



Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione delle celle/sistemi
di scala significativa di due tipologie
diverse e completa caratterizzazione
elettrochimica ed elettrica

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento

PROGETTAZIONE DELLE CELLE/SISTEMI DI SCALA SIGNIFICATIVA DI DUE TIPOLOGIE DIVERSE E COMPLETA
CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA ED ELETTRICA

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Realizzazione e caratterizzazione di celle complete di taglia significativa

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Indice

1	SOMMARIO	4
2	INTRODUZIONE	5
3	BATTERIE AD ALTA ENERGIA	5
3.1	DIMENSIONAMENTO DEI NASTRI ELETTRODICI PER CELLE DI ALTA ENERGIA	5
3.2	DIMENSIONAMENTO DEL SISTEMA AD ALTA ENERGIA	6
3.3	REALIZZAZIONE DELLA BATTERIA AD ALTA ENERGIA	8
3.4	CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA ED ELETTROCHIMICA	10
4	BATTERIE AD ALTA POTENZA	12
4.1	DIMENSIONAMENTO DEI NASTRI ELETTRODICI PER CELLE DI ALTA POTENZA	12
4.2	DIMENSIONAMENTO DEL SISTEMA AD ALTA POTENZA	13
4.3	REALIZZAZIONE DELLA BATTERIA AD ALTA POTENZA	14
4.4	CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA ED ELETTROCHIMICA	15
5	CONCLUSIONI	17
6	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17

1 Sommario

All'interno delle attività programmatiche per la Ricerca sul Sistema Elettrico, l'obiettivo a2 si propone come risultato quello di realizzare celle complete di taglia fino a 1 Ah di due tipologie diverse, ad alta energia ed ad alta potenza, e la loro completa caratterizzazione elettrochimica ed elettrica. Nel precedente rapporto tecnico "Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica di materiali anodici e catodici prima della realizzazione di celle complete, Report RdS/PAR2014/171" sono stati elettrodi adatti per batterie ad alta energia ed alta potenza.

In questo rapporto tecnico sulla "Progettazione delle celle/sistemi di scala significativa di due tipologie diverse e completa caratterizzazione elettrochimica ed elettrica" è contenuta la progettazione di celle per la realizzazione delle due tipologie di batterie e la loro realizzazione.

Le batterie complete così prodotte sono state sottoposte a cicli di prova elettrochimica per verificarne prestazioni e vita utile, secondo le procedure di prove, in diverse condizioni operative tipiche delle applicazioni individuate per la rete elettrica, utilizzando le procedure concordate nel Gruppo di Coordinamento CNR-ENEA-RSE.

2 Introduzione

Nel precedente rapporto tecnico “Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica di materiali anodici e catodici prima della realizzazione di celle complete, Report RdS/PAR2014/171” sono stati realizzati elettrodi adatti per la fabbricazione di batterie ad alta energia e batterie ad alta potenza. Questi elettrodi contenevano la stessa quantità di legante ma differivano per il contenuto di carbone e per lo spessore dell'elettrodo. In particolare per le celle ad alta energia si era optato di ridurre il contenuto di carbone nel catodo e di eliminarlo completamente nell'anodo. Infatti queste batterie devono subire processi di scarica molto lenti per cui la resistenza elettrica conta poco nelle prestazioni che le batterie devono erogare. Inoltre per aumentare il rapporto tra peso del materiale attivo e peso del collettore di corrente, aumentando in tal modo la densità di immagazzinamento gravimetrica, si era scelto di preparare elettrodi spessi. Il concetto di elettrodi spessi è stato riportato da altri autori in precedenza [1-3] dove tali elettrodi sono stati fabbricati su substrati diversi (schiume ad esempio metallo, tessuti e lamine) senza ottimizzazione del processo di calandratura e con l'aggiunta di una grande quantità di legante (~ 10 - 12% in peso). Per quanto riguarda il legante si è optato di usare una quantità abbastanza elevata per assicurare la stabilità meccanica anche degli elettrodi più spessi. Gli elettrodi commerciali sono ottimizzati per contenere un'alta concentrazione di materiale attivo e un basso contenuto di legante in modo da massimizzare le densità energetiche. Marks et al. [4] hanno valutato che in letteratura sono riportate concentrazioni di legante che possono variare dal 4 al 12% in peso, con una variabilità pari ad un fattore che va da due a sei. Bassi contenuti legante determinano una diminuzione dell'adesione e della stabilità meccanica dell'elettrodo durante il processo di avvolgimento e taglio e durante il montaggio della cella. Una scarsa stabilità meccanica potrebbe causare la perdita di singole particelle o agglomerati di particelle durante il processo di taglio dell'elettrodo che a sua volta potrebbe portare a differenti problemi nel caso in cui i frammenti che si originano non siano adeguatamente rimossi e rimangano intrappolati tra anodo e catodo. In questa situazione i frammenti possono penetrare il separatore, determinando problemi di funzionamento nella batteria o portare addirittura a cortocircuiti [5]. Per le batterie ad alta energia sono stati preparati degli elettrodi simili a quelli commerciali contenenti una quantità di carbone nel catodo doppia rispetto al catodo per batterie ad alta energia. Inoltre una piccola percentuale di carbone era contenuta anche nell'anodo, e questo per massimizzare la conducibilità elettrica che è un fattore determinante in batterie di potenza.

In questo rapporto, utilizzando tali elettrodi, sono state progettate le due tipologie di batteria, ad alta energia ed alta potenza, da circa 1 Ah di capacità. Le batterie sono state quindi realizzate e caratterizzate da un punto di vista elettrico ed elettrochimico per validarne la funzionalità.

3 Batterie ad alta energia

3.1 Dimensionamento dei nastri elettrodi per celle di alta energia

Si ipotizza di stendere gli elettrodi su una superficie quadrata di 14 cm di lato, coprendo una superficie di 10x10 cm, in modo da avere tutti i bordi scoperti di circa 2 cm (figura 1). Per l'anodo verrà effettuata una copertura anche sul lato posteriore in modo da avere un elettrodo bipolare. Da questi elementi saranno ritagliati i bordi come indicato in figura 1 (linee tratteggiate) in modo da lasciare un tab portacorrente sporgente di circa 2x2 cm.

