



Ricerca di Sistema elettrico

## Caratterizzazione completa chimica ed elettrochimica di celle complete da laboratorio con nuovi materiali elettrodici

Pier Paolo Prosinì

CARATTERIZZAZIONE COMPLETA CHIMICA ED ELETTROCHIMICA DI CELLE COMPLETE DA LABORATORIO  
CON NUOVI MATERIALI ELETTRODICI

Pier Paolo Prosini (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

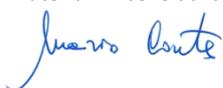
Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Realizzazione e caratterizzazione dei materiali in celle da laboratorio

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI BATTERIE LITIO-IONE.....	5
2.1 BATTERIA LITIO-IONE BASATA SULLA COPPIA $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ /GRAFITE.....	5
3.2 BATTERIA LITIO-IONE BASATA SULLA COPPIA $LiFePO_4$ /NANOFILI DI SILICIO.....	9
3.3 BATTERIA LITIO-IONE BASATA SULLA COPPIA $LiFePO_4$ /SI-GRAFENE.....	12
3 CONCLUSIONI.....	15

## Sommario

Nel rapporto intitolato "Progettazione di varie configurazioni di celle da laboratorio e caratterizzazione elettrochimica preliminare dei nuovi materiali elettrodi" (RDS\_PAR2013\_183) sono stati esaminati e caratterizzati, da un punto di vista chimico-fisico ed elettrochimico, materiali catodici basati su  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  e  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  e materiali anodici basati sul silicio e su compositi Silicio/grafene. Sulla base di tale caratterizzazione sono state sviluppate alcune tipologie di celle litio-ione di circa  $1 \text{ cm}^2$  a diverso carico elettrodo, operanti in elettroliti a base di carbonati organici e sali di litio, con catodo sia a base di  $\text{LiFePO}_4$  che  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  e con anodi sia di grafite che a base di silicio/grafene. In questo rapporto verranno descritte la realizzazione di tali celle litio-ione e la loro caratterizzazione elettrochimica tramite ciclazioni galvanostatiche per verificarne prestazioni e vita utile.

## 1 Introduzione

All'interno delle attività svolte nell'Obiettivo a1 "Studio di nuovi materiali elettrodici a più alte prestazioni e/o più basso costo" sono stati sviluppati o acquisiti materiali catodici basati su  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  e  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  e materiali anodici basati sul silicio e su compositi Silicio/grafene. Con tali materiali sono stati realizzati degli elettrodi che sono stati caratterizzati in celle di riferimento da laboratorio. La caratterizzazione elettrochimica è stata propedeutica per la realizzazione di celle complete litio-ione, preparate utilizzando alcuni di questi materiali. Infatti, a causa della bassa capacità specifica riscontrata in alcuni materiali, non è stato possibile realizzare una batteria litio-ione con il composito  $0.9 \text{LiMnPO}_4$   $0.1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C5,5\%}$  e con il composito Sn/grafene. Al contrario sono state fabbricate delle batterie litio ione con il materiale di formula  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , con i nanofili di silicio e con il composito Si/grafene. Nel caso del composito Si/grafene, a causa dell'elevata capacità irreversibile esibita dal materiale durante il primo ciclo di scarica, questo è stato preventivamente litiato e de-litiato prima di utilizzarlo come anodo in cella litio-ione. Come anodo da contrapporre al  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  è stato utilizzato un elettrodo a base di grafite commerciale del tipo "High Capacity G25" (HC-G25) fornito dalla Gelon lib Group, Shandong, PR China. Come catodo da contrapporre ai nanofili di silicio e al composito Si/grafene è stato utilizzato un elettrodo a base di  $\text{LiFePO}_4$ , anch'esso commerciale (Gelon lib Group, Shandong, PR China). Per aumentare la conducibilità degli elettrodi, in tutti i casi è stato utilizzato del carbone del tipo Super P (MMM CARBON, APPELDONSKSTRAAT, 173-B-2830 WILLEBROEK, BELGIUM).

## 2 Caratterizzazione elettrochimica di batterie litio-ione.

Sono state realizzate tre tipologie di batterie litio ione. Le tre tipologie sono riportate in tabella 1.

**Tabella 1. Tipologie di batterie litio-ione esaminate.**

Cella	Materiale catodico	Materiale anodico
1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Grafite HC 25
2	$\text{LiFePO}_4$	Nanofili di silicio
3	$\text{LiFePO}_4$	Si/RGO

Non è stato possibile realizzare batterie con il materiale composito di formula  $0,9 \text{LiMnPO}_4$   $0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C5,5\%}$  in quanto la capacità esibita era troppo bassa. Per la realizzazione delle celle con i nanofili di silicio, dato che i campioni erano unici, si è ricorso all'espedito di caratterizzare dapprima il materiale anodico in celle al litio. Quindi lo stesso è stato estratto dalla cella ed è stato utilizzato per la realizzazione di una cella litio ione, accoppiandolo ad un elettrodo catodico a base di  $\text{LiFePO}_4$ . Anche per quanto riguarda il materiale denominato Si/RGO si è dovuto ricorrere allo stesso espedito in quanto l'elevato valore della capacità irreversibile esibita dal materiale durante il primo ciclo di scarica impediva la realizzazione di una batteria litio ione con il materiale pristino, a causa dell'eccessivo carico catodico che serviva per neutralizzare la capacità irreversibile. Per tale motivo il materiale anodico è stato dapprima ciclato in una cella al litio, quindi lo stesso è stato estratto dalla cella ed utilizzato per la realizzazione di una cella litio ione, accoppiandolo ad un elettrodo catodico a base di  $\text{LiFePO}_4$ .

### 2.1 Batteria litio-ione basata sulla coppia $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /Grafite

Utilizzando il nastro elettrodico preparato in precedenza sono state realizzate due batterie litio ione. Come anodo è stata utilizzata della grafite HC-G25 (Gelon lib Group, Shandong, PR China). Per la preparazione dell'elettrodo si pesano 0,35 g di grafite e 0,02 g di carbone Super P. I due materiali sono amalgamati in mortaio per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si pesano 0,06 g di un polimero acrilico all'85% in peso e si sciolgono in 1,5 ml di acqua. Alla soluzione si aggiunge poco alla volta la miscela di polveri e si amalgama in modo da disperdere le polveri nella soluzione acquosa. Si ottiene in tal modo

una pasta fluida. La pasta è stesa a più riprese su un foglio di rame coprendo una superficie di 50 cm<sup>2</sup>. Dopo ogni aggiunta si lascia evaporare l'acqua prima di passare alla stesa successiva. Ogni tanto si ripristina la fluidità della pasta aggiungendo acqua. Al termine della stesa sono stati usati 2,5 ml di acqua. Il foglio è lasciato asciugare sotto vuoto a 120°C per 3 ore. Il peso finale dell'elettrodo è di 0,325 g. La percentuale di grafite nell'elettrodo è pari all'80 % in peso circa. Dai fogli elettrodici si ritagliano due elettrodi circolari dal diametro di 12 mm. Le caratteristiche degli elettrodi sono riportate in tabella 2. Entrambe le celle sono bilanciate in modo da avere un eccesso di capacità nel catodo (il rapporto tra la capacità anodica e catodica è superiore a 1,8). Gli elettrodi sono posti a sandwich tra un foglio di separatore e riempiti con l'elettrolita LP30. La batteria è stata fatta ciclare con il programma descritto in tabella 3. Osservando la tabella si nota che sono stati posti due vincoli al processo di carica. Il primo è relativo alla tensione, che non deve superare i 4,8 V ed il secondo è relativo al tempo, che non deve essere superiore a 10 ore. Essendo la corrente di scarica pari a C/10 rate e avendo fissato il tempo di scarica in 10 ore, si ottiene che la cella non possa caricare più della sua capacità nominale. Il processo di scarica è stato interrotto quando la tensione della cella è minore di 3.0 V.

