



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi basati sull'uso del copolimero etilene-acetato di vinile

P.P. Prosini, M. Carewska, M. Di Carli, L. Della Seta

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI ELETTRODI BASATI SULL'USO DEL COPOLIMERO ETILENE-ACETATO DI VINILE.

P.P. Prosini, M. Carewska, M. Di Carli, L. Della Seta (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PREPARAZIONE DEL NASTRO ELETTRODICO	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DELL'ELETTRODO	6
2.3 CARATTERIZZAZIONE TERMICA DELL'ELETTRODO	8
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELL'ELETTRODO.....	9
3 CONCLUSIONI	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15

Sommario

Il copolimero acetato di vinile-etilene, un materiale polimerico idrodispersibile utilizzato in gran parte nell'industria della plastica, è stato impiegato come legante polimerico per la fabbricazione dell'elettrodo positivo delle batterie agli ioni di litio. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ è stato utilizzato come materiale attivo. L'elettrodo è stato preparato trattando un sottile foglio di alluminio con una sospensione ottenuta mescolando il conduttore elettronico (nerofumo di carbone), il materiale attivo (il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) e il polimero in acqua. L'elettrodo è stato analizzato da un punto di vista chimico-fisico. La morfologia dell'elettrodo è stata valutata mediante la scansione della microscopia elettronica (SEM) e la chimica della superficie mappata mediante spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS). La stabilità termica è stata testata riscaldando l'elettrodo in aria fino ad 800°C . La stabilità anodica del polimero è stata esaminata contro un anodo di litio. Infine l'elettrodo è stato utilizzato per preparare una cella di litio a due elettrodi e la cella è stata testata per valutare la ritenzione della capacità dell'elettrodo in funzione della corrente di scarica applicata e del numero dei cicli. Le proprietà elettrochimiche dell'elettrodo sono state trovate molto promettenti per la realizzazione di batterie ad alta energia, ad alta potenza e lunga durata in grado di ciclare per centinaia di cicli con prestazioni eccellenti e bassa perdita di capacità. L'elevata ritenzione di capacità mostrata dall'elettrodo è probabilmente legata alla elevata flessibilità offerta dal legante che permette di tollerare un maggior movimento del materiale attivo evitando che si verifichi il distacco di questo dalle particelle di carbone o dal substrato conduttore. Per confermare questa ipotesi è stata effettuato una misurazione della resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}) e di polarizzazione (R_{pol}) utilizzando la spettroscopia di impedenza (EIS, dall'inglese Electrochemical Impedance Spectroscopy) e misure tensione/corrente. I risultati hanno mostrato che i valori di resistenza R_{ct} ed di R_{pol} totale, sono molto bassi (66Ω e $93 \Omega \text{ cm}^2$) e che rimangono inalterati con il progredire del numero dei cicli. Poiché il copolimero acetato di vinile-etilene è un materiale non costoso il suo utilizzo come legante per la produzione di elettrodi può contribuire a ridurre i costi di produzione della batteria.

1 Introduzione

Recentemente sono stati analizzati una serie di polimeri disperdibili in acqua come leganti in catodi per batterie al litio. Tra questi il poli vinil acetato (PVA) è stato studiato in combinazione con due diversi materiali elettrodici, il LiFePO_4 e $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Il PVA è stato scelto per una serie di motivi: è stabile, non infiammabile, non pericoloso, disperdibile in acqua e, inoltre, il suo costo è molto competitivo rispetto ad altri polimeri. Sebbene l'elettrodo ottenuto accoppiando il PVA con LiFePO_4 ha mostrato interessanti proprietà elettrochimiche, quello preparato con il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ha mostrato una certa instabilità, soprattutto quando la tensione di cella raggiunge valori molto elevati. Per superare questo problema si è provato ad utilizzare come legante un copolimero a base di etilene vinil acetato (EVA). L'EVA è un copolimero casuale prodotto da monomeri di etilene (non polare) e acetato di vinile (VA) (polare). La presenza dell'unità etilenica conferisce una maggiore stabilità rispetto al PVA. Il vantaggio principale di copolimeri EVA è la loro vasta gamma di proprietà che può essere ottenuta variando il contenuto di VA. In commercio è possibile trovare copolimeri EVA con un contenuto di VA compreso tra l'uno ed il quaranta per cento in peso. Così, è possibile utilizzarlo in applicazioni che richiedono una plastica rigida ad altre in cui è richiesto un materiale più gommoso ed elastico. Le principali caratteristiche dei copolimeri EVA includono la trasparenza e la tenacità, insieme ad una forte flessibilità e la capacità di resistere alle basse temperature. Hanno anche una buona resistenza allo strappo e possono essere ulteriormente rafforzati tramite legami incrociati. I copolimeri EVA, introdotti sul mercato sin dal 1996, hanno trovato una gamma estremamente diversificata di applicazioni. Il principale uso dei copolimeri EVA sono la realizzazione di film estensibili e termoretraibili per il confezionamento di prodotti alimentari, strisce di protezione e attrezzature mediche monouso. Altre applicazioni includono la fabbricazione rivestimenti isolanti per fili elettrici e cavi, camice isolanti, e ritardanti di fiamma. Nonostante il copolimero EVA sia ampiamente usato in vari settori industriali, il suo utilizzo nel campo delle batterie al litio è piuttosto limitato. Una miscela di polimeri, comprendenti l'EVA, è stata testata come un nuovo elettrolita polimerico solido mentre un separatore ad arresto termico è stato sviluppato rivestendo una membrana di film poliolefinico convenzionale con microsferi di EVA termoplastico e testato per la protezione termica delle batterie al litio nel caso di cortocircuito. Al contrario l'uso di EVA come legante elettrodico non è stato finora studiato. Per testare le proprietà di EVA come legante per elettrodi abbiamo selezionato la polvere ridisperdibile Vinavil E06 PA. Grazie al suo contenuto di etilene (circa il 10%) Vinavil E06 PA è caratterizzato da una elevata flessibilità anche a bassa temperatura. Vinavil E06 PA migliora il processo di adesione al substrato e la resistenza alla flessione. Nei materiali composti, quali gli elettrodi per batterie al litio, il Vinavil E06 PA può aumentare la flessibilità, in modo da rendere tollerante l'elettrodo al maggior movimento delle particelle attive durante il processo di intercalazione, prima che si verifichi il cracking e la perdita di contatto elettrico con il substrato o con le particelle di carbone.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione del nastro elettrodico

