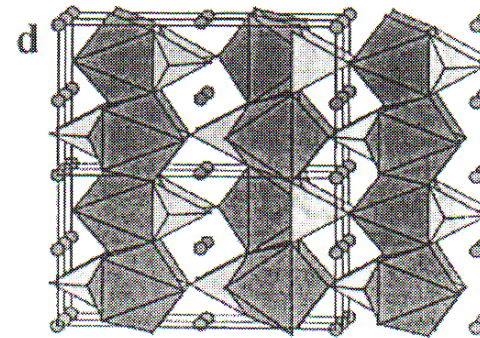
LiMO_2
Symmetry: Hexagonal
Space Group: $R\bar{3}m$



$\lambda\text{-MnO}_2$
Symmetry: Cubic
Space Group: $Fd\bar{3}m$

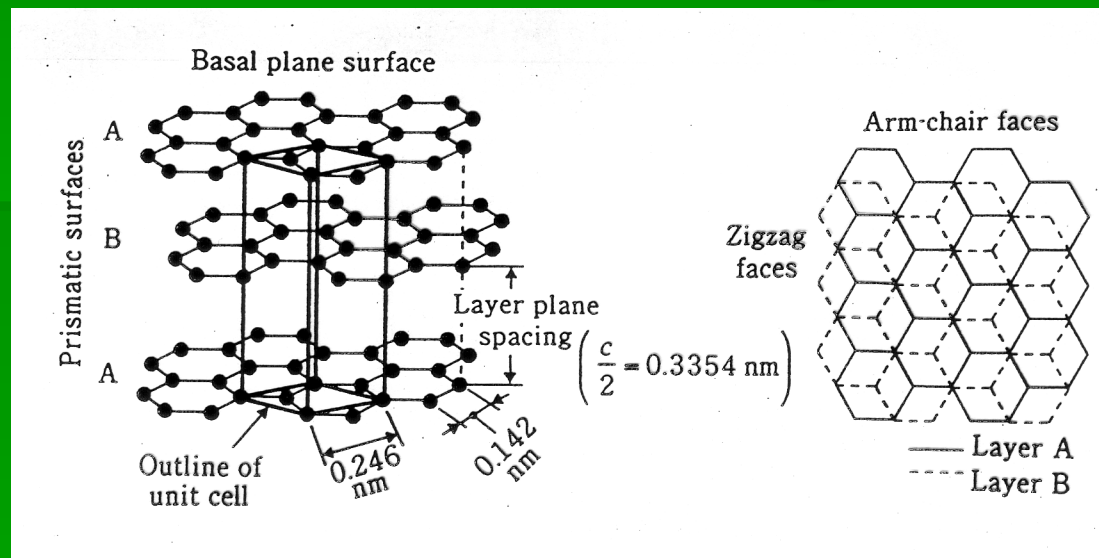


$o\text{-LiMnO}_2$
Symmetry: Orthorhombic
Space Group: $Pnmm$

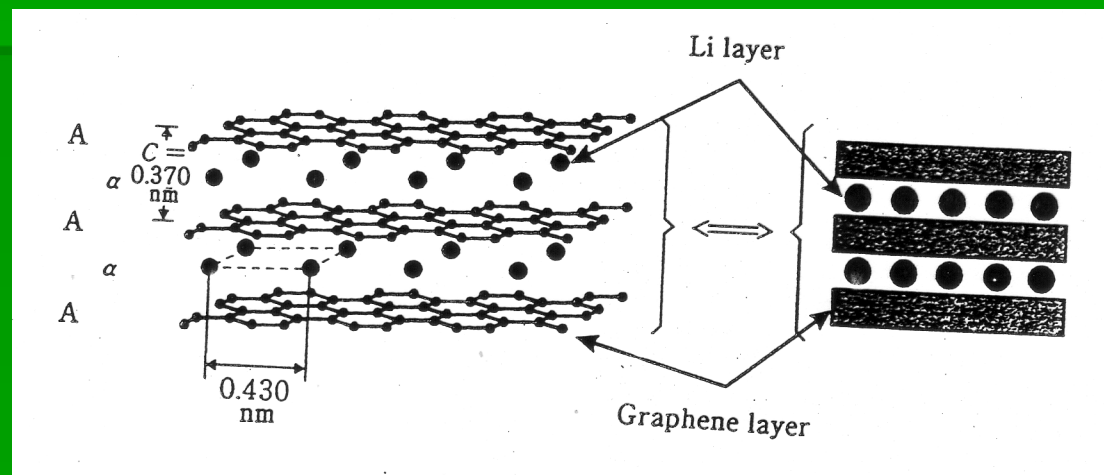


LiFePO_4
Symmetry: Orthorhombic
Space group: $Pnma$

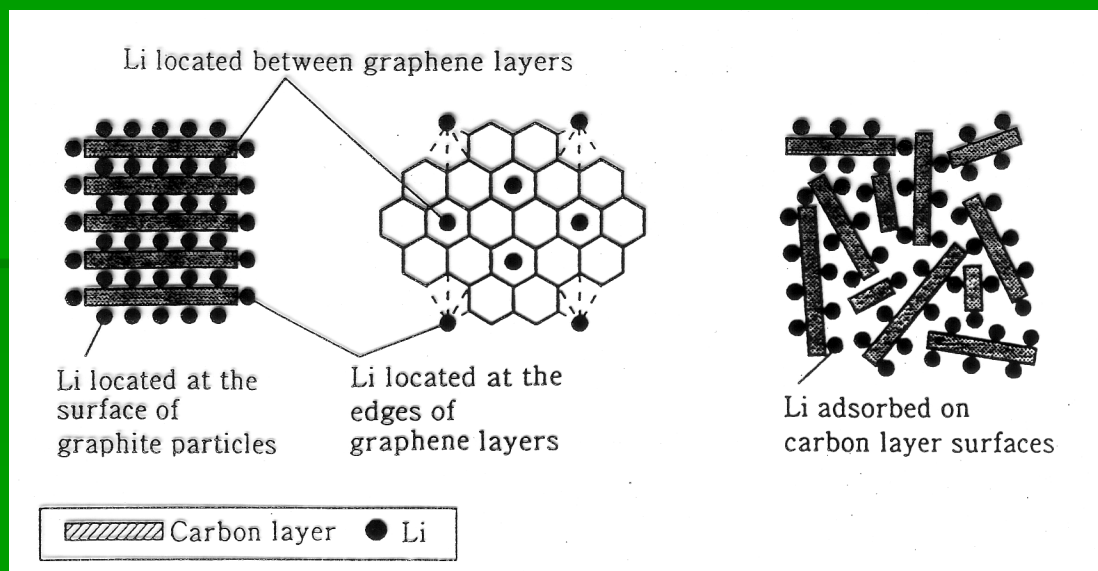
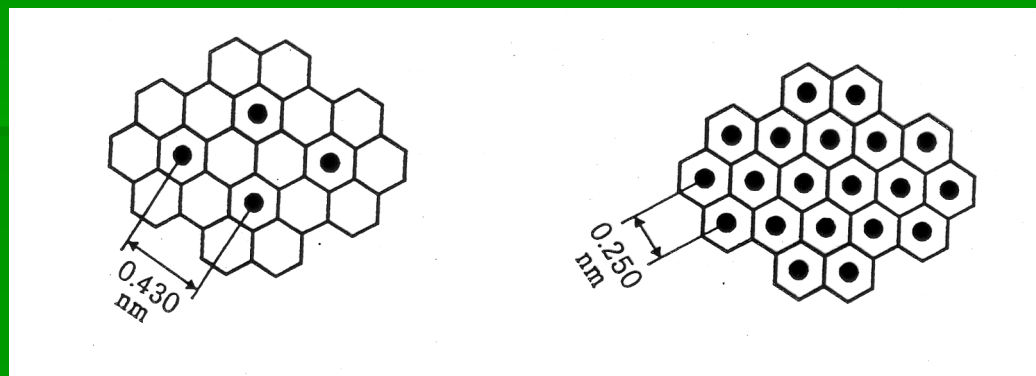
Struttura della grafite