**Tabella 2. Caratteristiche degli elettrodi utilizzati per la realizzazione di batterie litio-ione a base di LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/grafite HC-G25. Per il calcolo della capacità è stata usata una capacità specifica pari a 130 mAh g<sup>-1</sup> per il LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>. Per la grafite HC-G25 è stata usata una capacità iniziale di 360 mAh g<sup>-1</sup> (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 280 mAh g<sup>-1</sup> per la capacità reversibile.**

Materiale	Peso /g	Materiale Attivo/ g	Capacità irrev. / mAh	Rapporto	Capacità rev. / mAh	Nome file
LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	28.0	21	2.73	1.82		
Grafite HC-G25	5.2	4.16	1.5		1.16	4183-74-1572.048
LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	25.0	18.75	2.43	1.87		
Grafite HC-G25	4.5	3.6	1.3		1.00	4183-74-1540.044

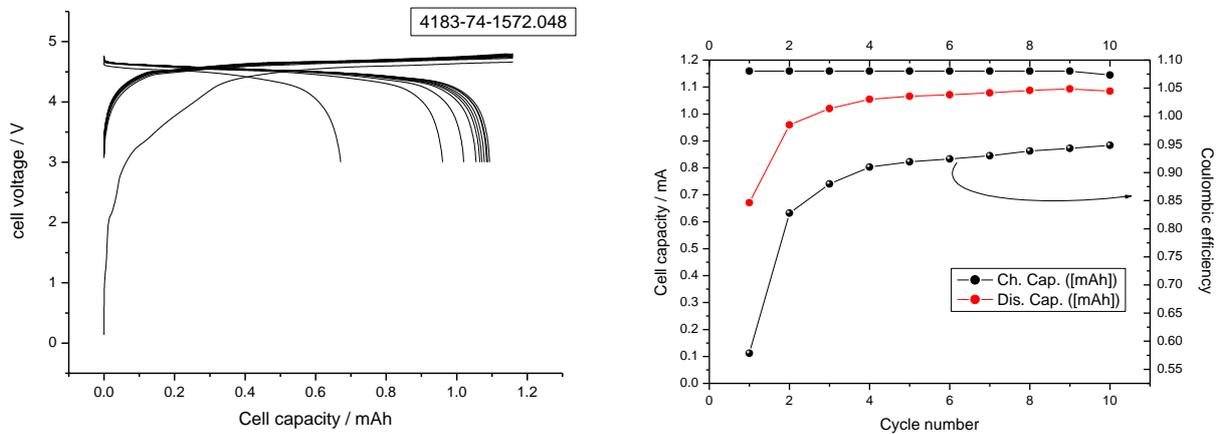
**Tabella 3. Programma utilizzato per la ciclazione della batteria litio ione a base di LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/grafite HC-G25.**

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 10	Go to 4
2	Charge	Constant current	C/10	Voltage	> 4.8V	Go to 3
				Time	>10 h	
3	Discharge	Constant current	C/10	Voltage	< 3.0V	Go to 1
4	End					

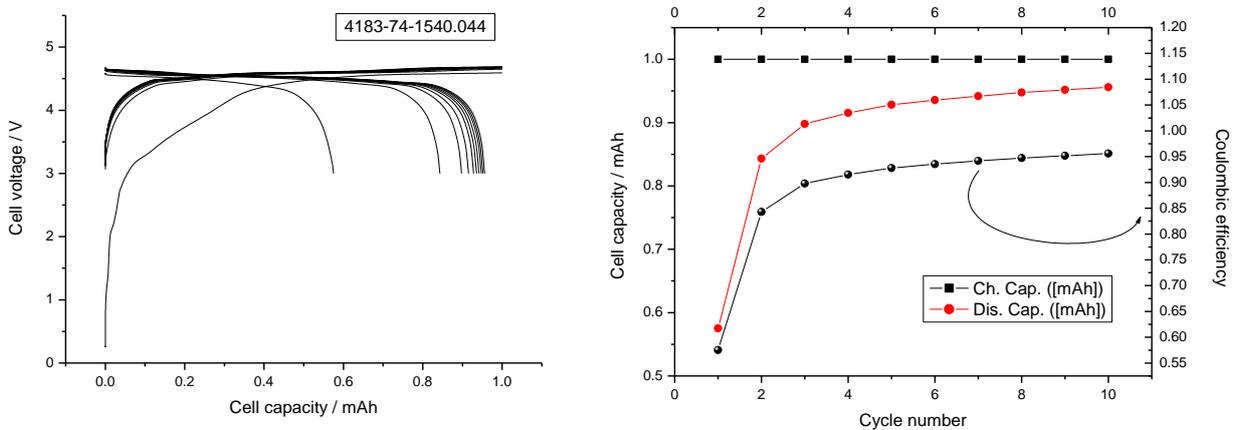
La figura 1 a sinistra mostra l'andamento della tensione di cella in funzione della capacità specifica e a destra la capacità specifica in funzione del numero dei cicli per una delle due celle (la prima descritta in tabella 2). La cella nello stato iniziale presenta una tensione praticamente nulla. Procedendo con il processo di carica la tensione aumenta e raggiunge un valore superiore ai 4.0 V solo dopo che sono stati inseriti 0.4 mAh di capacità (che corrispondono con buona approssimazione alla capacità irreversibile della grafite). La tensione di fine carica della batteria è risultata inferiore a 4.8 Volt solo nel primo ciclo. La capacità recuperata nel primo ciclo era pari a 0.65 mAh, con un'efficienza Coulombica di poco inferiore a 0.6. La capacità tende ad aumentare con il progredire della ciclazione e di pari passo aumenta l'efficienza Coulombica che si porta ad un valore pari a 0.95 al decimo ciclo. La seconda batteria si è comportata in

maniera simile alla prima e la figura 2 mostra a sinistra l'andamento tensione di cella in funzione della capacità specifica e a destra la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. Le due batterie sono state sospese dopo 10 cicli e fatte ripartire con cicli a C rate e a rate variabile. Per la batteria fatta ciclare a C rate è stato utilizzato il programma descritto in tabella 4. In particolare la carica è stata effettuata galvanostaticamente a corrente pari a C rate fino a raggiungere il valore di 4.8 V. Raggiunto questo valore di tensione la carica è proseguita in maniera potenziostatica fin quando la corrente non si è abbassata fino a raggiungere un valore pari a C/10 rate. Raggiunto questo valore è iniziata la carica galvanostatica condotta a C rate. Tale ciclo è stato ripetuto per 300 volte.