0,78 g di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Nanomyte SP-10, NEI Corporation Somerset, NJ, Stati Uniti) e 0,12 g di carbone (Super P, MMM Carbon, Belgio) sono stati pesati e trasferito in un mulino meccanico. Le polveri sono state miscelate, mettendo in funzione il mulino per alcuni minuti. Una sospensione acquosa di EVA è stata preparata disperdendo 0,10 g di Vinavil E06 PA (Vinavil SpA via Valtellina, 63 - 20159 Milano - Italia) con 8 g di acqua. La sospensione di EVA è stata aggiunta alla miscela di polvere e mescolata azionando il mulino per alcuni minuti. La sospensione così ottenuta è stata utilizzata per depositare uno strato sottile del composto su un foglio di alluminio con una superficie di 100 cm^2 . Dopo essiccamento in aria a $90\text{-}100^\circ\text{C}$, la procedura è stata ripetuta tante volte quante necessarie per utilizzare l'intera sospensione. La composizione del nastro elettrodo era 78% in peso $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 10% in peso EVA, e il 12% in peso

carbone SuperP. Gli elettrodi sono stati preparati ritagliando dalla stesa dei dischi con un diametro di 12 mm. Lo spessore degli elettrodi variava tra 60 e 70 micron. Il peso degli elettrodi era compreso tra 7.0 e 9.6 mg, corrispondente ad un carico specifico di materiale attivo compreso tra 4.9 e 6.6 mg cm⁻². Prima della caratterizzazione elettrochimica gli elettrodi sono stati essiccati per riscaldamento sotto vuoto a 80 °C per 12 h. Una procedura simile è stata utilizzata per preparare un nastro elettrodo privo di materiale attivo. In questo caso 0,10 g di carbone sono stati miscelati con una dispersione acquosa di EVA preparata disperdendo 0,10 g di Vinavil E06 PA con 8 g di acqua. Anche in questo caso, la sospensione è stata utilizzata per depositare uno strato sottile del composto su un foglio di alluminio. Dopo essiccamento in aria a 90-100 °C, la procedura è stata ripetuta fino a consumare l'intera sospensione. L'elettrodo non depolarizzante così ottenuto è stato utilizzato per valutare la finestra stabilità elettrochimica.

2.2 Caratterizzazione morfologica dell'elettrodo

La morfologia e la composizione del nastro elettrodico sono state valutate utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM). Le microfotografie ad alto ingrandimento sono state ottenute per mezzo di un Jeol JSM-5510LV. La composizione chimica di superficie è stata mappata tramite analisi di spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS) con un sistema IXRF EDS-2000. I campioni sono stati montati direttamente su un nastro conduttivo di carbone a doppia faccia. La densità dei materiali è stata determinata utilizzando un picnometro ad elio (AccuPyc Micromeritics).