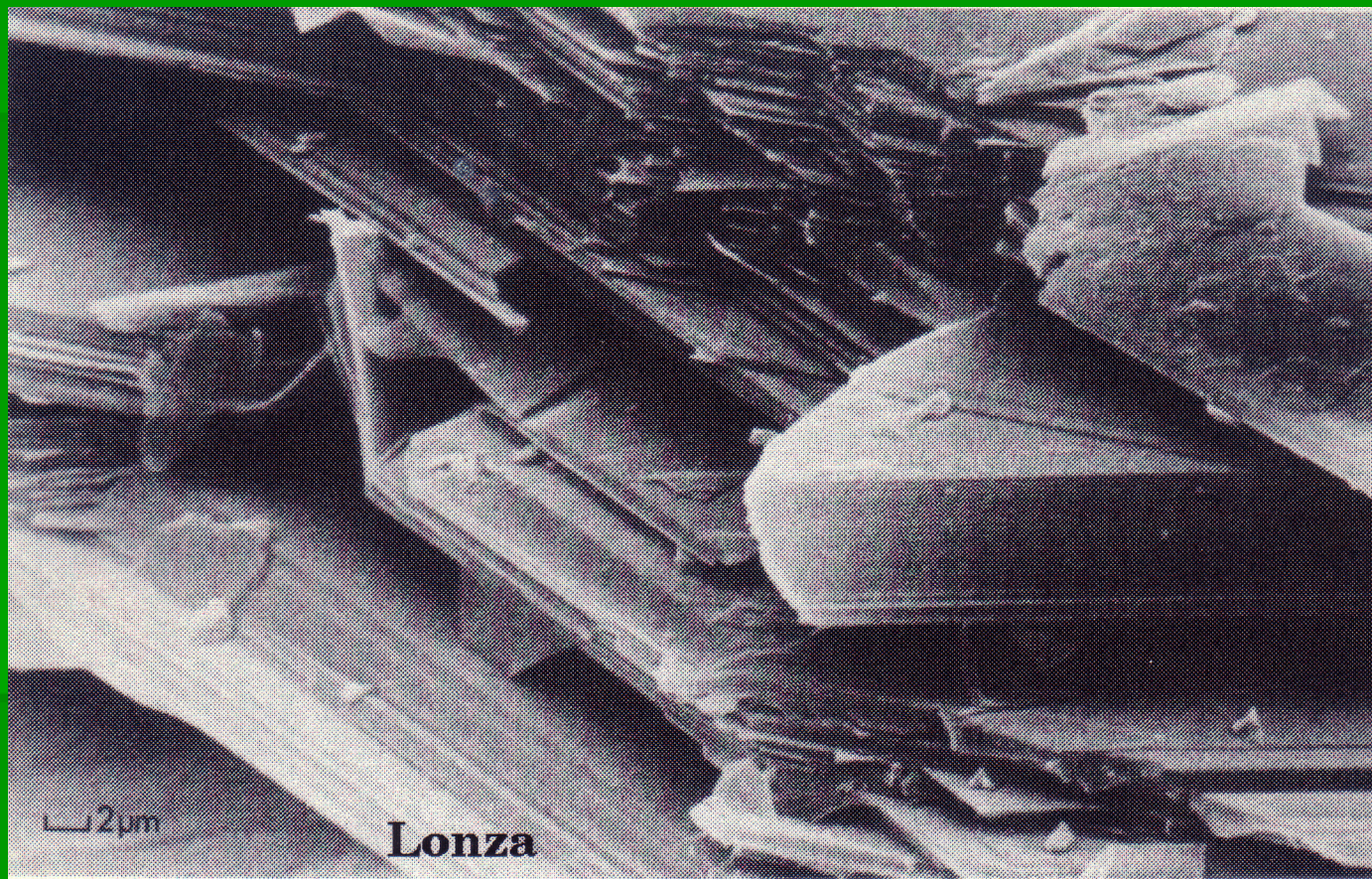


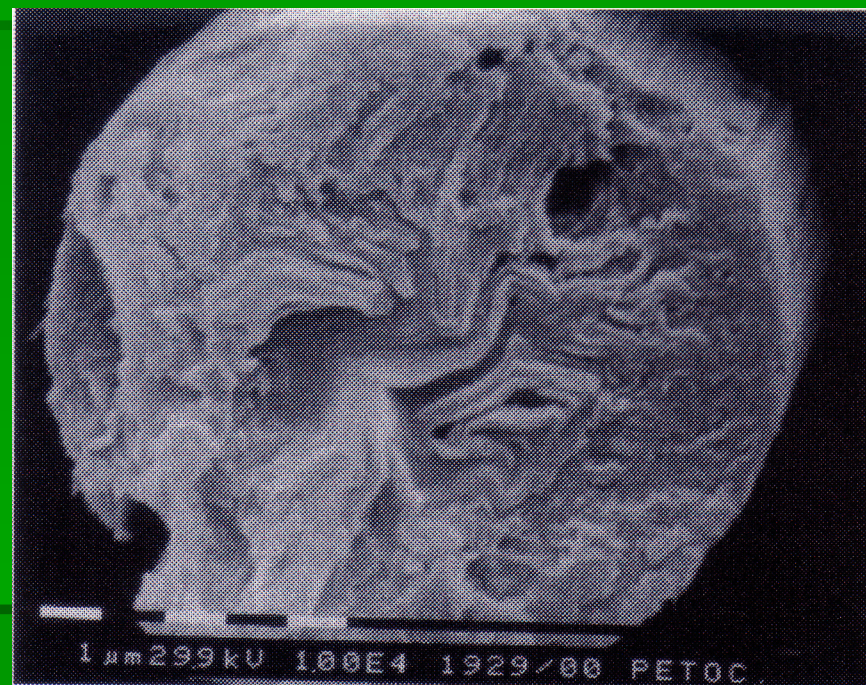
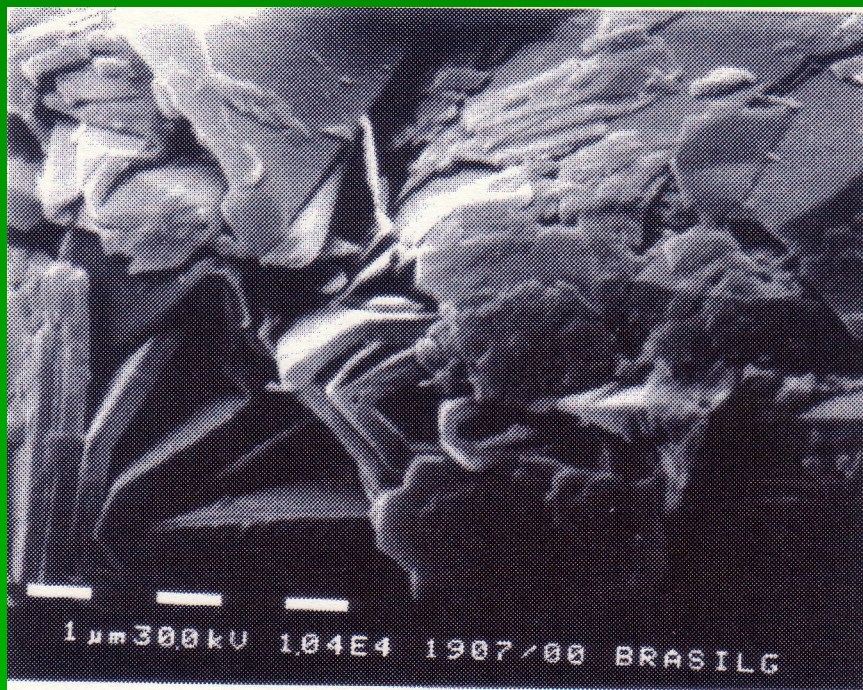
Intercalazione tra i piani di grafene