La figura 3 a sinistra riporta il profilo di tensione in carica e scarica (in nero) e quello della corrente in carica (in rosso) mentre la figura a destra riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La batteria è stata in grado di caricare reversibilmente circa 1.0 mAh, di cui circa il 45% è stato caricato durante il processo galvanostatico condotto a C rate. La batteria è stata in grado di scaricare reversibilmente gran parte della capacità caricata. La capacità in funzione del numero dei cicli è sensibilmente diminuita durante i cicli di carica e scarica portandosi ad un valore prossimo a 0.4 al termine dei 300 cicli. La perdita di capacità può essere valutata pari a 0.6 mAh, con una perdita percentuale dello 0.2 % per ciclo.



**Figura 1. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) per una batteria litio-ione a base di  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /Grafite fatta ciclare a corrente di carica/scarica pari a 0.12 mA. Nella figura a destra è riportata anche l'efficienza Coulombica.**

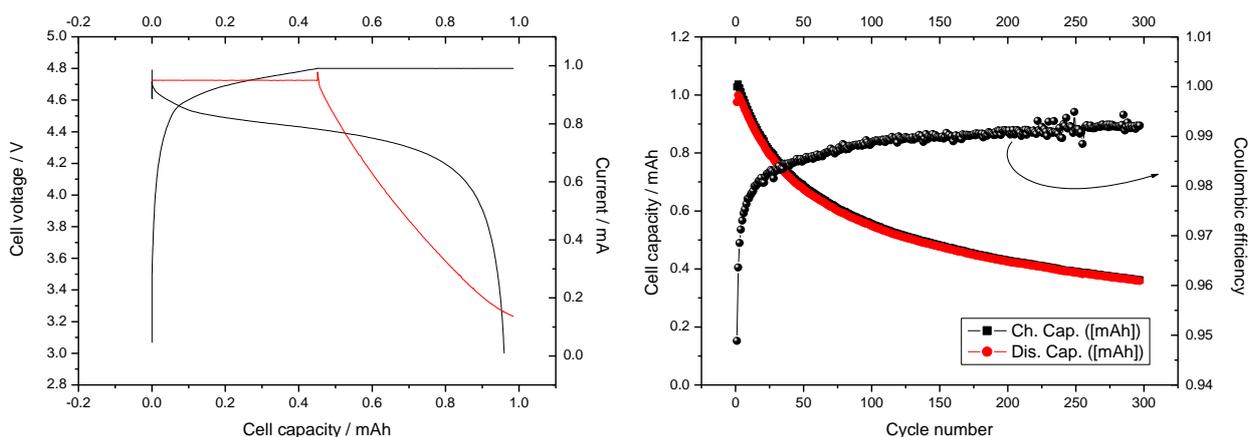


**Figura 2. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) per una batteria litio-ione a base di  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /Grafite fatta ciclare a corrente di carica/scarica pari a 0.1 mA. Nella figura a destra è riportata anche l'efficienza Coulombica.**

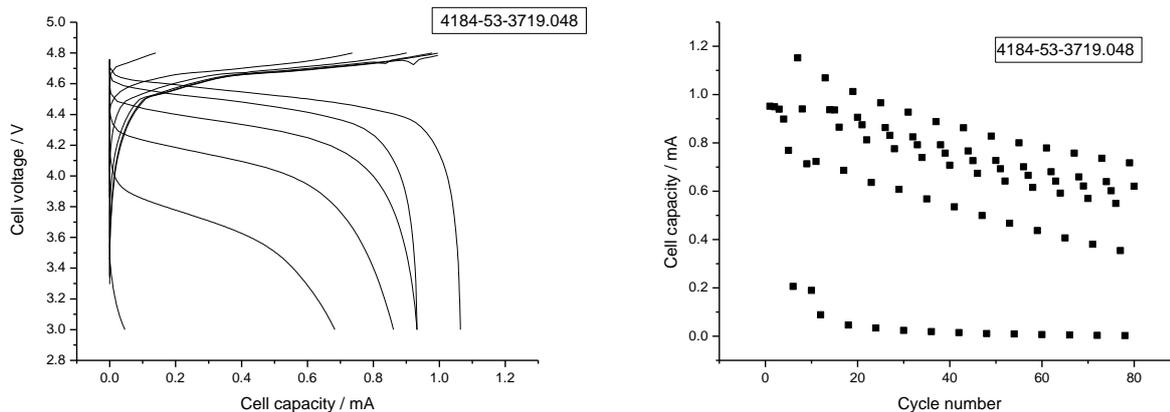
La seconda batteria è stata fatta ciclare a C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 4.8 Volt. I profili di tensione registrati alle diverse correnti di scarica sono riportati in figura 5 a sinistra. Al più basso rate di scarica (C/10) la batteria ha erogato una capacità pari a 1.05 mAh. La capacità è diminuita all'aumentare del rate di scarica ma si è mantenuta su valori relativamente alti fino a scariche pari a 3C. A 5C rate si assiste ad una drammatica riduzione della capacità.

**Tabella 4. Programma utilizzato per la ciclazione delle batterie litio ione a C rate.**

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 300	Go to 5
2	Charge	Constant current	C	Voltage	> 4.8V	Go to 3
2	Charge	Constant voltage	4.8V	Current	<C/10	Go to 4
4	Discharge	Constant current	C	Voltage	< 3.0V	Go to 1
5	End					



**Figura 3. A sinistra: profili di tensione in funzione della capacità (in nero) e corrente di carica (in rosso) per una batteria litio-ione a base di LiNi0.5Mn1.5O4/Grafite fatta ciclare a corrente di carica/scarica pari a 0.95 mA. La tensione in carica è stata limitata a 4.8 V. Nella figura di destra è riportata la capacità in carica e scarica e l'efficienza Coulombica.**



**Figura 4. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) per una batteria litio-ione basata sulla coppia  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ /Grafite fatta ciclare a differenti correnti di scarica pari a 0,12, 0,24, 0,6, 1,2, 2,40 e 6,0 mA. La cella è stata caricata con una corrente di 0,12 mA.**

La figura 5 a destra mostra l'andamento della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per la batteria ciclata a differenti rate di scarica. La ritenzione di capacità segue un andamento simile a quello riportato per la cella ciclata a C rate per cui la capacità si riduce notevolmente con il progredire della ciclazione.

## 2.2 Batteria litio-ione basata sulla coppia $\text{LiFePO}_4$ /Nanofili di silicio

Dopo aver rimosso gli elettrodi dalle celle al litio, gli stessi sono stati utilizzati per preparare delle batterie litio ione accoppiandoli ad un elettrodo a base di  $\text{LiFePO}_4$ . Per la preparazione dell'elettrodo catodico sono stati pesati 0.75 grammi di  $\text{LiFePO}_4$  e 0,15 g di carbone Super P. I due materiali sono amalgamati in mortaio per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si pesano 0,30 g di un polimero vinilico (al 50% in peso) disperso in acqua. La dispersione è addizionata con 10 ml di acqua. Alla soluzione si aggiunge poco alla volta la miscela di polveri e si amalgama in modo da disperdere le polveri nella soluzione acquosa. Si ottiene in tal modo una pasta molto fluida. La pasta è stesa a più riprese su un foglio di alluminio coprendo una superficie di  $50 \text{ cm}^2$ . Dopo ogni aggiunta si lascia evaporare l'acqua in essa contenuta prima di passare ad una successiva stesa. Al termine della stesa il foglio è lasciato asciugare all'aria a  $120^\circ\text{C}$  per 1 ora. Le celle sono state realizzate a tre elettrodi utilizzando un elettrodo di riferimento di litio metallico per poter gestire in maniera appropriata il processo di carica. Dal foglio elettrodico si ritagliano tre elettrodi circolari dal diametro di 14 mm. Le caratteristiche degli elettrodi sono riportate in tabella 5. La batteria è stata fatta ciclare con il programma descritto in tabella 6. In particolare la carica è stata effettuata galvanostaticamente a corrente pari a C/10 rate fino a raggiungere il valore di 3.8 V.