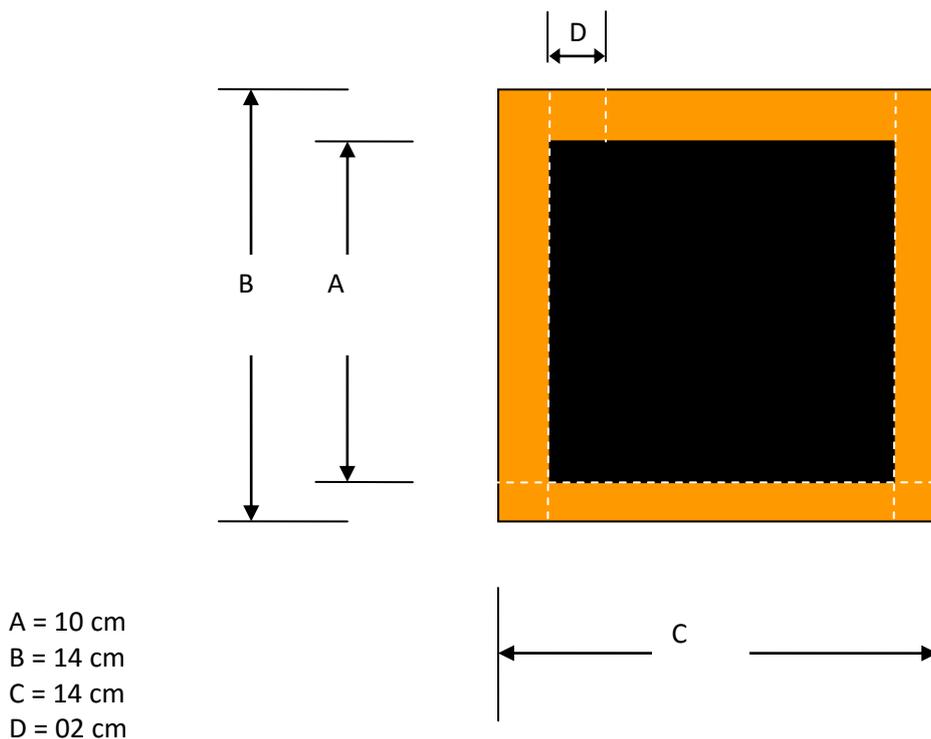


Figura 1. Dimensioni del foglio elettrodoico sul quale effettuare le stese anodiche. I tratti definiscono le porzioni dove effettuare i tagli

La stessa operazione sarà ripetuta per il catodo. In totale si prepareranno due catodi ed un anodo bipolare. Gli elettrodi catodici e quello anodico saranno assemblati tra loro utilizzando due fogli di separatore di forma quadrata di 11 cm di lato, come indicato in figura 2.

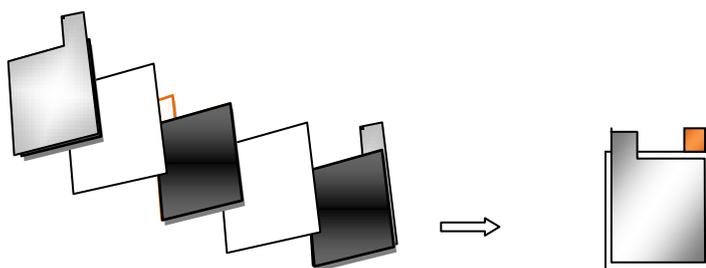


Figura 2. Preparazione di una batteria ottenuta ponendo tra un elettrodo anodico due fogli di separatore e due elettrodi catodici

3.2 Dimensionamento del sistema ad alta energia

Per il dimensionamento del sistema consideriamo la seguente configurazione:

Al-Catodo/Separatore/Anodo-Cu-Anodo/ Separatore/Catodo-Al

La capacità per la batteria è pari a 1.0 Ah. Ipotizzando di utilizzare 200 cm² di elettrodo, avremo che la densità di capacità è pertanto pari a circa 5 mAh cm⁻².
Ipotizzando di scaricare la cella in 10 ore avremo che la corrente di scarica j sarà pari a 0.5 mA cm⁻².

La conducibilità specifica dell'elettrolita (σ) è stimata 1.5*10⁻⁴ S cm⁻¹. Se lo spessore (l) è di 100 μ m, la resistenza specifica sarà:

$$R = l/\sigma = 0.01/0.00015 = 66.6 \text{ ohm cm}^{-2}$$

La caduta ohmica per densità di corrente pari a C/10 sarà pertanto:

$$V = Rj = 66.6*0.5 = 133 \text{ mV}$$

se vogliamo limitare la caduta ohmica a 133 mV, segue che la batteria potrà essere scaricata al massimo a C/10 rate.

Peso e spessore del catodo per batterie ad alta energia

Ipotizzando una capacità specifica per il materiale attivo di 170 mAh g⁻¹, per avere una batteria da circa 1 Ah avremo che il catodo dovrà contenere circa:

$$1.0 \text{ Ah} / 0.170 \text{ Ah g}^{-1} = 5.88 \text{ g di LiFePO}_4.$$

Se la percentuale di LiFePO₄ è il 77 % il peso del catodo sarà 7.64 g pari a 0.038 g cm⁻².

$$\text{Lo spessore risulterà } 0.038 \text{ g cm}^{-2} / 1.10 \text{ g cm}^{-3} = 0.0345 \text{ cm}.$$

Peso e spessore dell'anodo HC-G25

Ipotizzando per la grafite HC-G25 una capacità specifica totale al primo ciclo di 370 mAh g⁻¹ avremo che l'anodo dovrà contenere circa:

$$1.0 \text{ Ah} / 0.370 \text{ Ah g}^{-1} = 2.70 \text{ g di grafite}.$$

Se la percentuale di grafite è l'87 % il peso dell'anodo sarà 3.10 g e pari a 0.015 g cm⁻².

$$\text{Lo spessore risulterà } 0.015 \text{ g cm}^{-2} / 1.00 \text{ g cm}^{-3} = 0.015 \text{ cm}.$$

Peso del separatore

Utilizzando un separatore a base di borosilicato da 100 μ m il peso sarà:

$$0.010 \text{ cm} * 0.53 \text{ g cm}^{-3} = 0.0053 \text{ g cm}^{-2}.$$

Peso dei collettori di corrente

Utilizzando un foglio di Cu da 12 μ m il peso del rame sarà:

$$8.96 \text{ g cm}^{-3} * 0.0012 \text{ cm} = 0.010752 \text{ g cm}^{-2}.$$

Utilizzando un foglio di Al da 10 μ m il peso dell'alluminio sarà:

$$2.7 \text{ g cm}^{-3} * 0.0010 \text{ cm} = 0.0027 \text{ g cm}^{-2}.$$

Peso e spessore totale del sistema ad alta energia

Il peso e lo spessore del sistema si ottiene sommando i pesi e gli spessori individuali dei componenti del sistema (Tabella 1).