Struttura della grafite







Caratteristiche dei materiali

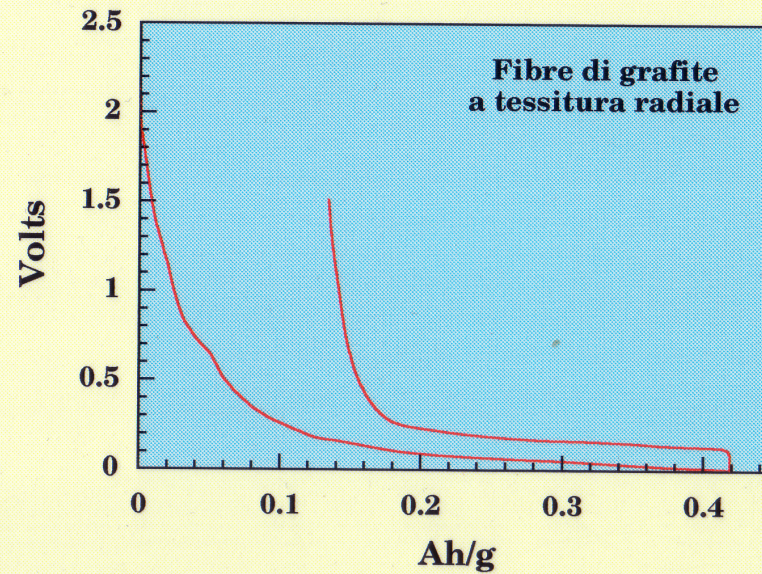
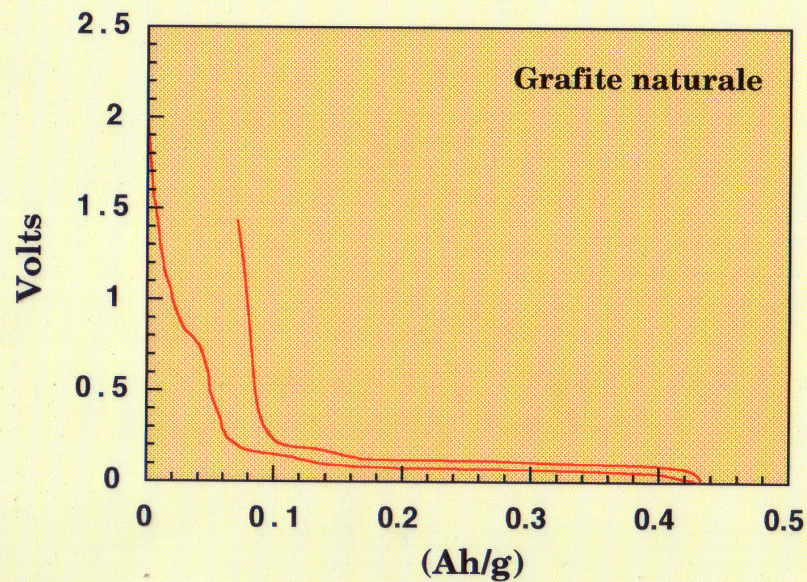
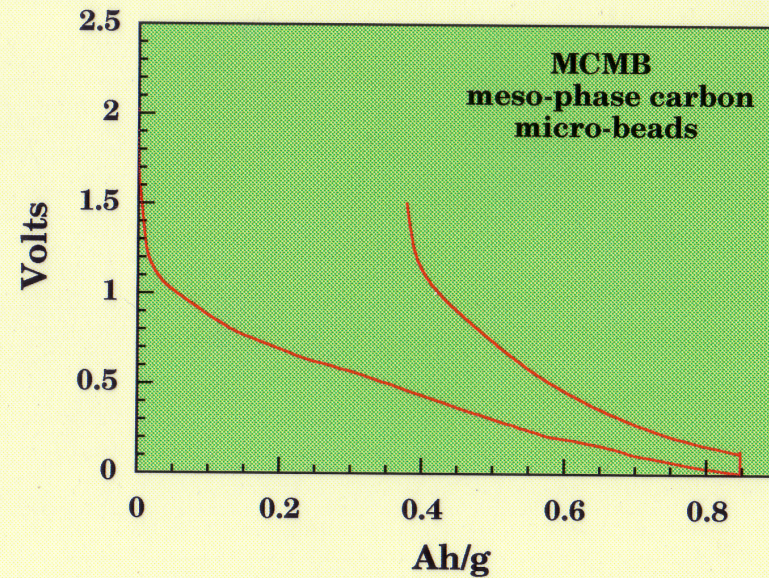
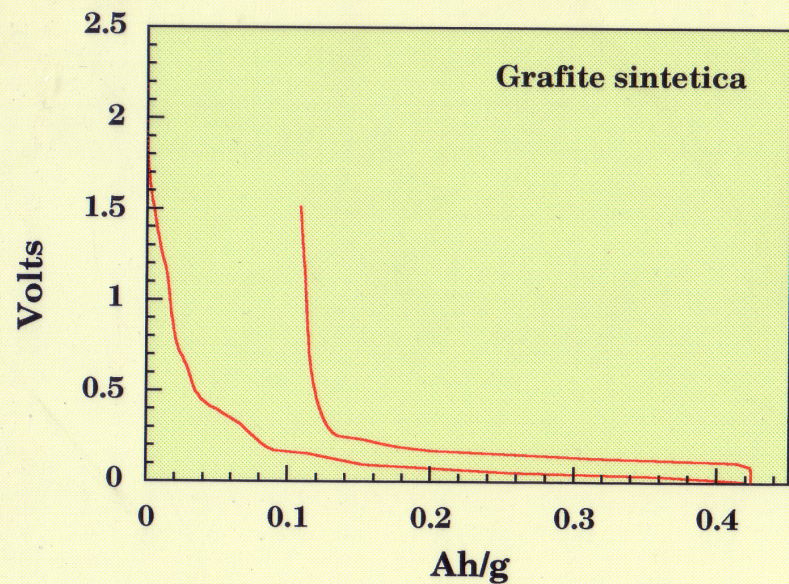
Anodi

	Capacità teorica (mAh/g)	Capacità fornita (mAh/g)
Cokes	186	186
Fibers	186	186
Mesocarbons	186	200
Synthetic Graphites	372	372
Carbons	372	372-500