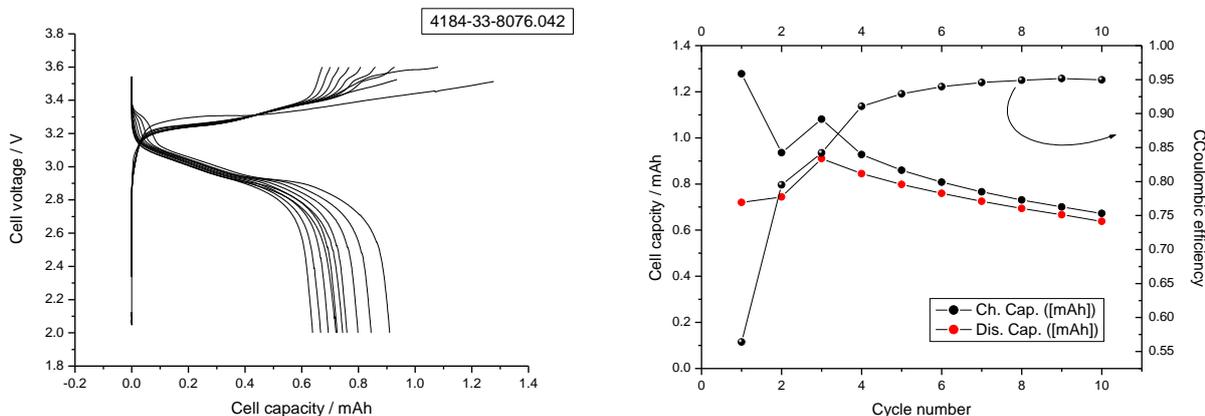
**Tabella 5. Caratteristiche degli elettrodi utilizzati per la realizzazione di batterie litio-ione a base di  $\text{LiFePO}_4$ /nanofili di silicio. Per il calcolo della capacità è stata usata una capacità specifica pari a  $150 \text{ mAh g}^{-1}$  per il  $\text{LiFePO}_4$ . Per i nanofili di silicio è riportata la capacità valutata nelle prove di caratterizzazione precedenti**

Materiale	Peso /g	Materiale Attivo / g	Capacità / mAh	Corrente / mA	Nome file
$\text{LiFePO}_4$	19.5	14.62	2.2	0.12	4184-33-8076.042
Si-327		0.36	1.2		
$\text{LiFePO}_4$	19.6	14.62	2.2	0.1	4184-35-9267.005
Si-328		0.51	1.0		
$\text{LiFePO}_4$	19.6	14.62	2.2	0.05	4183-74-3029.005
Si-329		0.35	0.5		

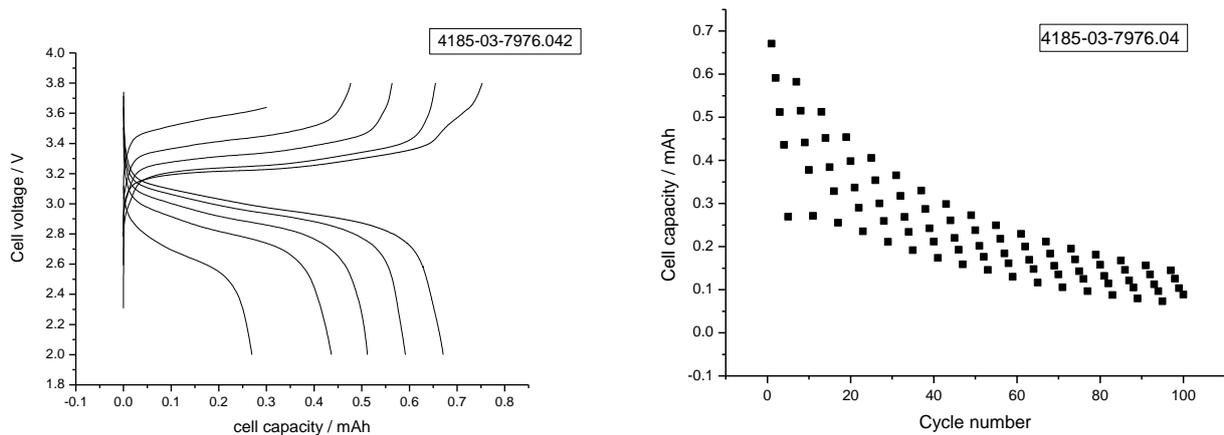
**Tabella 6. Programma utilizzato per la ciclazione della batteria litio ione a base di  $\text{LiFePO}_4$ /nanofili di silicio.**

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 10	Go to 4
2	Charge	Constant current	C/10	Voltage	> 3.8V	Go to 3
				Aux volt.	< 10 mV	
3	Discharge	Constant current	C/10	Voltage	< 2.0V	Go to 1
4	End					

Alternativamente la fine della carica poteva essere determinata dalla condizione che la tensione tra l'elettrodo negativo e il litio metallico usato come riferimento (Auxiliary voltage) diminuisse sotto i 10 mV. Raggiunto il punto di fine carica, inizia la carica a corrente costante pari a C/10 fino a che il valore di tensione di cella sia inferiore a 2 V. Tale ciclo è stato ripetuto per 10 volte. La cella preparata con il materiale Si-329 non è stata caratterizzata in quanto è risultata in parziale cortocircuito, condizione che le ha impedito di caricarsi totalmente, per cui i risultati relativi a questa cella non sono stati riportati. La figura 6 a sinistra mostra i profili di tensione in funzione della capacità per la cella preparata con il materiale 327 (preparato per nebulizzazione chimica). La cella nello stato iniziale presenta una tensione di circa 2,0 V. Il primo ciclo di carica è anomalo: all'inizio della carica la tensione aumenta velocemente per raggiungere un valore intorno ai 3,2 V. Poi sale più lentamente fino a terminare il processo di carica quando ha raggiunto il limite imposto dei 3,5 V, sempre con la stessa pendenza. Nei cicli successivi, l'andamento in carica è differente in quanto la tensione, dopo aver raggiunto rapidamente i 3.2 V, aumenta di poco durante il processo di carica e, quando la cella ha immagazzinato circa l' 89% della capacità, sale bruscamente.