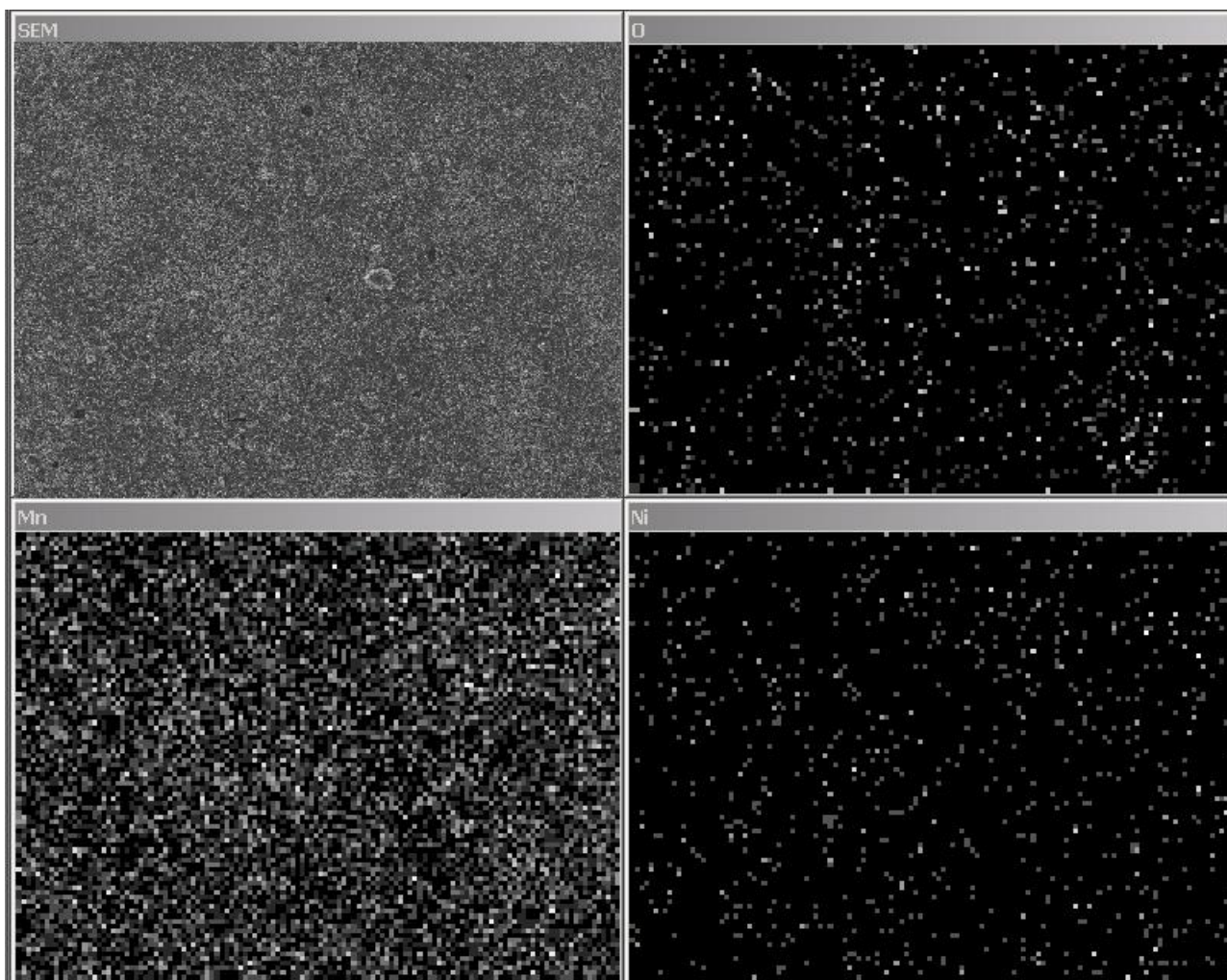


Figura 1. Immagine al SEM a basso ingrandimento (x50) della superficie dell'elettrodo e distribuzione dei vari componenti chimici del materiale attivo.

La figura 1 mostra un'immagine a basso ingrandimento della superficie dell'elettrodo (x50) e le mappe corrispondenti relative alla distribuzione dei vari elementi chimici sulla superficie dell'elettrodo. L'area della superficie riportata in figura ha una estensione di circa 4 mm². La superficie dell'elettrodo appare molto liscia. Diversi fori si evidenziano sulla superficie così che l'elettrodo appare molto poroso. Questi fori si sono probabilmente formati durante la fase di essiccazione a causa del rilascio di bolle di vapore: l'acqua evaporando forma delle bolle di vapore che determinano la formazione di spazi vuoti all'interno dell'elettrodo.

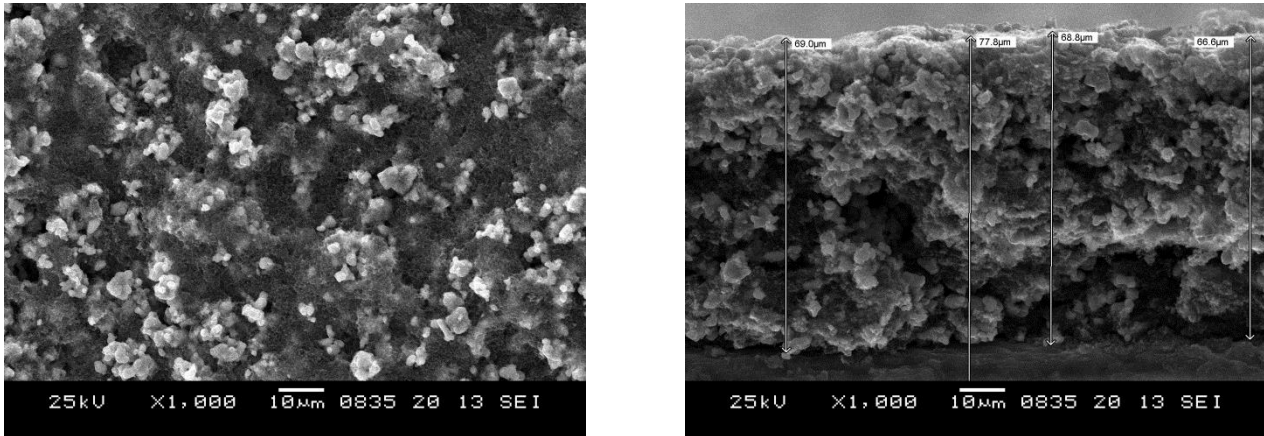


Figura 2. Immagini al SEM ad alto ingrandimento (x1000) della superficie dell'elettrodo (a sinistra) e di una sezione dello stesso (a destra).