Tabella 1. Peso e spessore totale del sistema ad alta energia

Componente	Peso per unità di superficie (g cm ⁻²)	Spessore (cm)
Alluminio	0.0027	0.0010
Catodo	0.038	0.0345
Separatore	0.0053	0.0100
Anodo	0.015	0.015
Rame	0.01165	0.0013
Anodo	0.015	0.015
Separatore	0.0053	0.0100
Catodo	0.038	0.0345
Alluminio	0.0027	0.0010
Totale	0,13365	0.1223

Il peso totale della batteria sarà ~ 13.36 grammi per centimetro quadrato e il suo spessore ~ 0.122 cm.

3.3 Realizzazione della batteria ad alta energia

La batteria dalla superficie totale di 200 cm² è stata assemblata ponendo l'elettrodo negativo tra due fogli di separatore e completando con due fogli elettrodici positivi. Gli elettrodi sono preventivamente pesati per valutare la loro capacità. I carichi medi di massa dell'elettrodo anodico e catodico erano ~ 13 mg cm⁻² e ~ 34 mg cm⁻², rispettivamente. I carichi medi di materiale attivo dell'elettrodo anodico e catodico erano ~ 11.3 mg cm⁻² e ~ 26.2 mg cm⁻², rispettivamente. Per il calcolo della capacità sono state usate una capacità specifica pari a 0.17 Ah g⁻¹ per il LiFePO₄ e di 0.37 mAh g⁻¹ per la grafite (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 0.31 Ah g⁻¹ per la capacità reversibile della grafite. Per rapporto si intende il rapporto tra la capacità del catodo e quella dell'anodo.

Capacità del catodo = S*(Cc*CSc)

Capacità dell'anodo = S*(Ca*CSla)

dove S = Superficie dell'elettrodo, Cc = Carico catodico, CSc = Capacità Specifica catodica, Ca = carico anodico, CSla = Capacità Specifica Irreversibile anodica. Sostituendo i valori numerici abbiamo

Capacità del catodo = 200*(26.2*0.17) = 891 Ah

Capacità dell'anodo = 200*(11.3*0.370) = 836 Ah

Il rapporto elettrodico vale 1.06, cioè la batteria è anodo limitata.

La capacità nominale della batteria è stata calcolata sottraendo alla capacità del catodo la capacità irreversibile dell'anodo.

Capacità nominale batteria = S*[Cc*CSc - [Ca*(CSla-CSRa)]]/1000

dove CSRa = Capacità Specifica Reversibile anodica mentre 1000 è un fattore di conversione per passare da mg a grammi. Sostituendo i valori numerici abbiamo che la capacità nominale della batteria è:

Capacità nominale batteria = 200*[26.2*0.17 - [11.3*(0.37-0.31)]]/1000 = 0.788 Ah

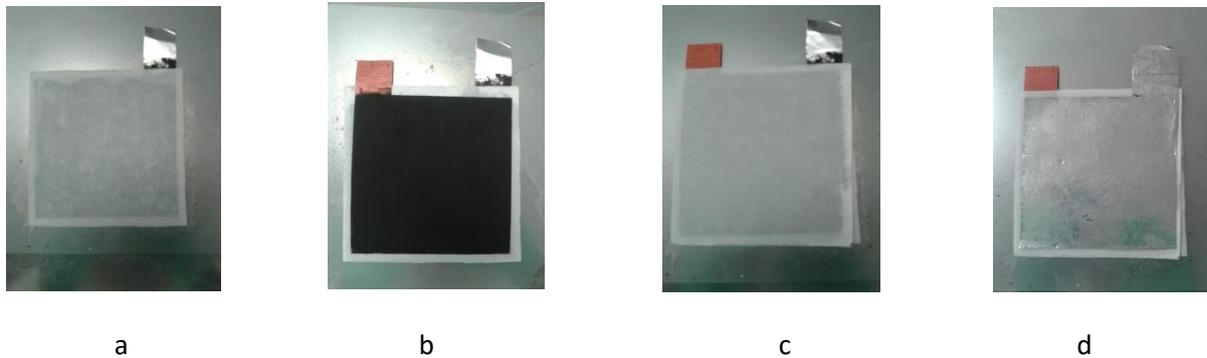


Figura 3. Sequenza di formazione della batteria: a) fotografia del separatore sovrapposto al primo elettrodo positivo, b) aggiunta dell'elettrodo bipolare anodico, c) aggiunta del secondo separatore, d) completamento della cella con il secondo elettrodo positivo

Per assemblare la batteria si prepara una soluzione sciogliendo 120 mg di colla stirenica in 20 ml di acqua. Il separatore è bagnato con la soluzione contenente il polimero legante e fatto aderire all'elettrodo positivo (figura 3 a). Quindi si sovrappone l'elettrodo negativo (figura 3 b). Si prepara un'altro separatore bagnandolo con la soluzione contenente il polimero legante e si fa aderire all'elettrodo negativo (figura 3 c). Si completa la cella con il secondo elettrodo positivo (figura 3 d).

La batteria è posta sotto pressione stringendole tra due piastre di alluminio. La batteria è lasciata asciugare per una notte a 120°C. Dopo tale periodo il peso e le dimensioni della batteria sono state determinati. La figura 4 a sinistra mostra una foto della batteria dopo essere stata assemblata. Nella stessa foto a destra è riportato il profilo delle altezze. Lo spessore della batteria, incluso i collettori di corrente, è compreso tra 1000 e 1400 micron. Lo spessore medio risulta 1200 micron.