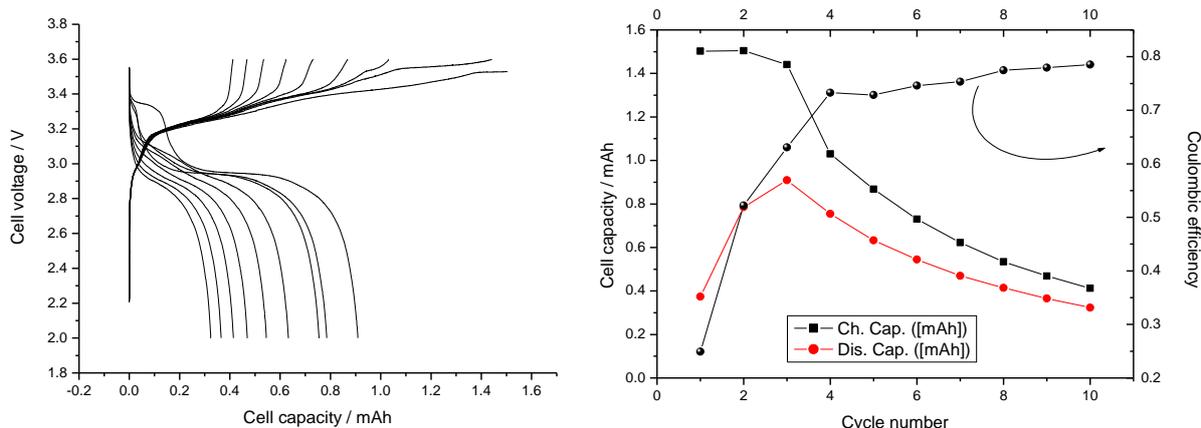
**Figura 5. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) per una batteria litio-ione a base di  $\text{LiFePO}_4$ /nanofili di silicio (Si-327) fatta ciclare a corrente di carica/scarica pari a 120 microA. Nella figura a destra è riportata anche l'efficienza Coulombica.**



**Figura 6. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) per una batteria litio-ione basata sulla coppia  $\text{LiFePO}_4$ /nanofili di silicio fatta ciclare a differenti correnti di scarica pari a 0.06, 0.12, 0.3, 0.6 e 1.2 mA. La cella è stata caricata con una corrente di 0.06 mA.**

I processi di scarica sono tutti simili tra loro per quanto riguarda i profili di tensione ma differiscono in quanto la capacità tende a diminuire vistosamente con il progredire del numero dei cicli. Nella figura 5 a destra è riportata la capacità specifica in funzione del numero dei cicli e l'efficienza Coulombica del processo. La capacità in scarica aumenta durante i primi tre cicli portandosi fino a 0.8 mA. Quindi lentamente diminuisce. Parallelamente diminuisce anche la capacità in carica così che l'efficienza Coulombica aumenta con il progredire del numero dei cicli, portandosi a 0,95 al decimo ciclo. Per valutare l'effetto della corrente di scarica sulla capacità esibita dalla cella, questa è stata ciclata galvanostaticamente a differenti correnti di scarica pari a 0,06, 0,12, 0,3, 0,6 e 1,2 mA. La cella è stata sempre caricata con una corrente pari a 0,06 mA, per assicurare le medesime condizioni iniziali dell'elettrodo. Considerando la capacità esibita dalla cella nell'ultimo ciclo pari a 0,6 mAh, segue che le correnti usate corrispondono a rate di scarica pari a  $C/10$ ,  $C/5$ ,  $C/2$ ,  $C$  e  $2C$ . La figura 6 a sinistra mostra i profili di potenziale in carica e scarica registrati alle differenti velocità di scarica. La capacità diminuisce all'aumentare della velocità di scarica ma in maniera contenuta. Al massimo regime di scarica ( $2C$ ) la capacità liberata è il 40% della capacità liberata al regime più lento ( $C/10$ ). Al contrario la tensione media di cella si abbassa notevolmente all'aumentare della velocità di scarica. Nella figura 7 a destra sono riportati i valori di capacità dell'elettrodo in funzione del numero dei cicli. La perdita di capacità è abbastanza rapida: il fading è calcolato pari allo 0,8% per ciclo.

La figura 7 a sinistra mostra l'andamento della tensione in funzione della capacità per la cella preparata con il materiale 328, (preparato tramite cella di Knudsen). La cella nello stato iniziale presenta una tensione di circa 2,2 V. Il primo ciclo di carica è chiaramente alterato da un processo parassita che inizia intorno ai 3,0 V e che porta la tensione di cella a diminuire invece che aumentare. Ad un certo punto tale processo cessa e la cella comincia a lavorare normalmente: la cella si comporta in maniera analoga a quella precedentemente descritta ad eccezione del fatto che la perdita di capacità con il progredire della ciclazione è più elevata. Nella figura 7 a destra è riportata la capacità specifica in funzione del numero dei cicli e l'efficienza Coulombica del processo. Come già osservato in precedenza la capacità in scarica aumenta durante i primi tre cicli portandosi fino a 0,9 mA. Quindi lentamente diminuisce. Parallelamente diminuisce anche la capacità in carica così che l'efficienza Coulombica aumenta con il progredire del numero dei cicli, portandosi a 0,8 al decimo ciclo.



**Figura 7. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) per una batteria litio-ione a base di  $\text{LiFePO}_4$ /nanofili di silicio (Si-328) fatta ciclare a corrente di carica/scarica pari a 100 microA. Nella figura a destra è riportata anche l'efficienza Coulombica.**

### 2.3 Batteria litio-ione basata sulla coppia $\text{LiFePO}_4$ /Si-grafene

La cella a base di Si/RGO descritta nel rapporto "Progettazione di varie configurazioni di celle da laboratorio e caratterizzazione elettrochimica preliminare dei nuovi materiali elettrodici" a pagina 24 e seguenti, è stata aperta e l'elettrodo estratto. L'elettrodo è stato utilizzato come anodo in una batteria litio ione usando un catodo a base di  $\text{LiFePO}_4$ . Il catodo è stato ricavato dallo stesso foglio elettrodico usato in precedenza per la realizzazione di batterie litio-ione con nanofili di silicio. Le caratteristiche degli elettrodi sono riportate in tabella 7. La cella è stata ciclata con il programma descritto in tabella 8. La corrente di carica e scarica è stata settata a 0.135 mA. La figura 8 a sinistra mostra l'andamento della tensione in funzione della capacità per la cella appena descritta. La cella nello stato iniziale presenta una tensione di circa 1,3 V. Il primo ciclo di carica inizia normalmente ma a metà del percorso si nota un disturbo nel valore della tensione che, seppur in maniera non troppo evidente, inizia a oscillare. Questo comportamento è probabilmente dovuto a qualche reazione parassita che impedisce una corretta carica della cella. In effetti alla successiva scarica è possibile recuperare solo il 50 % della capacità caricata in precedenza.