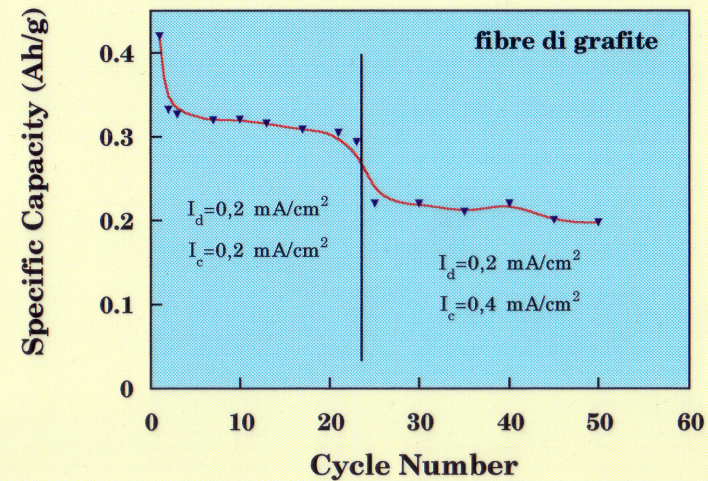
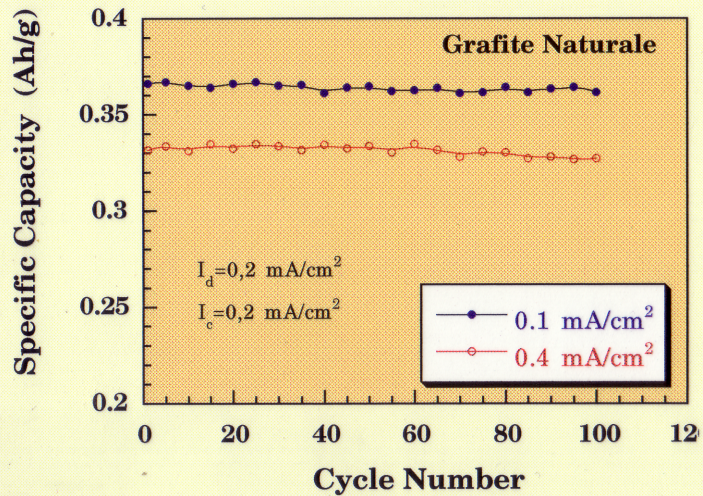
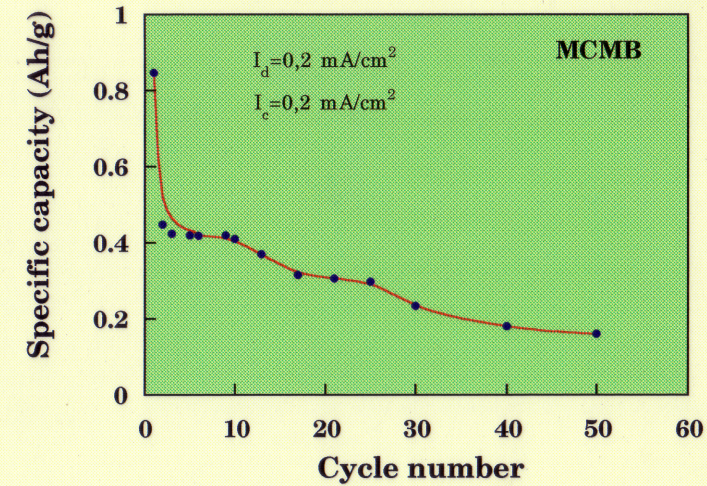
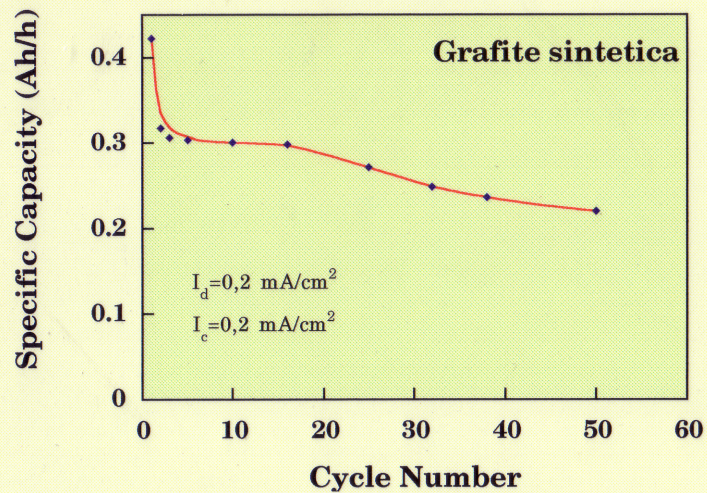
Cathodes

LiNiO ₂	274	137
LiCoO ₂	274	137
LiMn ₂ O ₄	148	120
LiMnO ₂	286	148
LiMn ₂ O ₄ doped (Ti,Al,Co)	148	148
LiFePO ₄	177	177