L'analisi EDS mostrata nella figura si riferisce alla distribuzione di ossigeno, manganese e nichel. Il manganese appare uniformemente distribuito su tutta la superficie dell'elettrodo mentre il nichel e l'ossigeno sembrano essere assenti in alcune aree. Tale risultato può essere attribuito al fatto che l'intensità del segnale di nichel è inferiore rispetto a quella di manganese, in relazione al minor contenuto di nichel nella composizione chimica del materiale attivo. Per quanto riguarda l'ossigeno va considerato che l'intensità del segnale proveniente dall'ossigeno è inferiore rispetto all'intensità del segnale dovuta a elementi metallici. Per queste ragioni, i segnali di ossigeno e nichel risultano più evidenti in quelle zone in cui vi è un maggior aggregamento di particelle del materiale attivo. La Figura 2 mostra un ingrandimento della superficie e della sezione dell'elettrodo.

Aumentando l'ingrandimento la superficie dell'elettrodo appare più ruvida e granulosa (Fig. 2 a sinistra). La rugosità è principalmente dovuta alla presenza di numerose strutture emergenti dalla superficie dell'elettrodo e formate proprio dall'aggregazione di particelle del materiale attivo. Intorno a queste strutture si possono osservare piccole depressioni e cavità all'interno della quale è possibile distinguere la presenza di piccoli fori. Lo studio della sezione dell'elettrodo (Fig. 2 a destra) mostra una trama fitta. Nonostante la presenza di vuoti nello strato di elettrodo, non si osservano estese lacune all'interfaccia tra il rivestimento e il substrato di alluminio. Lo spessore dell'elettrodo, stimato attraverso l'immagine della sezione, risulta inferiore ai 70 micron.

Per valutare la porosità degli elettrodi, sono state calcolate la densità teorica e apparente dell'elettrodo. L'equazione (1) è stata utilizzata per valutare la densità teorica dell'elettrodo composito:

$$\rho_{teor} = \frac{\rho_{mat}}{\sum_{i=1}^n \frac{V_i}{\rho_i}} \quad (1)$$

dove: d_t è la densità teorica dell'elettrodo (porosità 0%) [g cm^{-3}], $d_p(i)$ è la densità del componente i -esimo [g cm^{-3}], e x_i è la frazione in peso del componente i . La densità dei singoli componenti dell'elettrodo composito, come determinato dal picnometro di elio e la loro percentuale nell'elettrodo, sono riportate in Tabella I.

Tabella I. Densità dei materiali e loro percentuale in peso nell'elettrodo composito.

Materiale	LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	Carbone	EVA
Densità [g/cm^3]	4.45	2.13	0.94
Percentuale in peso [%]	78	12	10

Utilizzando questi valori e nell'eq. 1 è possibile calcolare la densità teorica del nastro elettrodico che risulta pari a $2,95 \text{ g cm}^{-3}$.

L'equazione (2) è stata utilizzato per calcolare la densità geometrica degli elettrodi:

$$d_a = \frac{m_s}{v_s} \quad (2)$$

dove: d_a è la densità geometrica dell'elettrodo [g cm^{-3}], m_s è la massa del campione [g], e v_s è il volume del campione [cm^3]. Considerando il peso degli elettrodi ed il loro spessore la densità apparente dell'elettrodo è stata calcolata una pari a $2,05 \text{ g cm}^{-3}$.

L'equazione (3) è stata utilizzata per calcolare la porosità dell'elettrodo:

$$p = \frac{d_t - d_a}{d_t} 100 \quad (3)$$

dove: p è la porosità dell'elettrodo [%], d_a è la densità geometrica dell'elettrodo [g cm^{-3}] (valutata utilizzando l'eq. 2), e d_t è la densità teorica dell'elettrodo [g cm^{-3}] (valutata utilizzando l'eq. 1). La porosità degli elettrodi calcolata usando l'eq. 3 risulta essere 30,5%.

2.3 Caratterizzazione termica dell'elettrodo

La stabilità termica degli elettrodi è stata verificata in azoto ed in aria con uno strumento capace di effettuare in simultanea analisi TG e DTA (Q600 SDT, TA Instruments) equipaggiato con il software Thermal Solution (versione 1.4). La temperatura è stata calibrata utilizzando il punto di nichel Curie come riferimento. La massa è stata calibrata utilizzando gli standard di ceramica forniti con lo strumento. Ossido di alluminio di elevata purezza è stato utilizzato come materiale di riferimento. Crogioli aperti di platino (con un diametro di cross-section = $0,32 \text{ cm}^2$) sono stati usati per contenere i campioni. Gli esperimenti sono stati eseguiti su campioni dal peso di 10-12 mg che sono stati preparati in camera secca. La stabilità termica è stata valutata mediante riscaldamento dei campioni da temperatura ambiente fino a 800°C ad una velocità di $10^\circ\text{C min}^{-1}$. La temperatura iniziale di decomposizione è stata calcolata tramite il software di analisi termica (Analisi universale versione 2.5) come intersezione tra il peso basale estrapolato e la tangente per il punto di flesso della curva peso/temperatura. Il profilo di perdita di peso per il polietilene a bassa densità (che in pratica corrisponde ad un etilene-vinil acetato con un contenuto di acetato di vinile pari allo 0%) mostra una decomposizione in un singolo step in un intervallo di temperatura compreso tra 460 e 560°C che corrisponde al 100% della perdita di peso osservata del campione. Quando si introduce il