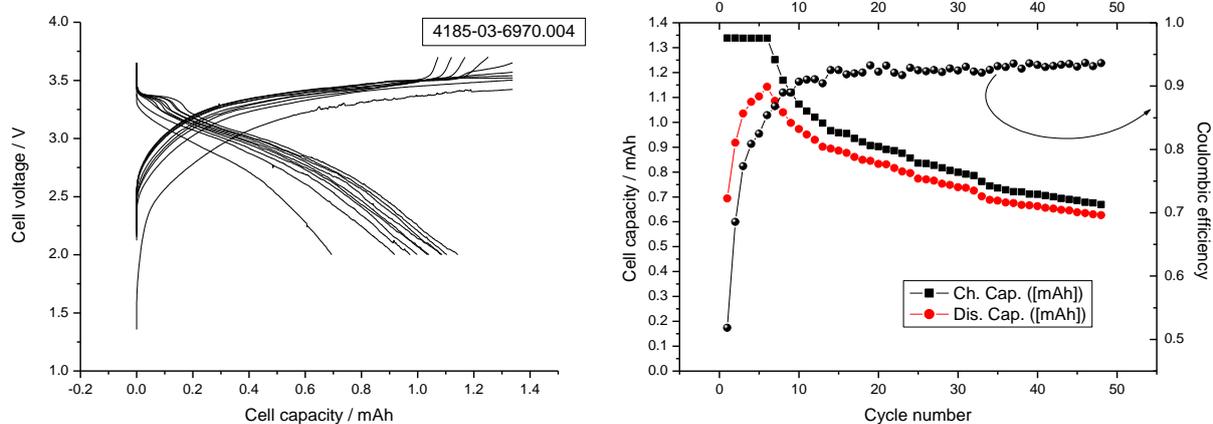
**Tabella 7. Caratteristiche degli elettrodi utilizzati per la realizzazione di una batteria litio-ione a base di  $\text{LiFePO}_4$ /Si-RGO. Per il calcolo della capacità è stata usata una capacità specifica pari a  $150 \text{ mAh g}^{-1}$  per il  $\text{LiFePO}_4$ . Per il Si-RGO è riportata la capacità valutata nelle prove di caratterizzazione precedenti**

Materiale	Peso	Materiale attivo	Capacità / mAh	Nome file
Si-RGO $\Phi = 8 \text{ mm}$	6.5	5.2	1.50	
$\text{LiFePO}_4$ $\Phi = 12 \text{ mm}$	22.0	16.5	2.47	4185-03-6970.004

Nei cicli successivi la situazione va lentamente migliorando e la capacità in scarica aumenta. Purtroppo la reazione parassita non è del tutto eliminata in quanto l'efficienza Coulombica è sempre molto bassa. Dal 6° ciclo in poi il processo parassita sembra eliminato. La quantità di elettricità scaricata si avvicina a quella caricata e l'efficienza sale portandosi a 0.95. Parallelamente si assiste ad un progressiva diminuzione della capacità ciclata e la cella tende a perdere in prestazioni. La perdita di capacità tra il 6° ciclo (0.9 mAh) e il 48° ciclo (0.7 mAh) può essere valutata pari a 0.2 mAh, con una perdita percentuale dello 0.52 % per ciclo.

**Tabella 8. Programma utilizzato per la ciclazione della batteria litio ione a base di  $\text{LiFePO}_4/\text{Si-RGO}$ .**

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 10	Go to 4
2	Charge	Constant current	C/10	Voltage	> 3.7V	Go to 3
				Time	> 10 h	
3	Discharge	Constant current	C/10	Voltage	< 2.0V	Go to 1
4	End					



**Figura 8. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) per una batteria litio-ione basata sulla coppia  $\text{LiFePO}_4/\text{Si}$ -grafene fatta ciclare a corrente di carica/scarica pari a 135 microA. Nella figura a destra è riportata anche l'efficienza Coulombica.**

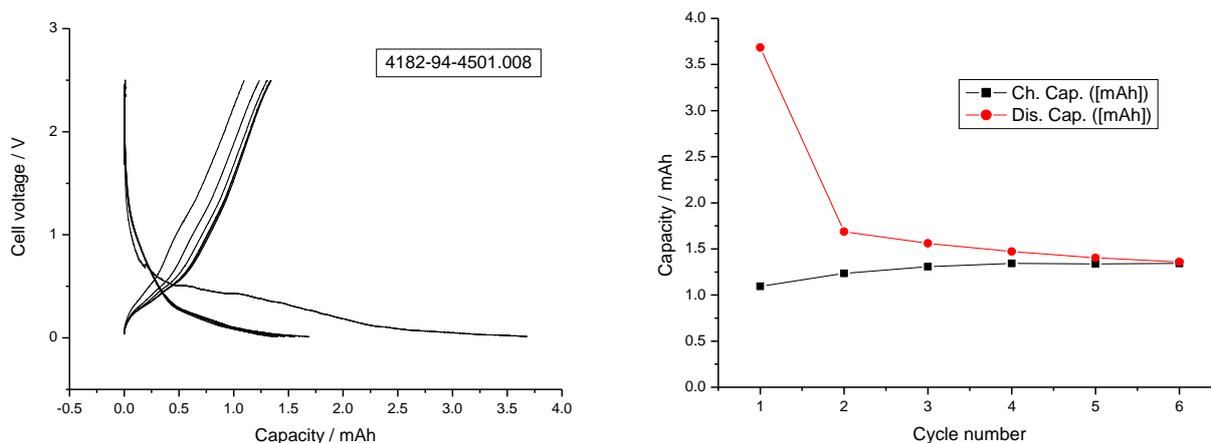
Il materiale denominato Si-RGO è stato utilizzato per la realizzazione di un nuovo elettrodo. 106 mg del materiale (65% in peso) sono mescolati con 40 mg di carbone Super P (25% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 15 mg di Teflon (10% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è calandrato sotto la pressa. Dal foglio si ritaglia un elettrodo circolare del diametro di 12 mm. Le caratteristiche dell'elettrodo sono riportate in tabella 9. Per calcolare i valori di capacità sono state usate una capacità specifica irreversibile e reversibile pari a  $1200 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $400 \text{ mAh g}^{-1}$ , rispettivamente. Gli elettrodi sono stati montati su celle a bottone, utilizzando del litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Come elettrolita si è utilizzata una soluzione a base di etilene carbonato-dietilcarbonato contenente disciolto l'elettrolita costituito da litio esafluorofosfato in concentrazione 1.0 molare.

**Tabella 9. Caratteristiche degli elettrodi a base di Si-grafene.**

Peso	Materiale attivo	Capacità irrev. / mAh	Capacità rev. / mAh	Nome file
5.2	3.38	4.05	1.35	4182-94-4501.008

La figura 9 a sinistra mostra i profili di tensione per i primi sei cicli per il campione appena descritto ciclato galvanostaticamente con una corrente pari a 0,05 mA tra 0,01 e 2,5 V. Il potenziale iniziale dell'elettrodo è di circa 2,50 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Il materiale si comporta in maniera analoga a quanto visto in precedenza. Al

termine della prima scarica l'elettrodo è stato in grado di accumulare circa 3,75 mAh (leggermente meno rispetto a quanto previsto teoricamente e pari a 4,05 mA, basandosi su una capacità totale al primo ciclo di 1200 mAh/g). In carica, la tensione di cella risale rapidamente e si porta ad un valore medio di carica pari a circa 0.37 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Verso la fine della carica il potenziale di cella aumenta fino a raggiungere il valore di fine carica. La capacità recuperata è pari a 1 mAh. A destra nella figura 9 sono riportati i valori di capacità in funzione del numero dei cicli. La capacità in scarica tende a diminuire con il progredire della ciclazione e quella in carica ad aumentare e i due valori si avvicinano progressivamente per diventare uguali al 6° ciclo, pari a 1,35 mAh (valore pari a quanto previsto teoricamente, basandosi su una capacità totale reversibile di 400 mAh/g).