Profili di scarica degli anodi carboniosi



Ciclabilità della grafite



Profili di scarica dei Catodi

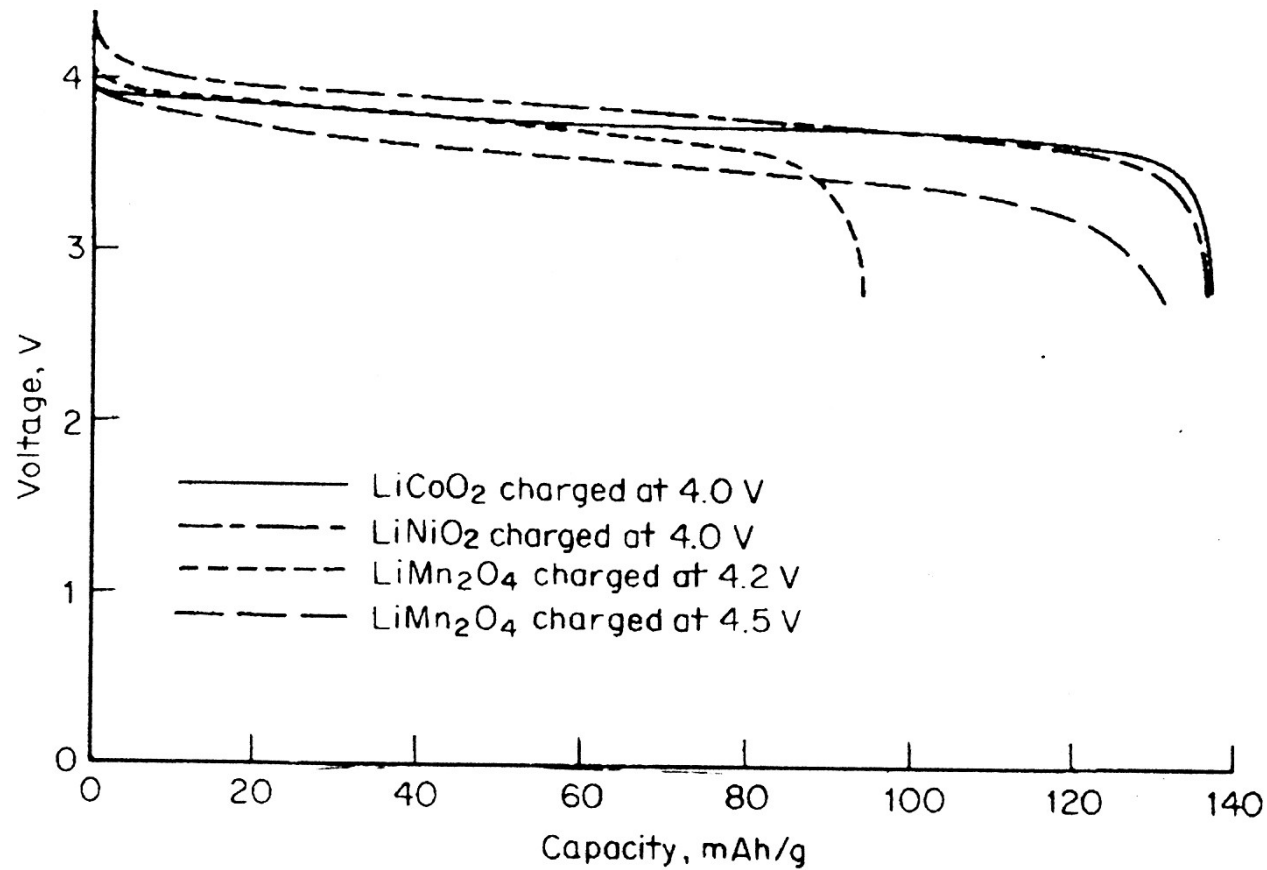
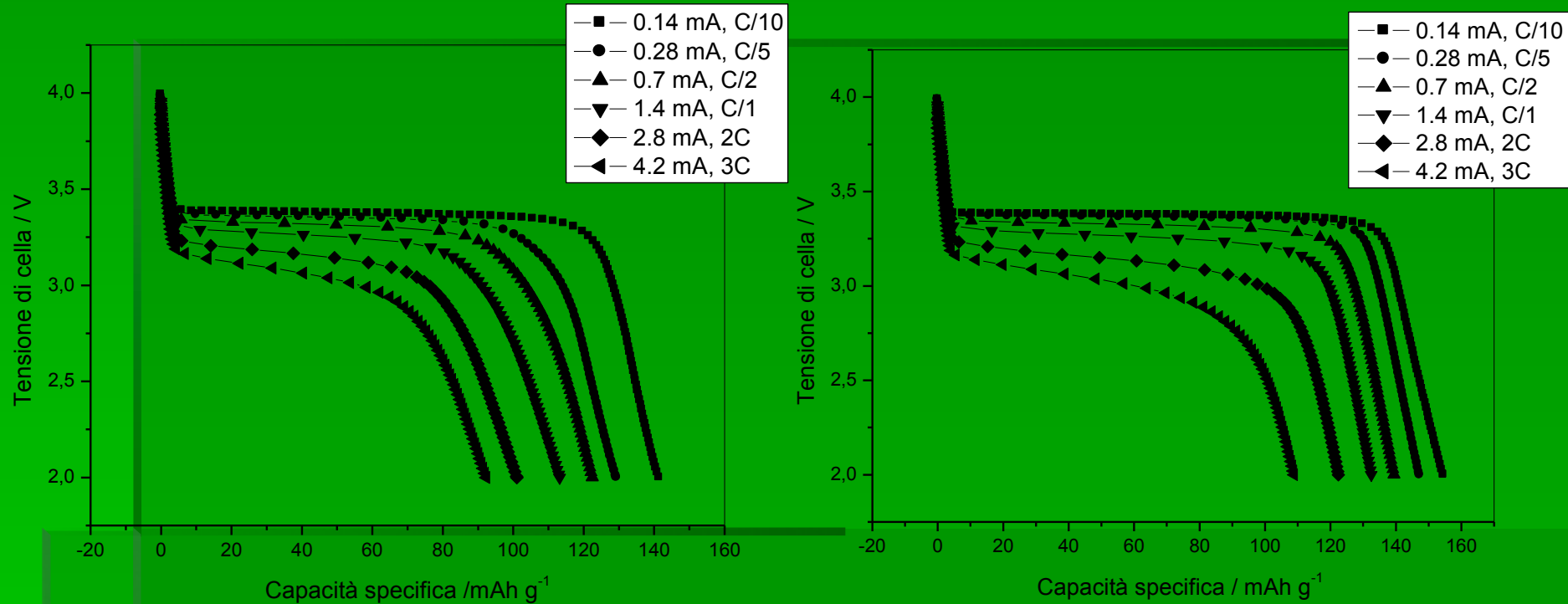


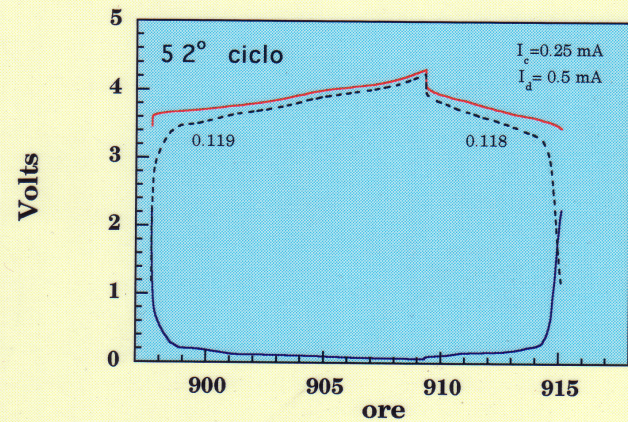
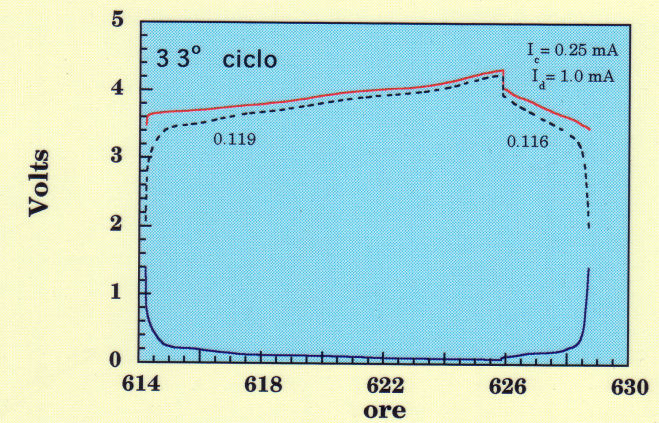
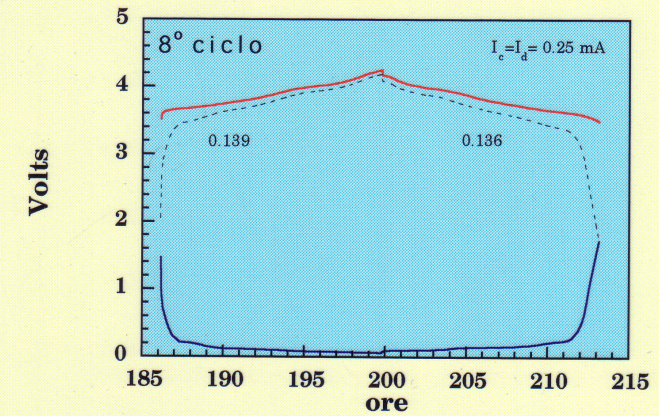
FIGURE 36.7 Reversible discharge capacity of cathode materials for lithium-ion cells (cells fabricated with graphite anode). (From Yardney Technical Products, Inc.)