gruppo acetato di vinile all'interno della catena polimerica compare un secondo step di degradazione a temperatura inferiore: questo step può essere facilmente correlato alla perdita di acido acetico in quanto la variazione di massa è proporzionale alla quantità di gruppi acetato inizialmente presenti nel copolimero. La seconda fase di decomposizione è probabilmente dovuta alla scissione della catena polimerica. I profili DTG e TGA in aria dell'elettrodo composito a base di EVA sono mostrati in Fig. 3. Non vi è sensibile perdita di massa fino a 200 °C. La prima fase di degradazione, che corrisponde alla perdita di acido acetico, avviene a temperature tra 230 e 360 °C con un massimo centrata a 323 °C. In questo intervallo di temperature la perdita in peso è pari al 6.5% in peso. La seconda fase di degradazione inizia a 440°C e termina a 630 °C con un massimo centrato a 562°C. In questo intervallo di temperature la perdita in peso è pari al 17.5% in peso. In questa seconda fase oltre al polimero viene bruciato anche il carbone. La perdita di peso totale è di circa 24 wt.%, di poco superiore alla somma della percentuale in peso del polimero (10%) e del carbone (12%). Circa il 65% del polimero viene perso durante la prima fase di degradazione, mentre il restante 35% viene perso durante la seconda fase.

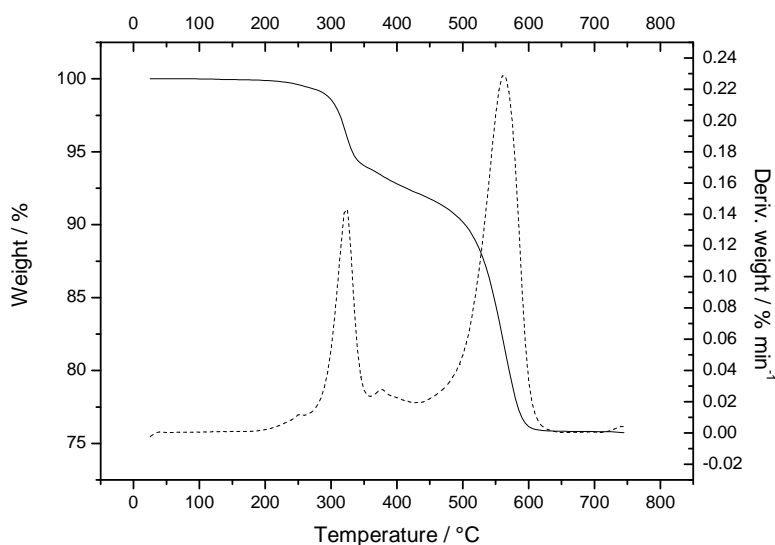


Figura 3. Termogravimetria (linea continua) e analisi termica differenziale (linea tratteggiata) per l'elettrodo basato sull' EVA condotta da temperatura ambiente fino a 750 °C ad una velocità di 10 °C min⁻¹ in aria.

2.4 Caratterizzazione elettrochimica dell'elettrodo

La stabilità elettrochimica e la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi sono state esaminate in celle a bottone tipo-2032. Nelle celle il litio metallico è stato utilizzato sia come contro-elettrodo che come elettrodo di riferimento. Una fibra di vetro è stato utilizzata come separatore. Le batterie a bottone sono state riempite con una soluzione 1.0 M di LiPF₆ in miscela di carbonato di etilene/dietil carbonato in rapporto volumetrico 1: 1. Gli elettrodi in cui non era presente il materiale attivo sono stati usati per valutare la finestra di stabilità elettrochimica. Questo test è stato eseguito mediante l'applicazione di una scansione di tensione anodica condotta ad una velocità di 0,1 mV s⁻¹. Le prestazioni della batteria e la loro vita ciclica sono state valutate in maniera automatica tramite un ciclatore per batterie (Maccor 4000). La movimentazione dei materiali, la preparazione del catodo composito, delle celle e la loro prova sono state eseguite a 20 °C in una camera secca (R.H. <0,1% a 20 °C). La figura 4 mostra il risultato del test utilizzato per valutare la finestra di stabilità elettrochimica dell'elettrodo. Tale test è stato mutuato da una analoga procedura utilizzata per valutare la stabilità degli elettroliti polimerici. La prova consiste nell'applicare una scansione voltammetrica in una cella al litio realizzata con un elettrodo non depolarizzante, contenente

solo carbone e il legante polimerico. La tensione di cella è stata portata dalla tensione di circuito aperto (OVC) verso tensioni più elevate. Durante tale scansione si misura la corrente che attraversa la cella. Dalla Fig. 4, si vede che il flusso di corrente rimane molto basso, una frazione di microampere, fino a quando la tensione di cella ha raggiunto 4,0 V. A tensioni superiori, una corrente di moderata intensità inizia a fluire attraverso la cella. Questo indica il verificarsi di una reazione anodica all'elettrodo inerte, molto probabile l'ossidazione dell'anione. Tuttavia, il valore della corrente rimane molto basso (circa 0.011 mA a 4,5 V) indicando così una bassa velocità di reazione.