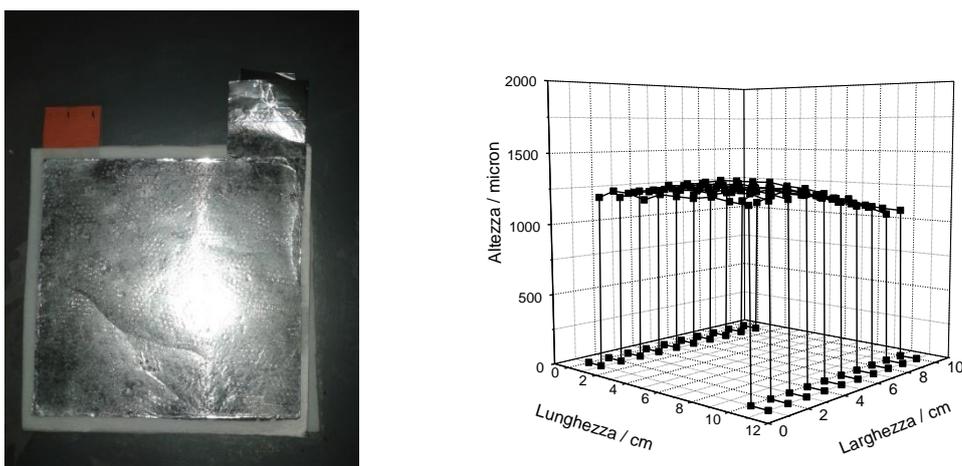


Figura 4. Immagine della batteria (a sinistra) e misura del suo profilo (a destra)

Tabella 2. Peso dei vari componenti della batteria

Elementi della batteria	Peso. Catodo 200 cm ²	Peso Al 200 cm ²	Peso. Anodo 200 cm ²	Peso Cu 100 cm ²	Peso Sep. 242 cm ²	Peso Tot. Calc.	Peso Tot. Mis.	Peso elett.	Peso Tot.
Peso in grammi	6.86	0.54	2.68	1.07	1.28	12.43	12.63	7.37	20.00

3.4 Caratterizzazione elettrica ed elettrochimica

La batteria è stata posta all'interno di una busta di plastica e imbibita con circa 7.4 g di soluzione elettrolitica (LP 30, soluzione 1,0 M di litio esafluorofosfato in etilene carbonato/dimetil carbonato, EC/DMC = 50/50 v/v, Aldrich battery grade). Si pone sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita e si lascia a riposo tutta la notte. Il giorno seguente si esegue una misura di spettroscopia di impedenza il cui risultato è riportato in figura 5. Dalla spettroscopia di impedenza si evince che la resistenza dell'elettrolita (R) è di circa 0.86 ohm, e considerando lo spessore del separatore (l = 0.01 cm) e la sua superficie (S = 100 cm²) si può calcolare la resistenza specifica (ρ):

$$\rho = R \cdot S / l = 0.86 \cdot 100 / 0.01 = 8600 \Omega \text{ cm}$$

L'inverso della resistenza specifica rappresenta la conducibilità specifica (κ) che risulta pari a 1,16x10⁻⁴ S cm⁻¹.

La resistenza al trasferimento di carica è di circa 7 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica al trasferimento di carica (X) di 700 ohm cm².

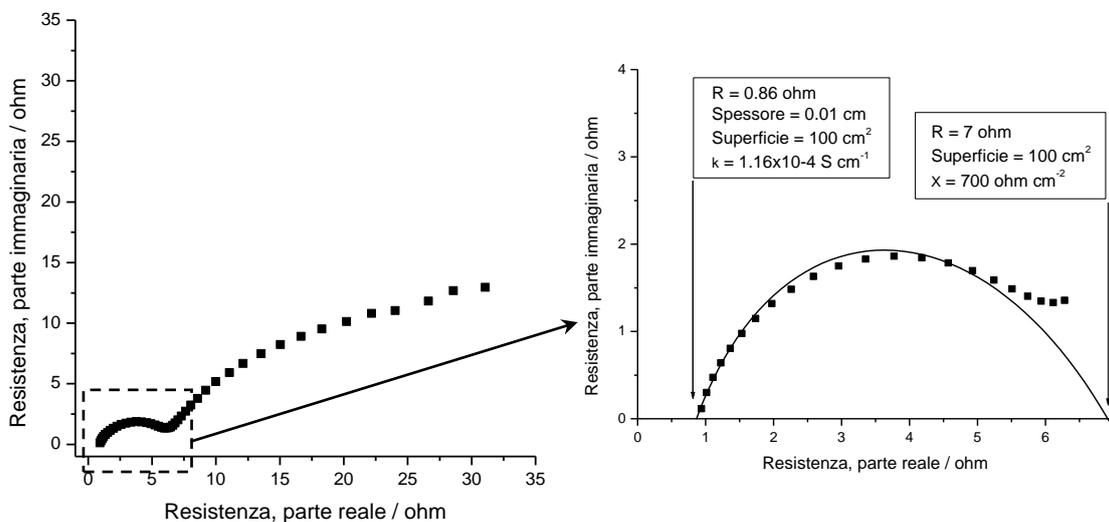


Figura 5. Spettro di impedenza della batteria (a sinistra) e ingrandimento ad alte frequenze (a destra)

La batteria è stata fatta ciclare a C/10 rate con il programma riportato in tabella 3. Come corrente di scarica è stata usata una corrente di 0.1 A. I risultati della prova sono riportati in figura 6.

A sinistra sono riportati i profili di tensione per il primo ciclo di carica e scarica della batteria, mentre sulla destra si riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli per i primi dieci cicli di carica e scarica e il rapporto di carica inteso come il rapporto tra la capacità caricata e quella scaricata nel ciclo successivo.

Tabella 3. Programma utilizzato per la ciclazione delle batteria litio-ione ad alta energia

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 10	Go to 7
2	Rest			Time	5 min.	Go to 3
3	Charge	Constant current	C/10	Voltage	> 3.7V	Go to 4
4	Rest			Time	> 10 ore	Go to 5
5	Discharge	Constant current	C/10	Voltage	< 2.0V	Go to 6
6	Rest			Time	5 min.	Go to 1
7	End					

Durante il primo ciclo, la batteria è riuscita a caricare circa 0.9 Ah. Di questi ne sono stati rilasciati circa 0.71, per cui la capacità irreversibile può essere calcolata pari a 0.19 Ah, che corrisponde a circa il 20% della capacità. Durante il seguente ciclo, la batteria è riuscita a ciclare reversibilmente circa 0.8 Ah. La tensione media di scarica è pari a 2.97 e sale a circa 3.06 V nei cicli successivi. Come si può osservare nella figura a destra, nei cicli successivi si nota una lenta diminuzione della capacità. Il rapporto di capacità è sbilanciato al primo ciclo dove raggiunge un valore pari a 1.29 mentre è leggermente superiore all'unità nei cicli successivi.