Profili di scarica del Catodo LiFePO_4



Profili di potenziale per EMB-62 (sinistra) e EMB-69 (destra)

Profilo di scarica e carica di una cella litio ione





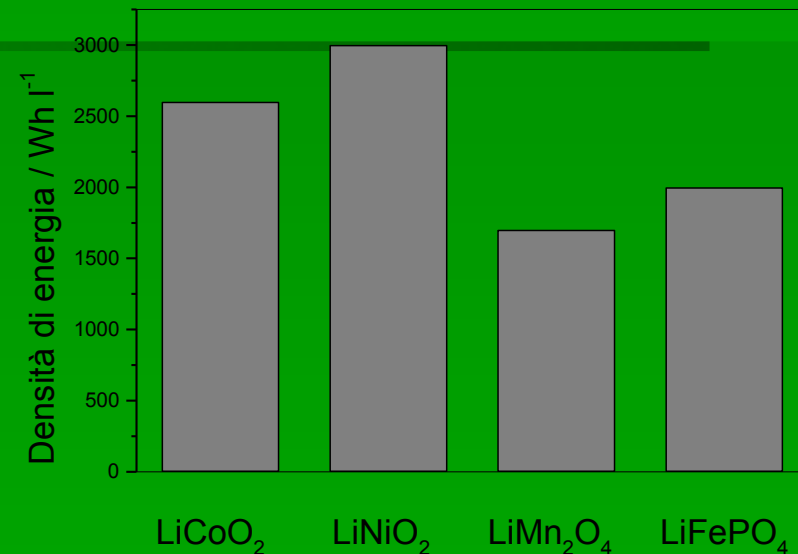
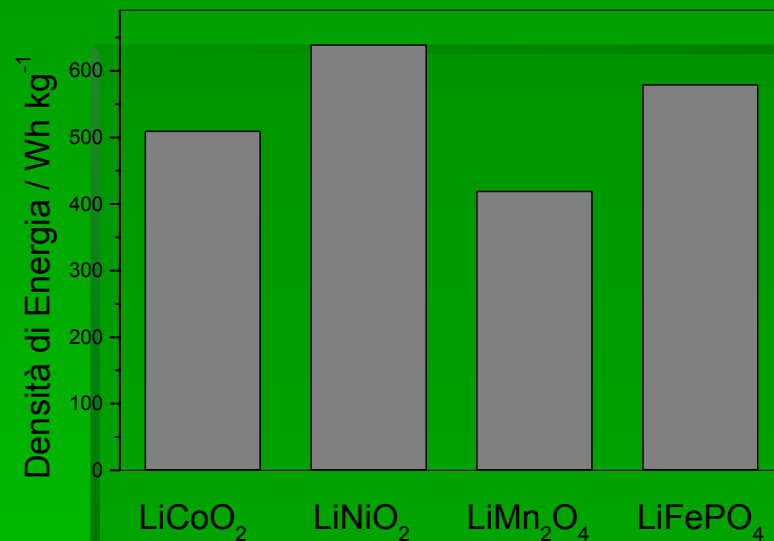
Batt. 252

n° di Cicli



Materiali catodici per batterie Litio-ione

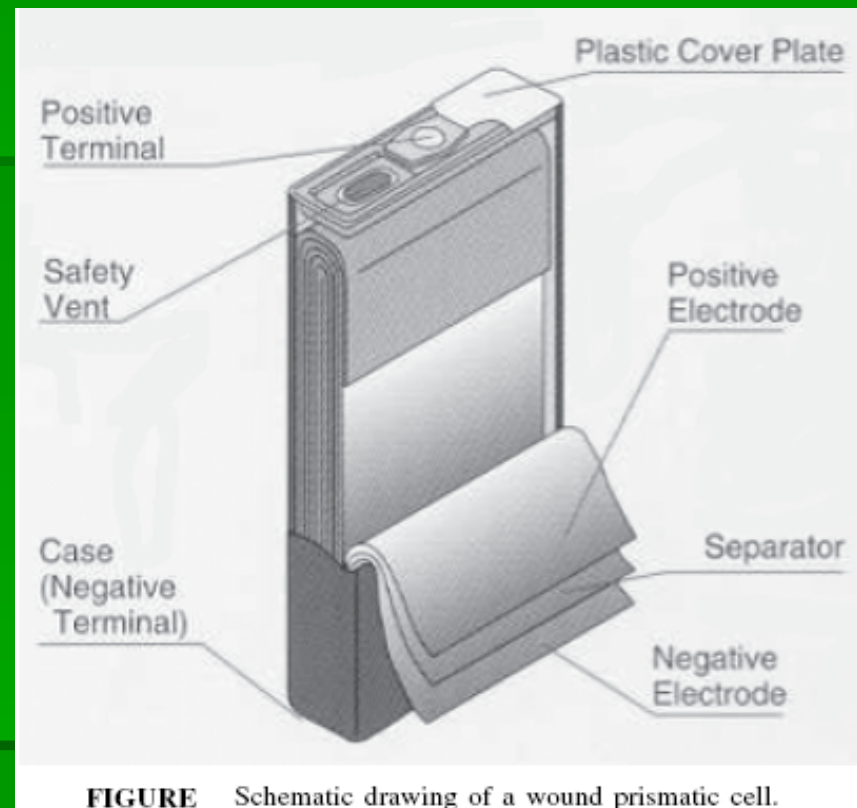
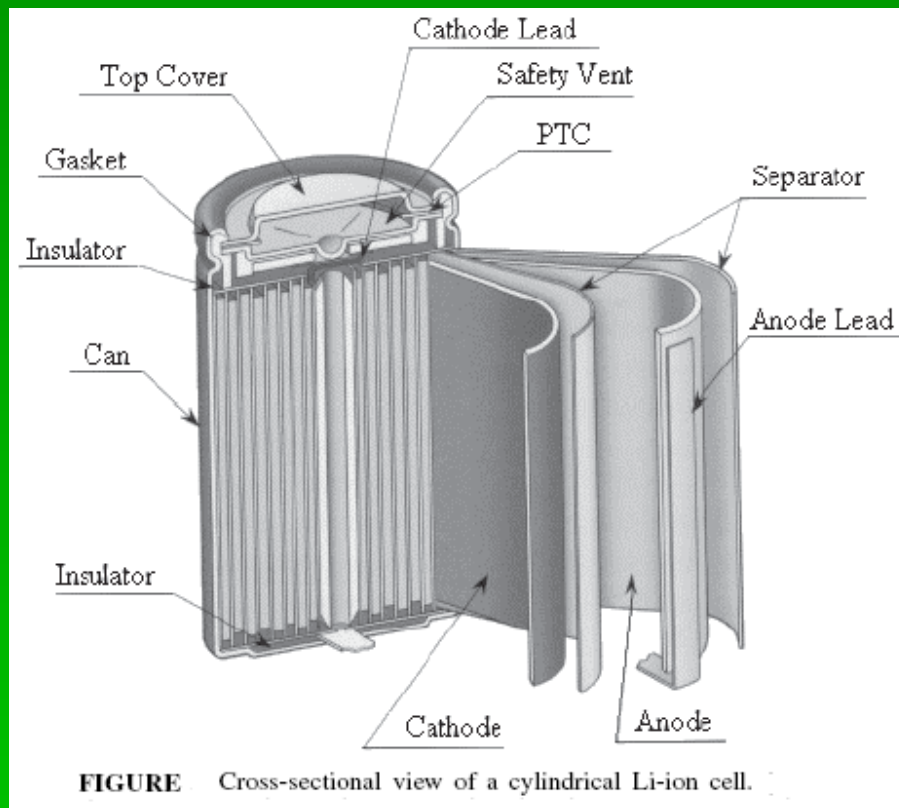
Poiché il materiale condiziona la chimica della batteria, le conferisce caratteristiche di merito più o meno adatte a differenti applicazioni.