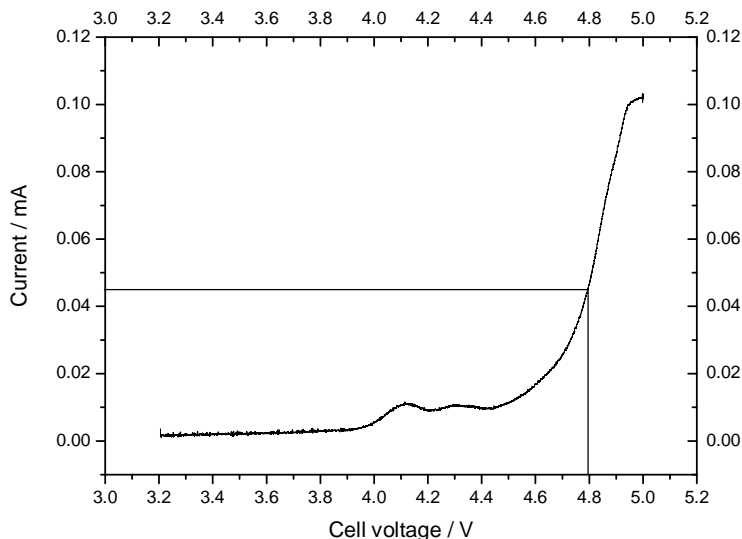


Figura 4. Curva di polarizzazione di una cella al litio contenente come elettrodo una miscela al 50% di carbone e EVA.

Infine, ad alta polarizzazione di cella ($V > 4.5 V$), la corrente inizia ad aumentare rapidamente. Quando la tensione di cella raggiunge il valore di 4,8 V (la tipica tensione di fine carica utilizzata per caricare celle a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) la corrente che fluisce nel sistema era di circa 45 μA .

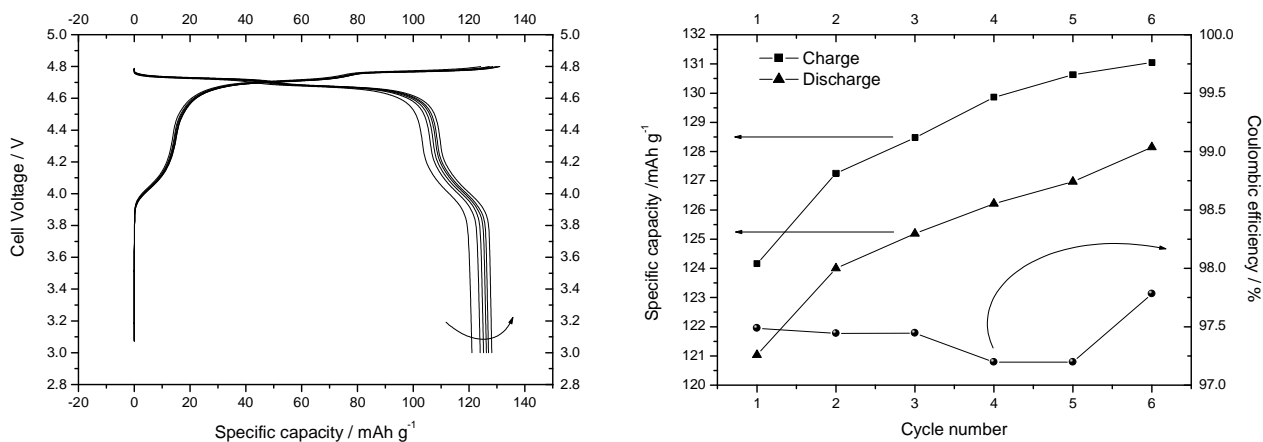


Figura 5. A sinistra: profili di carica e scarica di una cella al litio/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in cui il materiale attivo è legato con EVA effettuato a C/10 rate. A destra: capacità specifica e efficienza Coulombica della cella precedentemente descritta in funzione del numero dei cicli.

La Figura 5 mostra i profili di tensione di carica e di scarica per gli elettrodi a base di EVA. La cella è ciclata galvanostaticamente per sei cicli a C/10 rate fra 4,80 e 3,0 V. Durante il primo ciclo di scarica la capacità specifica, riferita al peso del materiale attivo nell'elettrodo, è di 120 mAh g⁻¹. Nei seguenti cicli di scarica, la capacità aumenta leggermente raggiungendo 128 mAh g⁻¹ al 6° ciclo. Questo risultato può essere meglio osservato nella figura a destra, in cui la capacità specifica (in carica e scarica) e l'efficienza Coulombica (il rapporto tra la capacità esibita in scarica e la capacità accumulata durante il precedente ciclo di carica) sono riportate in funzione del numero dei cicli. Entrambe le capacità tendono ad aumentare con il progredire del numero dei cicli mentre l'efficienza Coulombica si pone tra il 97 e il 98%.

Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulla capacità specifica, gli elettrodi sono stati ciclati sempre nell'intervallo 4,80 e 3,0 V a varie correnti di scarica, corrispondenti ad rate di scarica pari a C/10, C/5, 1C, 2C, 3C, 5C. La carica è stata eseguita galvanostaticamente a C rate fino a 4,80 V, seguita da un carica potenziostatica a 4,80 V finché la corrente non decresce ad un valore pari a C/10 rate (top-off mode). La figura 6 mostra i profili di tensione di scarica della cella.

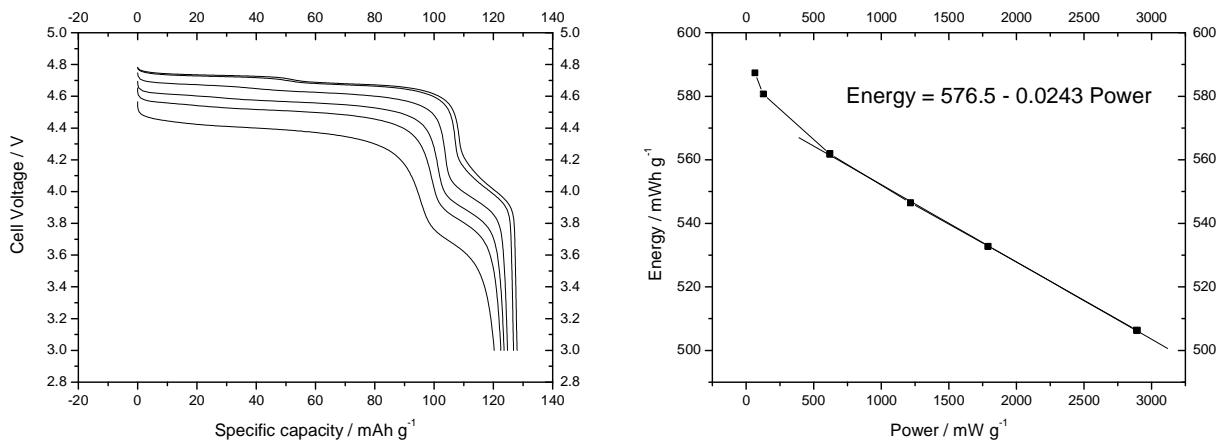


Figura 6. A sinistra: profili di scarica di una cella al litio/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ in cui il materiale attivo è legato con EVA effettuato a varie velocità di scarica pari a C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C. A destra: energia specifica in funzione della potenza specifica erogata.

È facile osservare che l'elettrodo preparato con l'EVA è in grado di sostenere elevate correnti di scarica: a capacità in scarica è quasi insensibile alle variazioni di corrente. L'elettrodo fornisce circa 94% della capacità valutata a C / 10 quando è scaricata a correnti 50 volte superiori (5C rate). Questo risultato può essere correlato ad una bassa resistenza dell'elettrodo probabilmente dovuta ad una migliore adesione del materiale attivo con il carbone, fenomeno che porta ad un miglioramento della prestazioni anche ad elevata velocità di carica e scarica. Per valutare le prestazioni di elettrodi alcuni autori hanno proposto una metodologia efficiente e facile da realizzare per caratterizzare la risposta in potenza del sistema. Si tratta di calcolare un parametro k (in ore) definito dalla relazione:

$$Q = Q^0 - k \cdot I_m \quad (4)$$

dove Q [mAh g⁻¹] è la capacità specifica esibita alla corrente di scarica specifica I_m [mA g⁻¹] (la corrente di scarica divisa per la massa del materiale attivo nell'elettrodo, e Q⁰ [mAh g⁻¹] è la capacità specifica di scarica esibita alla più bassa velocità di scarica. Maggiore è il parametro k peggiore è la prestazione elettrodo in termini di potenza. Nel nostro caso una migliore correlazione è stata trovata rappresentando l'energia specifica in funzione della potenza specifica come rappresentato dall'equazione 5:

$$E = E^0 - k \cdot P_m \quad (5)$$

dove E [mWh g^{-1}] è l'energia specifica esibita alla potenza di scarica specifica P_m [mW g^{-1}] (la potenza di scarica divisa per la massa del materiale attivo nell'elettrodo, e E^0 [mWh g^{-1}] è la capacità specifica di scarica esibita alla più bassa velocità di scarica. I dati sono rappresentati in figura 6 a destra. Per potenze di scarica maggiori 500 W kg^{-1} si osserva un chiaro comportamento lineare. Dalla figura è possibile estrapolare il valore del parametro k che è stato calcolato pari a $0,02 \text{ h}$. Questo valore è molto più basso di quanto trovato per elettrodi che utilizzavano il LiFePO_4 come materiale attivo e conferma la buona risposta in corrente degli elettrodi preparati utilizzando l'EVA come legante.

L'effetto della ciclazione sulle prestazioni dell'elettrodo a velocità di scarica pari a 3C è illustrato in Fig. 7.