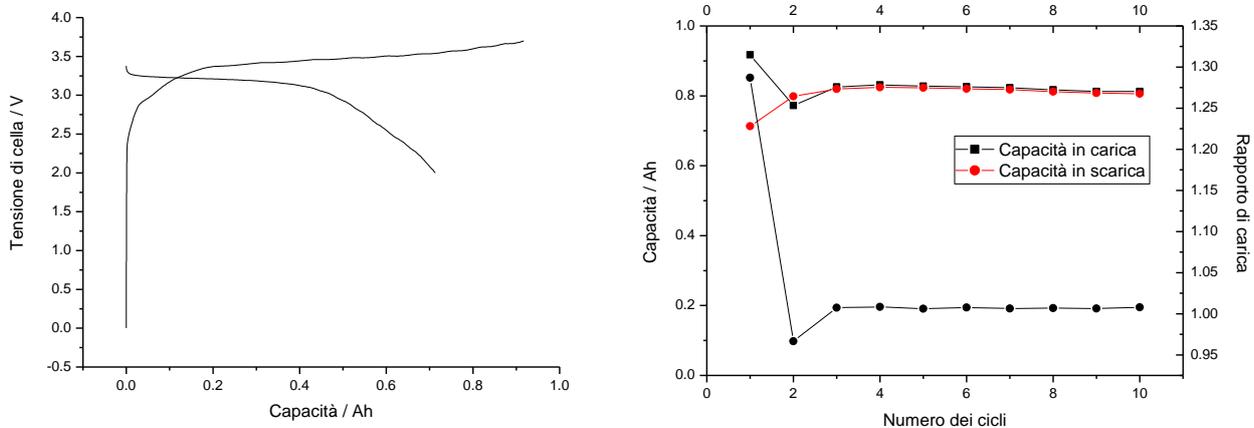


Figura 6. Profilo di tensione in funzione della capacità per il primo ciclo di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria ad alta energia. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.7 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri)

4 Batterie ad alta potenza

4.1 Dimensionamento dei nastri elettrodici per celle di alta potenza

Anche in questo caso è stata effettuata una progettazione della batteria simile a quella precedentemente esposta. Si è ipotizzato di realizzare degli elettrodi utilizzando una superficie quadrata di 14 cm di lato e coprendo una superficie di 10x10 cm, in modo da avere tutti i bordi scoperti di circa 2 cm (figura 7). Da questi elementi saranno ritagliati i bordi come indicato in figura 7 (linee tratteggiate) in modo da lasciare un tab portacorrente sporgente di circa 2x2 cm.

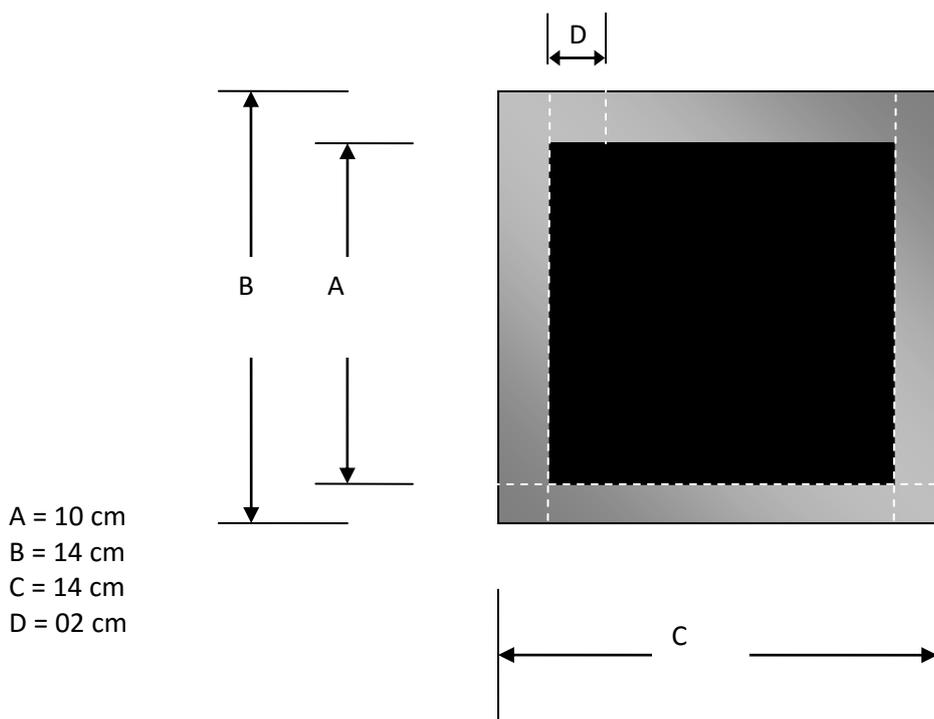


Figura 7. Dimensioni del foglio elettrodico sul quale effettuare le stese catodiche. I tratti definiscono le porzioni dove effettuare i tagli

La stessa operazione sarà ripetuta per l'anodo. In totale si prepareranno quattro catodi e quattro anodi uguali. Gli elettrodi catodici e quello anodico saranno assemblati tra loro utilizzando un foglio di separatore di forma quadrata di 11 cm di lato, come indicato in figura 13. La batteria sarà realizzata accoppiando tra loro quattro celle identiche.