**Figura 9. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) durante i primi sei cicli per un elettrodo a base di Si/grafene fatto ciclare in una cella al litio metallico a corrente di carica/scarica pari a 15 microA.**

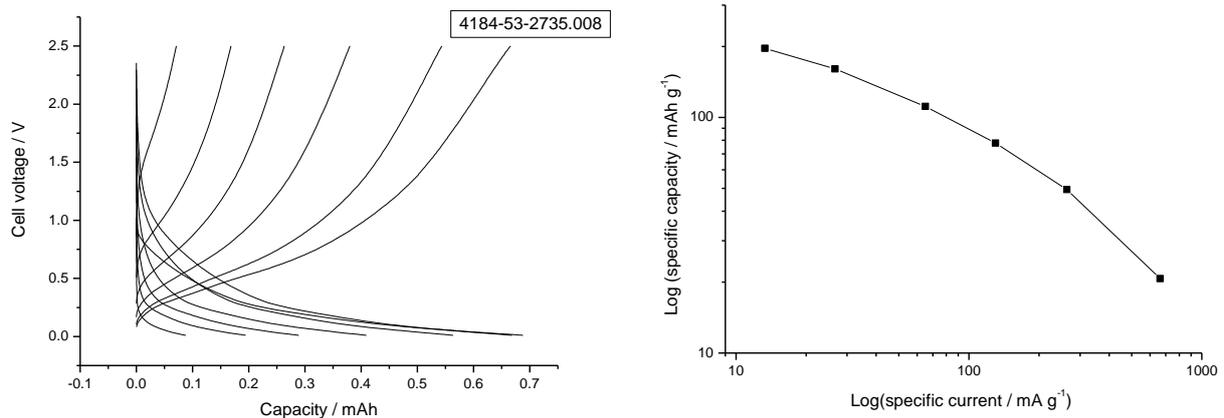
Dopo 6 cicli la cella è fatta ripartire con cariche a vario rate con il nome: 4184-53-2735.008 (C rate = 1,35 mA). L'elettrodo è stato ciclato galvanostaticamente a differenti correnti di carica pari a 0,045, 0,09, 0,22, 0,44, 0,9 e 2,24 mA. La cella è stata sempre scaricata con una corrente pari a 0,045 mA, per assicurare le medesime condizioni iniziali dell'elettrodo. Considerando la capacità totale in carica esibita dall'elettrodo nell'ultimo ciclo registrato in precedenza (pari a 1,35 mAh) segue che le correnti usate corrispondono a rate di scarica pari a C/30, C/15, C/6, C/3, C/1.5 e 1.5C. Il risultato delle prove è riportato in figura 10.

La cella è stata aperta e l'elettrodo è stato estratto. L'elettrodo è stato utilizzato come anodo in una batteria litio ione usando un catodo a base di LiFePO<sub>4</sub>. Il catodo è stato ricavato dallo stesso foglio elettrodico usato in precedenza per la realizzazione di batterie litio-ione con nanofili di silicio. Le caratteristiche degli elettrodi sono riportate in tabella 10.

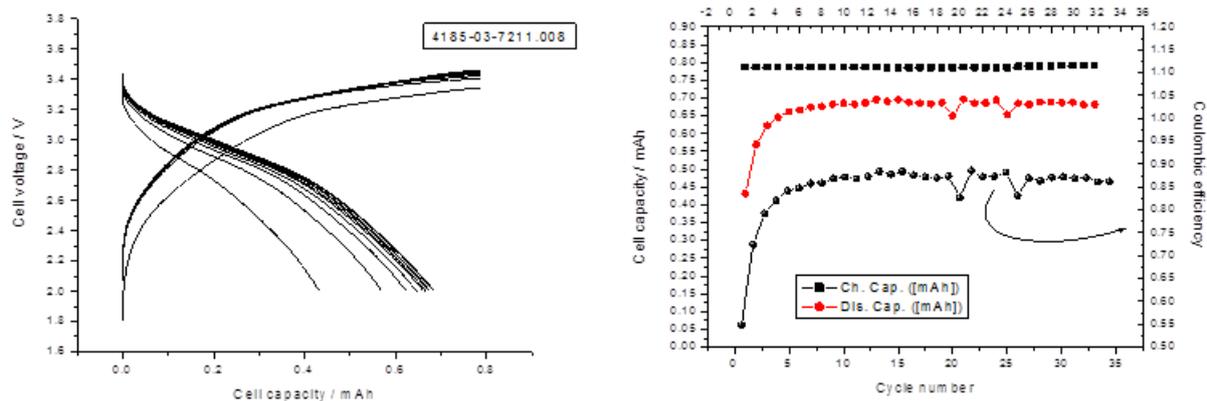
**Tabella 10. Caratteristiche degli elettrodi utilizzati per la realizzazione di una batteria litio-ione a base di LiFePO<sub>4</sub>/Si-RGO. Per il calcolo della capacità è stata usata una capacità specifica pari a 150 mAh g<sup>-1</sup> per il LiFePO<sub>4</sub>. Per il Si-RGO è riportata la capacità valutata nelle prove di caratterizzazione precedenti**

Materiale	Peso	Materiale attivo	Capacità / mAh	Nome file
Si-RGO Φ = 8 mm	5.2	3.38	1.35	
LiFePO <sub>4</sub> Φ = 12 mm	20.0	15.0	2.25	4185-03-7211.008

La cella è stata ciclata con il programma descritto in tabella 11. La corrente di carica e scarica è stata settata a 0,08 mA. La figura 11 a sinistra mostra l'andamento della tensione in funzione della capacità per la cella appena descritta.



**Figura 10. A sinistra: profili di tensione in funzione della capacità per un elettrodo a base di Si/grafene caricato a differenti rate di carica. Le correnti di carica sono pari a 0.045, 0.09, 0.22, 0.44, 0.9 e 2.24 mA. La cella è stata scaricata con una corrente di 0.043 mA. A destra: grafico in doppio logaritmo che mostra la capacità specifica in funzione della corrente di carica specifica.**



**Figura 11. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) per una batteria litio-ione a base di  $\text{LiFePO}_4/\text{Si-grafene}$  fatta ciclare a corrente di carica/scarica pari a 0.08 mA. Nella figura a destra è riportata anche l'efficienza Coulombica.**

La cella nello stato iniziale presenta una tensione di circa 1,8 V. Il primo ciclo di carica inizia normalmente e termina dopo che la cella ha caricato circa 0,8 mAh. Come accaduto in precedenza, nella successiva scarica, solo il 50 % della capacità caricata è liberato. Nei cicli successivi la situazione va lentamente migliorando e la capacità in scarica aumenta per portarsi a valori intorno ai 0,7 mAh. Purtroppo la reazione parassita non è eliminata in quanto l'efficienza Coulombica è sempre molto bassa e si assesta su 0,85. Da una visione amplificata di quanto accade in carica si osserva che la reazione parassita è principalmente localizzata in prossimità della fine della carica.