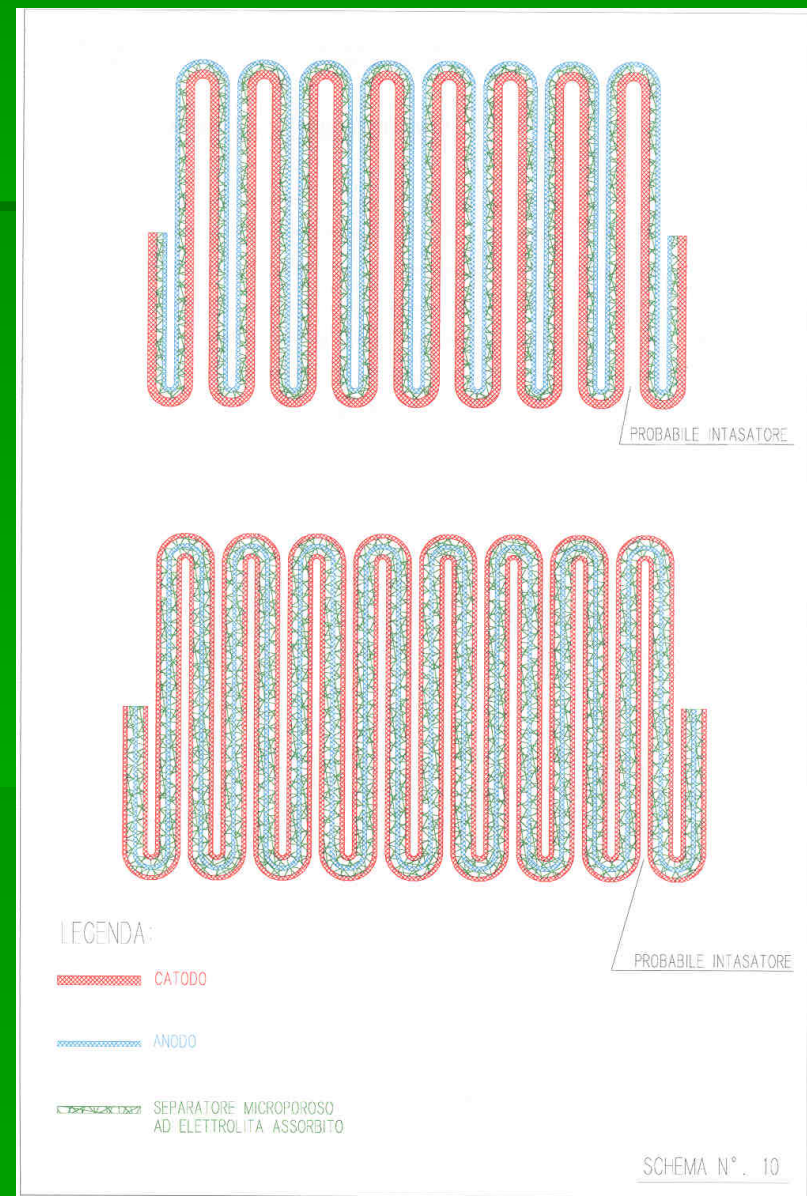
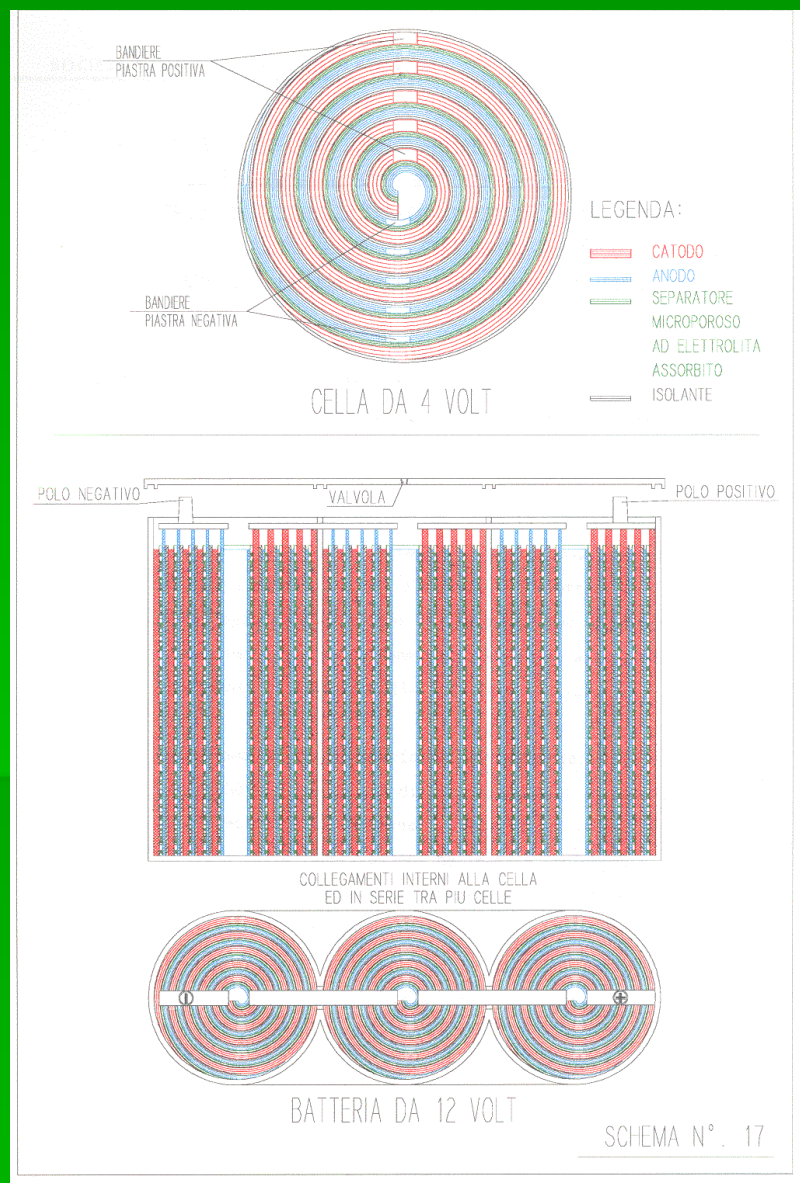
- Basso costo
- Basso impatto ambientale
- LiFePO₄ in quanto nanostrutturato presenta un' elevatissima area superficiale che rende possibili intensità di corrente molto alte.

LiFePO₄ è adatto a batterie per elevate potenze del tipo per autoveicoli HEV e EV