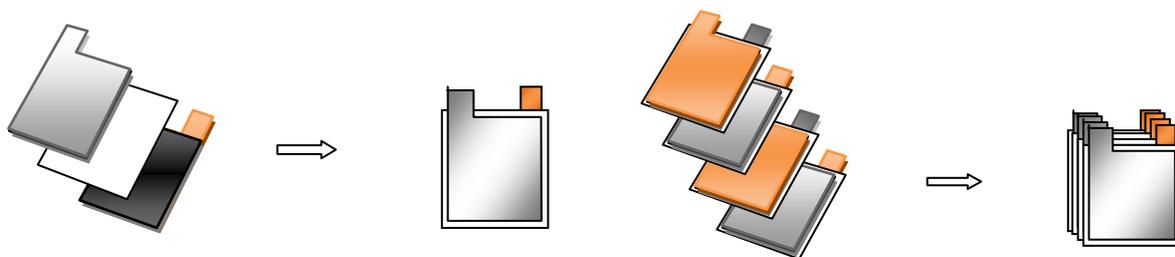


Figura 8. Preparazione di una cella ottenuta ponendo tra un elettrodo anodico un foglio di separatore e un elettrodo catodico

4.2 Dimensionamento del sistema ad alta potenza

Per il dimensionamento del sistema consideriamo la seguente configurazione:

Al-Catodo/Separatore/Anodo-Cu

La capacità per la batteria è pari a 1.0 Ah. Ipotizzando di utilizzare 4 celle ciascuna da 100 cm², avremo che la superficie totale della batteria è di 400 cm² e la densità di capacità è pertanto pari a circa 2.5 mAh cm⁻². Ipotizzando di scaricare la cella in 1 ora avremo che la corrente di scarica j sarà pari a 2.5 mA cm⁻².

La conducibilità specifica dell'elettrolita (σ) è stimata 1.5*10⁻⁴ S cm⁻¹. Se lo spessore (l) è di 100 μ m, la resistenza specifica sarà:

$$R = l/\sigma = 0.01/0.00015 = 66.6 \text{ ohm cm}^{-2}$$

La caduta ohmica per densità di corrente pari a C rate sarà pertanto:

$$V = Rj = 66.6 * 2.5 = 166 \text{ mV}$$

segue che la batteria potrà essere scaricata a C rate con una caduta ohmica di 166 mV.

Peso e spessore del catodo per batterie ad alta potenza

Ipotizzando una capacità specifica per il materiale attivo di 170 mAh g⁻¹, per avere una batteria da circa 1 Ah avremo che il catodo dovrà contenere circa:

$$1.0 \text{ Ah} / 0.170 \text{ Ah g}^{-1} = 5.88 \text{ g di LiFePO}_4.$$

Se la percentuale di LiFePO₄ è il 70 % il peso del catodo sarà 8.4 g pari a 0.021 g cm⁻².

Lo spessore risulterà 0.021 g cm⁻² / 1.19 g cm⁻³ = 0.018 cm.

Peso e spessore dell'anodo HRD-G12

Ipotizzando per la grafite HRD-G12 una capacità specifica totale al primo ciclo di 350 mAh g⁻¹ avremo che l'anodo dovrà contenere circa:

$$1.0 \text{ Ah} / 0.350 \text{ Ah g}^{-1} = 2.85 \text{ g di grafite.}$$

Se la percentuale di grafite è l'83 % il peso dell'anodo sarà 3.44 g e pari a 0.0087 g cm⁻².

Lo spessore risulterà 0.0087 g cm⁻² / 1.21 g cm⁻³ = 0.0071 cm.

Peso del separatore

Utilizzando un separatore a base di borosilicato da 100 μ m il peso sarà:

$$0.010 \text{ cm} * 0.53 \text{ g cm}^{-3} = 0.0053 \text{ g cm}^{-2}.$$

Peso dei collettori di corrente

Utilizzando un foglio di Cu da 13 μ m il peso del rame sarà:

$$8.96 \text{ g cm}^{-3} * 0.0013 \text{ cm} = 0.01165 \text{ g cm}^{-2}.$$

Utilizzando un foglio di Al da 10 μm il peso dell'alluminio sarà:

$$2.7 \text{ g cm}^{-3} * 0.0010 \text{ cm} = 0.0027 \text{ g cm}^{-2}.$$

Peso e spessore totale del sistema ad alta potenza

Il peso e lo spessore del sistema si ottiene sommando i pesi e gli spessori individuali dei componenti del sistema (Tabella 4).

Tabella 4. Peso e spessore totale del sistema ad alta potenza

Componente	Peso per unità di superficie (g cm^{-2})	Spessore (cm)
Alluminio	0.0027	0.0010
Catodo	0.021	0.018
Separatore	0.0053	0.0100
Anodo	0.0087	0.0071
Rame	0.01165	0.0013
Totale	0.04835	0.0374

Considerando che la batteria è formata da 4 elementi ognuno da 100 cm^2 segue che la stessa ha una superficie di 400 cm^2 . Il peso totale della batteria sarà ~ 19.34 grammi e il suo spessore ~ 0.1497 cm.

4.3 Realizzazione della batteria ad alta potenza

La batteria dalla superficie totale di 400 cm^2 è stata assemblata ponendo un foglio di separatore tra l'elettrodo negativo e quello positivo. Gli elettrodi sono preventivamente pesati per valutare la loro capacità. I carichi medi di massa dell'elettrodo anodico e catodico erano $\sim 6.4 \text{ mg cm}^{-2}$ e $\sim 21 \text{ mg cm}^{-2}$, rispettivamente. I carichi medi di massa dell'elettrodo anodico e catodico erano $\sim 5.31 \text{ mg cm}^{-2}$ e $\sim 14.5 \text{ mg cm}^{-2}$, rispettivamente. Per il calcolo della capacità sono state usate una capacità specifica pari a 170 Ah g^{-1} per il LiFePO_4 e di 0.35 mAh g^{-1} per la grafite (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 0.30 Ah g^{-1} per la capacità reversibile della grafite. Per rapporto si intende il rapporto tra la capacità del catodo e quella dell'anodo.

$$\text{Capacità del catodo} = S * (C_c * C_{Sc})$$

$$\text{Capacità dell'anodo} = S * (C_a * C_{SIa})$$

dove S = Superficie dell'elettrodo, C_c = Carico catodico, C_{Sc} = Capacità Specifica catodica, C_a = carico anodico, C_{SIa} = Capacità Specifica Irreversibile anodica. Sostituendo i valori numerici abbiamo

$$\text{Capacità del catodo} = 400 * (14.5 * 0.17) = 986 \text{ Ah}$$

$$\text{Capacità dell'anodo} = 400 * (5.31 * 0.35) = 743 \text{ Ah}$$

Il rapporto elettrodico vale 1.32. Anche in questo caso la batteria è anodo limitata.