### 3 Conclusioni

In questo rapporto sono stati caratterizzati quattro materiali innovativi da usarsi come materiali elettrodici per la realizzazione di batterie litio-ione. In particolare sono state studiate le proprietà di due materiali catodici e due anodici. I materiali catodici sono stati forniti dall'Università di Bologna: il primo è un composito di formula  $0,9 \text{ LiMnPO}_4$ ,  $0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}5,5\%$  ottenuto tramite sintesi allo stato solido. Il secondo è un campione commerciale di formula  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , prodotto dalla NEI. I materiali anodici sono stati preparati dall'Università di Camerino e dall'Unità Tecnica Applicazioni delle Radiazioni del Centro

Ricerche ENEA di Frascati. I materiali, caratterizzati in precedenza, sono stati utilizzati per la realizzazione di batterie litio ione. A causa della bassa capacità specifica riscontrata nel composito  $0,9 \text{ LiMnPO}_4$   $0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}5,5\%$  e con il composito Sn/grafene non è stato possibile realizzare batterie litio-ione con tali materiali. Al contrario sono state fabbricate delle batterie litio ione con il materiale di formula  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , con i nanofili di silicio e con il composito Si/grafene. Nel caso del composito Si/grafene, a causa dell'elevata capacità irreversibile esibita dal materiale durante il primo ciclo di scarica, questo è stato preventivamente litiato e de-litiato prima di utilizzarlo come anodo in cella litio-ione. Come anodo da contrapporre al  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  è stato utilizzato un elettrodo a base di grafite commerciale del tipo "High Capacity G25" (HC-G25) fornito dalla Gelon lib Group, Shandong, PR China. Come catodo da contrapporre ai nanofili di silicio e al composito Si/grafene è stato utilizzato un elettrodo a base di  $\text{LiFePO}_4$ , anch'esso commerciale (Gelon lib Group, Shandong, PR China). Sono state quindi realizzate tre tipologie di batterie litio ione:  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Grafite HC 25}$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{Nanofili di silicio}$  e  $\text{LiFePO}_4/\text{Si-RGO}$ .

le batterie del tipo  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4/\text{Grafite HC 25}$  avevano una capacità reversibile di circa 1 mAh. Durante il primo ciclo di scarica, la capacità recuperata è stata pari a 0,65 mAh, con un'efficienza Coulombica di poco inferiore a 0.6. La capacità è aumentata con il progredire della ciclazione e di pari passo è aumentata l'efficienza Coulombica che si è portata ad un valore pari a 0.95 al decimo ciclo. Le batterie sono state sospese dopo 10 cicli e fatte ripartire a C rate e a rate variabile. La batteria ciclata a C rate è stata in grado di caricare reversibilmente circa 1.0 mAh, di cui circa il 45% è stato caricato durante il processo galvanostatico condotto a C rate. La batteria è stata in grado di scaricare reversibilmente gran parte della capacità caricata. La capacità in funzione del numero dei cicli è sensibilmente diminuita durante i cicli di carica e scarica portandosi ad un valore prossimo a 0,4 al termine dei 300 cicli. La perdita di capacità può essere valutata pari a 0,6 mAh, con una perdita percentuale dello 0,2 % per ciclo. La batteria ciclata a rate variabile ha erogato al più basso rate di scarica (C/10) una capacità pari a 1,05 mAh. La capacità è diminuita all'aumentare del rate di scarica ma si è mantenuta su valori relativamente alti fino a scariche pari a 3C. A 5C rate si assiste ad una drammatica riduzione della capacità. La ritenzione di capacità con il numero dei cicli è stata simile a quella mostrata dalla cella ciclata a C rate.

Delle tre celle preparate con gli elettrodi a base di nanofili di silicio, quella preparata con il materiale Si-329 (electron beam) non è stata caratterizzata in quanto è risultata in parziale cortocircuito, condizione che le ha impedito di caricarsi totalmente. La cella preparata con il materiale Si-327 (preparato per nebulizzazione chimica) ha mostrato un andamento anomalo durante il primo ciclo di scarica, ma successivamente si è comportata come ci si attendeva. I processi di scarica sono stati tutti simili tra loro per quanto riguarda i profili di tensione ma sono stati differenti per quanto riguarda la capacità che tende a diminuire vistosamente con il progredire del numero dei cicli. La capacità in scarica è aumentata durante i primi tre cicli portandosi fino a 0,8 mA (pari a circa il 67 % della capacità stimata). Quindi è lentamente diminuita. Parallelamente diminuisce anche la capacità in carica così che l'efficienza Coulombica è risultata aumentare con il progredire del numero dei cicli, portandosi a 0.95 al decimo ciclo. La capacità diminuisce all'aumentare della velocità di scarica ma in maniera contenuta. Al massimo regime di scarica (2C) la capacità liberata è il 40% della capacità liberata al regime più lento (C/10). Al contrario la tensione media di cella si abbassa notevolmente all'aumentare della velocità di scarica. La perdita di capacità è abbastanza rapida: il fading è calcolato pari allo 0.8% per ciclo. Il primo ciclo di carica della cella preparata con il materiale 328 (cella di Knudsen) è chiaramente alterato da un processo parassita che inizia intorno ai 3,0 V e che porta la tensione di cella a diminuire invece che aumentare. Ad un certo punto tale processo cessa e la cella comincia a lavorare normalmente: la cella si comporta in maniera analoga a quella precedentemente descritta ad eccezione del fatto che la perdita di capacità con il progredire della ciclazione è più elevata. Come già osservato in precedenza la capacità in scarica aumenta durante i primi tre cicli portandosi fino a 0.9 mA (pari a circa il 90 % della capacità stimata). Quindi lentamente diminuisce. Parallelamente diminuisce anche la capacità in carica così che l'efficienza Coulombica aumenta con il progredire del numero dei cicli, portandosi a 0.8 al decimo ciclo.

Una delle due batterie litio-ione preparate con l'anodo a base di Si-RGO ha mostrato durante il primo ciclo di carica un disturbo nel valore della tensione che, seppur in maniera non troppo evidente, inizia a oscillare. Questo comportamento è probabilmente dovuto a qualche reazione parassita che impedisce una corretta

carica della cella. In effetti alla successiva scarica è possibile recuperare solo il 50 % della capacità caricata in precedenza. Nei cicli successivi la situazione va lentamente migliorando e la capacità in scarica aumenta. Purtroppo la reazione parassita non è del tutto eliminata in quanto l'efficienza Coulombica è sempre molto bassa. Dal 6° ciclo in poi il processo parassita sembra eliminato. La quantità di elettricità scaricata si avvicina a quella caricata e l'efficienza sale portandosi a 0,95. Parallelamente si assiste ad un progressiva diminuzione della capacità ciclata e la cella tende a perdere in prestazioni. La perdita percentuale di capacità può essere valutata pari a 0,5 % per ciclo. Nella seconda cella litio-ione il primo ciclo di carica è terminato dopo che la cella ha caricato circa 0,8 mA (pari a circa il 60 % della capacità stimata). Come accaduto in precedenza, nella successiva scarica, è liberata solo il 50 % della capacità caricata. Nei cicli successivi la situazione va lentamente migliorando e la capacità in scarica aumenta per portarsi a valori intorno ai 0,7 mA. Purtroppo la reazione parassita non è completamente eliminata in quanto l'efficienza Coulombica è sempre molto bassa e si assesta su 0,85. Tale reazione parassita è principalmente localizzata in prossimità della fine della carica.