Tipi di pile



La tecnologia di preparazione della cella è assistita da quella dei condensatori



Assemblaggio delle pile

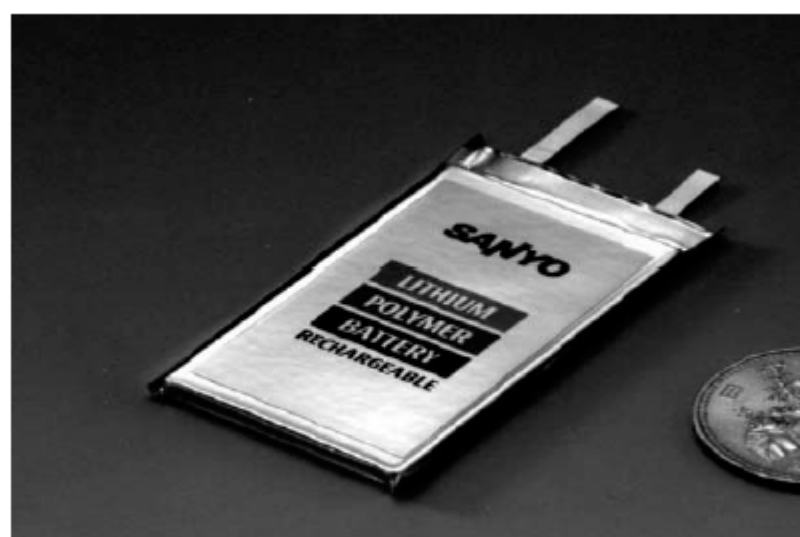
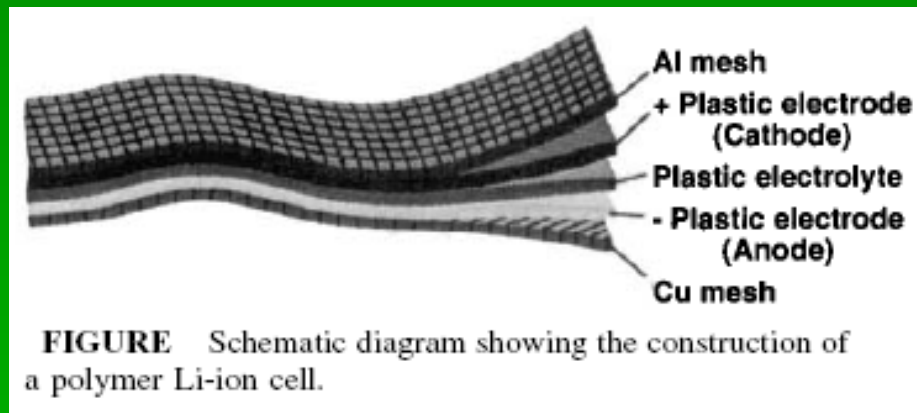
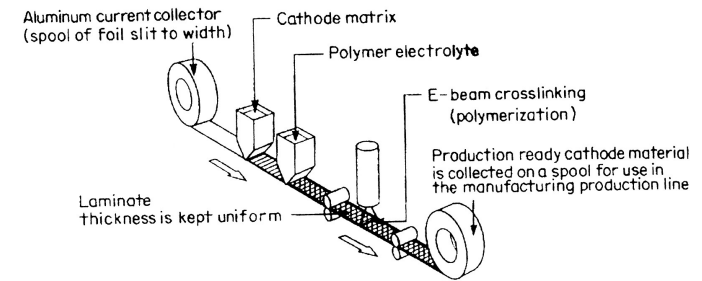
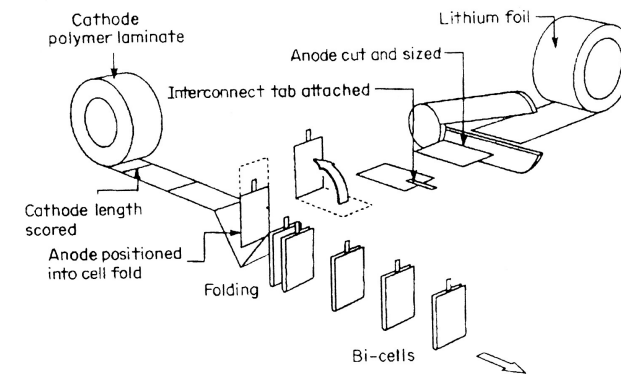


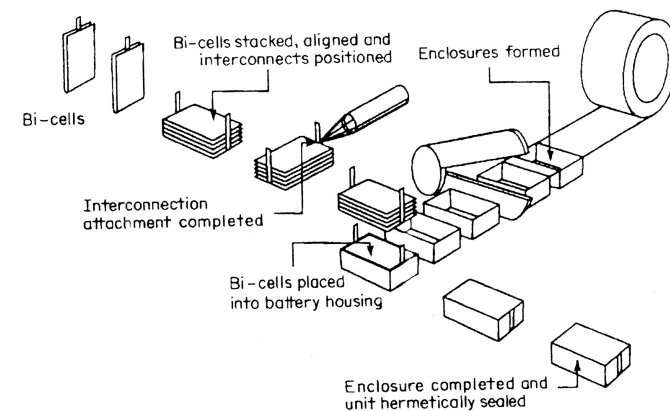
FIGURE A 0.57 Ah polymer Li-ion battery.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 36.28 Assembly process for a SPE battery. (a) Laminate production process. (b) Bi-cell assembly. (c) Battery assembly. (From Valence Technology, Inc.)

Dispositivi di sicurezza

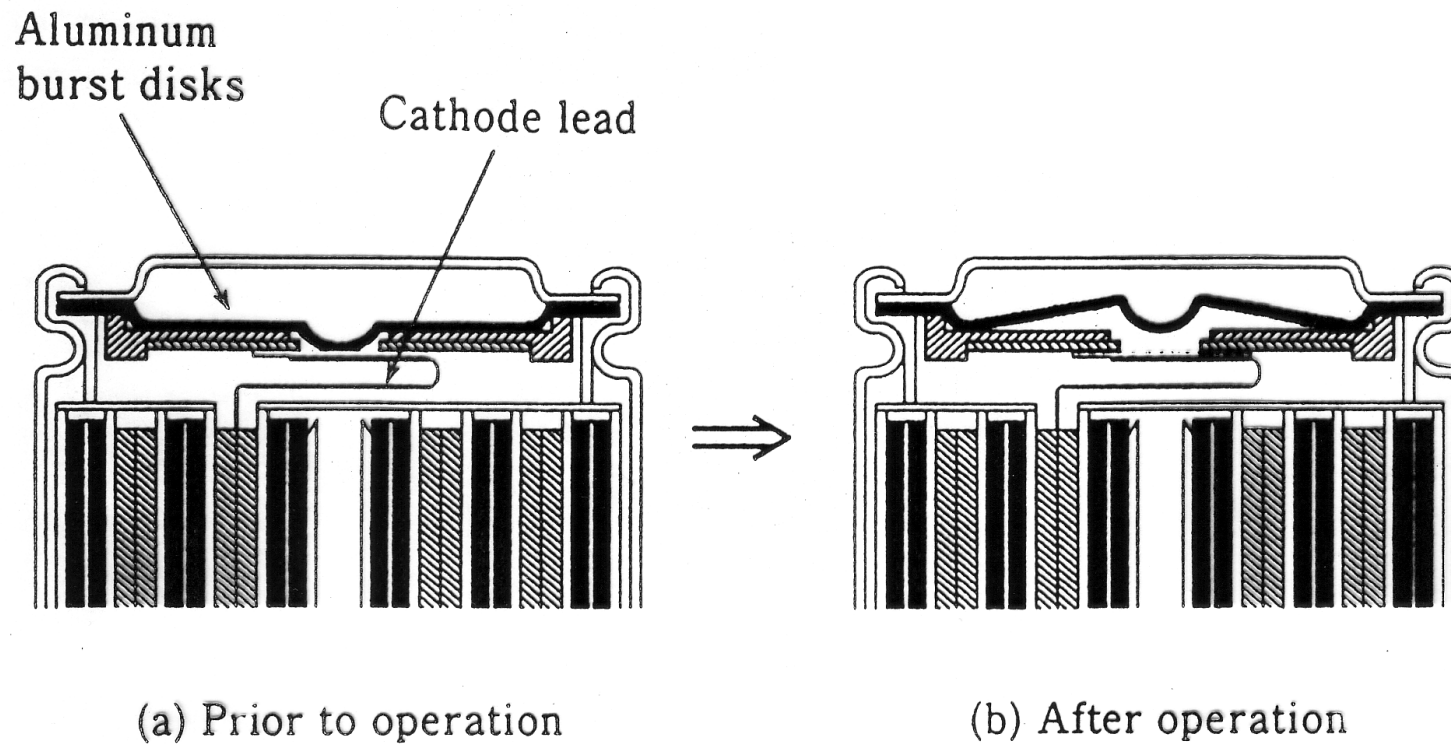


Fig. Safety device which operates on internal pressure build-up in cells.