La capacità della batteria è stata calcolata sottraendo alla capacità del catodo la capacità irreversibile dell'anodo.

$$\text{Capacità nominale batteria} = S * \{C_c * C_{Sc} - [C_a * (C_{SIa} - C_{SRa})]\} / 1000$$

dove C_{SRa} = Capacità Specifica Reversibile anodica mentre 1000 è un fattore di conversione per passare da mg a grammi. Sostituendo i valori numerici abbiamo che la capacità nominale della batteria è:

Capacità nominale batteria = $400 \cdot \{14.5 \cdot 0.17 - [5.31 \cdot (0.35 - 0.30)]\} / 1000 = 0.72 \text{ Ah}$

Per assemblare la batteria si prepara una soluzione sciogliendo 240 mg di colla stirenica in 40 ml di acqua. la batteria è assemblata come precedentemente descritto.

La batteria è posta sotto pressione stringendole tra due piastre di alluminio. La batteria è lasciata asciugare per una notte a 120°C. Dopo tale periodo il peso e le dimensioni della batteria sono stati determinati (Tabella 5). La batteria presenta un peso superiore del 37% rispetto alla batteria preparata con elettrodi spessi.

Tabella 5. Peso dei vari componenti della batteria

Elementi della batteria	Peso. Catodo 400 cm ²	Peso Al 400 cm ²	Peso. Anodo 400 cm ²	Peso Cu 400 cm ²	Peso Sep. 484 cm ²	Peso Tot. Calc.	Peso Tot. Mis.	Peso elett.	Peso Tot.
Peso in grammi	8.4	1.08	3.08	4.66	2.56	19.78	20.12	15.00	35.12

4.4 Caratterizzazione elettrica ed elettrochimica

La batteria è stata posta all'interno di una busta di plastica e imbibita con circa 15 g di soluzione elettrolitica (LP 30, soluzione 1,0 M di litio esafluorofosfato in etilene carbonato/dimetil carbonato, EC/DMC = 50/50 v/v, Aldrich battery grade). Si pone sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita e si lascia a riposo tutta la notte. Il giorno seguente si esegue una misura di spettroscopia di impedenza il cui risultato è riportato in figura 9.

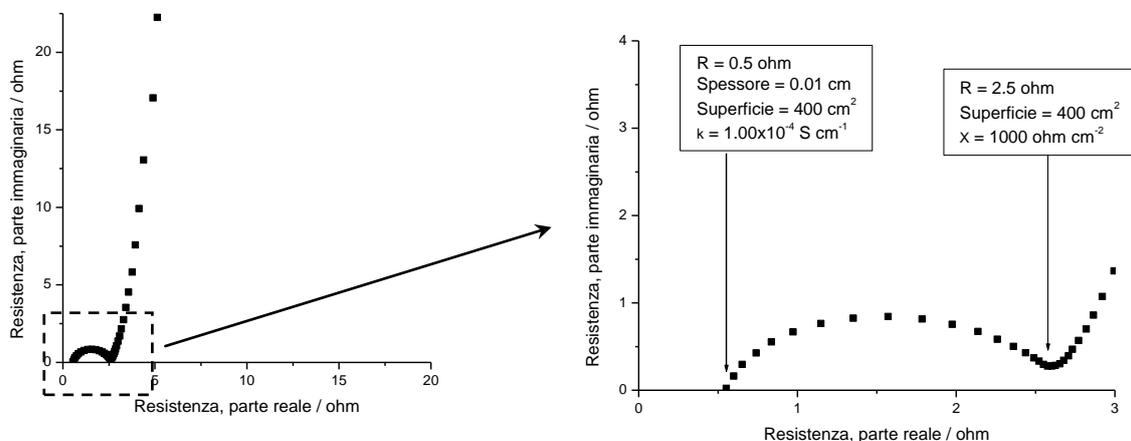


Figura 9. Spettro di impedenza della batteria (a sinistra) e ingrandimento ad alte frequenze (a destra)

Dalla spettroscopia di impedenza si evince che la resistenza dell'elettrolita (R) è di circa 0.5 ohm, e considerando lo spessore del separatore ($l = 0.01 \text{ cm}$) e la sua superficie ($S = 400 \text{ cm}^2$) si può calcolare la resistenza specifica (ρ):

$$\rho = R \cdot S / l = 0.5 \cdot 400 / 0.01 = 10000 \text{ } \Omega \text{ cm}$$

L'inverso della resistenza specifica rappresenta la conducibilità specifica (κ) che risulta pari a $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. La resistenza al trasferimento di carica è di circa 2.5 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica al trasferimento di carica (X) di 1000 ohm cm^2 .

La batteria è stata carica a C rate e la figura successiva mostra i primi cicli di carica e scarica.

La batteria è stata fatta ciclare a C rate con il programma descritto in Tabella 6.

Tabella 6. Programma utilizzato per la ciclazione delle batteria litio-ione ad alta potenza

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 10	Go to 7
2	Rest			Time	5 min.	Go to 3
3	Charge	Constant current	C	Voltage	> 3.7V	Go to 4
				Time	> 1 ora	
4	Rest			Time	5 min.	Go to 5
5	Discharge	Constant current	C	Voltage	< 2.0V	Go to 6
6	Rest			Time	5 min.	Go to 1
7	End					

Come corrente di scarica è stata usata una corrente di 0.75 A. I risultati della prova sono riportati in figura 10.

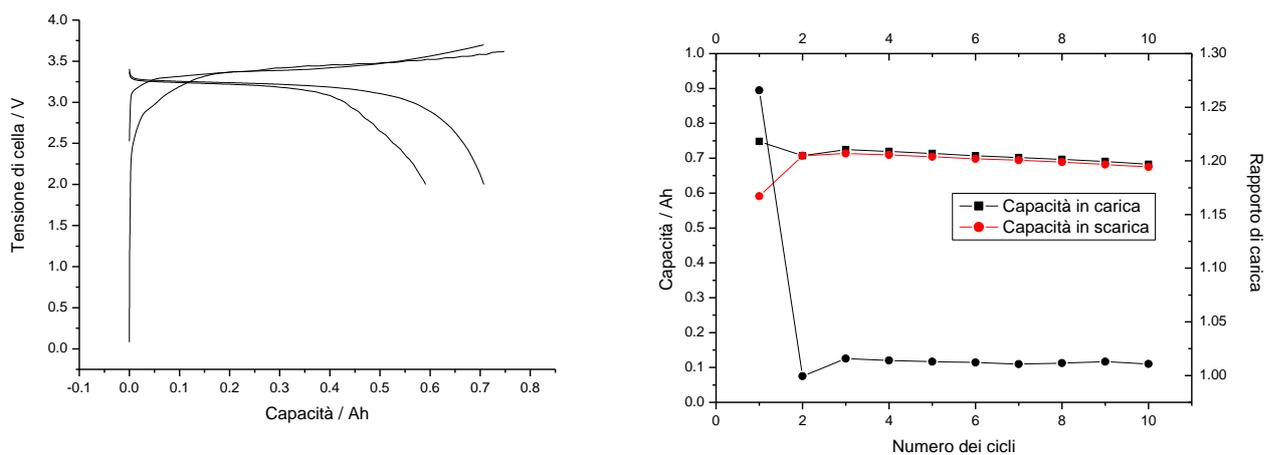


Figura 10. Profilo di tensione in funzione della capacità per i primi due cicli di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria ad alta potenza. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C rate tra 3.7 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri)

Durante il primo ciclo di carica la batteria non riesce a raggiungere la condizione di fine carica relativa alla tensione massima di 3.7 V ma raggiunge la seconda condizione di carica relativa al tempo massimo di 1 ora. A questo punto la capacità accumulata è pari a 0.75 Ah. Questo comportamento è probabilmente dovuto al fatto che il rapporto di capacità catodo/anodo è molto alto. In scarica la batteria riesce a liberare circa 0.6 Ah per cui la capacità irreversibile può essere calcolata pari a 0.15 Ah, che corrisponde a circa il 20% della capacità. Durante il seguente ciclo di carica la batteria raggiunge la condizione di fine carica relativa alla tensione massima di 3.7 V accumulando 0.71 Ah che cede reversibilmente nel successivo ciclo di scarica. La tensione media di scarica al primo ciclo è di 3.025 V e sale a circa 3.09 V nei cicli successivi. Per evidenziare il comportamento nei successivi cicli, sulla destra della figura 10 è riportata la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La batteria è riuscita a ciclare reversibilmente circa 0.7 Ah anche se si nota una lenta

diminuzione della capacità con il progredire del numero dei cicli. Il rapporto di capacità raggiunge un valore pari a 1.28 al primo ciclo mentre è leggermente superiore all'unità nei cicli successivi.

5 Conclusioni

In questo rapporto è riportata la progettazione e realizzazione di due tipologie di batterie, ad alta energia o alta potenza, da circa 1.0 Ah di capacità.

Le batterie sono state progettate valutando il carico elettrodico e definendo la configurazione di cella. Quindi gli elettrodi sono stati assemblati per ottenere le batterie.

La batteria ad alta energia è stata assemblata con una superficie totale di 200 cm², ponendo l'elettrodo negativo bipolare tra due fogli di separatore e completando con due fogli elettrodici positivi monopolari. I carichi medi di massa dell'elettrodo anodico e catodico erano ~ 13 mg cm⁻² e ~ 34 mg cm⁻², rispettivamente. La capacità nominale della batteria era circa 1.0 Ah. Lo spessore della batteria, incluso i collettori di corrente, era compreso tra 1000 e 1400 micron. Lo spessore medio risulta 1200 micron. Dopo aver posto la batteria all'interno di una busta di plastica la stessa è stata imbibita con la soluzione elettrolitica (LP 30, soluzione 1,0 M di LiPF₆ in EC/DMC = 50/50 v/v). La batteria è stata caratterizzata da un punto di vista elettrico ed elettrochimico. La spettroscopia di impedenza ha permesso di misurare la resistenza dell'elettrolita (R) che è risultata di circa 0.86 ohm, da cui è stata calcolata una resistenza specifica (ρ) dell'elettrolita pari a 8600 Ω cm ed una conducibilità specifica (κ) pari a 1.16x10⁻⁴ S cm⁻¹. La resistenza al trasferimento di carica è di circa 7 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica al trasferimento di carica (X) di 700 ohm cm². La caratterizzazione elettrochimica ha evidenziato che la batteria scaricata a C/20 rate ha una capacità pari a quella nominale al primo ciclo che si riduce al secondo ciclo a circa l'80%. A C/10 rate la capacità è pari al 60% della nominale. La batteria presenta una lieve perdita di capacità con il progredire del numero dei cicli.

La batteria ad alta potenza è stata assemblata con una superficie totale di 400 cm² utilizzando 4 singole celle ognuna da 100 cm². Le singole celle erano formate usando elettrodi monopolari. Gli elettrodi. I carichi medi di massa dell'elettrodo anodico e catodico erano ~ 6.4 mg cm⁻² e ~ 15 mg cm⁻², rispettivamente. Dopo imbibizione con la soluzione elettrolitica la batteria è stata caratterizzata da un punto di vista elettrico ed elettrochimico. La resistenza dell'elettrolita (R) è risultata di circa 0.5 ohm, da cui è stata calcolata una resistenza specifica (ρ) dell'elettrolita pari a 10000 Ω cm ed una conducibilità specifica (κ) pari a 1.0x10⁻⁴ S cm⁻¹. La resistenza al trasferimento di carica è di circa 5 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica al trasferimento di carica (X) di 1000 ohm cm². La caratterizzazione elettrochimica ha evidenziato che la batteria scaricata a C/10 rate ha una capacità pari a quella nominale. A C rate la capacità diminuisce leggermente. Anche questa batteria presenta una lieve perdita di capacità con il progredire del numero dei cicli.

6 Riferimenti bibliografici

1. J. S. Wang, P. Liu, E. Sherman, M. Verbrugge, H. Tataria, "Formulation and characterization of ultra-thick electrodes for high energy lithium-ion batteries employing tailored metal foams", J. Power Sources, 196, 8714 (2011).
2. L. Hu, F. L. Mantio, H. Wu, X. Xie, J. McDonough, M. Pasta, Y. Cui, "Lithium-ion textile batteries with large areal mass loading", Adv. Energy. Mater., 1, 1012 (2011).
3. H. Zheng, Li J., X. Song, G. Liu, V. S. Battaglia, "A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of li-ion battery cathodes", Electrochimica Acta, 71, 258 (2012).
4. T. Marks, S. Trussler, A. J. Smith, D. Xiong, J. R. Dahn, "A guide to li-ion coin-cell electrode making for academic researchers", J. Electrochem. Soc., 158, A51 (2011).

5. M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, "Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries", J. Electrochem. Soc., 162, A1196 (2015).