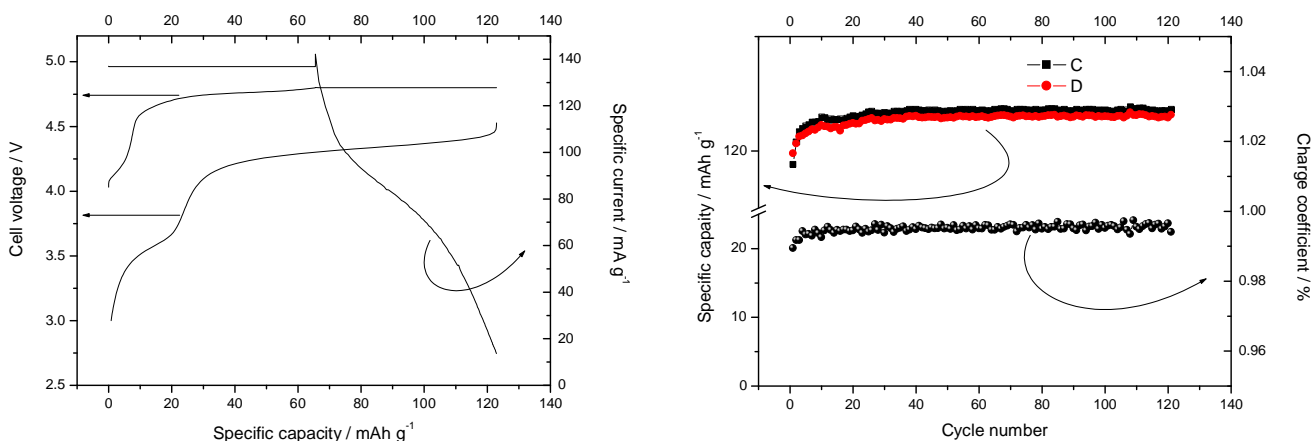


Figura 7. A sinistra: profili di tensione e di corrente specifica in funzione della capacità specifica esibita dall'elettrodo preparato usando l'EVA come legante durante il 25° ciclo di carica e scarica. A destra: variazione della capacità specifica e del coefficiente di carica in funzione del numero dei cicli.

La carica è stata condotta con il metodo del top-off descritto in precedenza. La figura 7 a sinistra mostra i profili di tensione e di corrente di un tipico ciclo di carica e scarica (in particolare il 25° ciclo). In carica la tensione raggiunge il valore di top-off dopo aver immagazzinato circa il 50% della capacità totale. La rimanente parte della capacità è immagazzinata durante il periodo di carica potenziostatico. In questo step è possibile osservare nel profilo della corrente un flesso localizzato verso i 90 mAh g^{-1} . Prima del flesso la corrente scende rapidamente per portarsi a circa 80 mA g^{-1} . Quindi dopo il flesso la corrente riprende a diminuire rapidamente per portarsi al valore di fine carica (pari a 13 mA g^{-1}). La tensione iniziale nella successiva scarica condotta a 3C rate risente molto dell'elevato valore della corrente: la tensione di cella si porta immediatamente a 4.53 V . Successivamente la tensione di cella si porta su un plateau centrato a 4.31 V durante il quale riesce a liberare circa il 75% della carica accumulata. Quindi la tensione scende a 3.5 V , dove viene liberata la rimanente parte della capacità, prima di portarsi a 3.0 V cui corrisponde la condizione di fine scarica. Durante questo processo la cella libera praticamente tutta la capacità accumulata nella fase di carica. La figura a destra mostra la variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli. Dopo i primi cicli la capacità in carica e scarica tende leggermente ad aumentare portandosi a circa 123 mAh g^{-1} al 40° ciclo. La cella non presenta nessuna perdita di capacità tanto è vero che questo valore è mantenuto inalterato durante i cicli successivi. Ancora più interessante è il valore dell'efficienza Coulombica: già dal primo ciclo tale valore è superiore al 99% cioè meno dell'1% della capacità accumulata viene perso durante il successivo ciclo di scarica. Inoltre la curva presenta una deriva positiva in quanto tende ad aumentare con il progredire del numero dei cicli ed approssima un valore prossimo al 99.5% dopo 120 cicli di carica e scarica. L'elevata ritenzione di capacità mostrata dall'elettrodo è probabilmente legata alla elevata flessibilità offerta dal legante che permette di tollerare un maggior movimento del materiale attivo evitando che si verifichi il distacco di questo dalle particelle di carbone o dal substrato conduttore. Per confermare questa ipotesi abbiamo effettuato una misurazione delle resistenze in gioco utilizzando la

spettroscopia di impedenza (EIS, dall'inglese Electrochemical Impedance Spectroscopy) . Questa misura è stata condotta su una cella simmetrica con due elettrodi catodici interposti con uno strato separatore. La cella è stata riempita con l'elettrolita utilizzato in precedenza e la misurazione è stata condotta utilizzando una gamma di frequenza a partire da 50.000 e scendendo fino a 0,1 Hz. In Figura 8 a sinistra è mostrato il corrispondente Nyquist Plot in cui si riportata la parte reale e la parte immaginaria della impedenza complessa. Nel grafico sono riportati, e disegnati come una linea continua, anche la deconvoluzione del tratto semicircolare e di quello rettilineo. I dati EIS sono facilmente interpretabili tramite il circuito di Randles rappresentato all'interno della figura. Questo si compone di una resistenza ohmica (R_{ohm}) collegata in serie con una resistenza di trasferimento del carico (R_{ct}), un doppio strato di capacità (C_{dl}) e un'impedenza aperta di Warburg (Z_W). Il circuito di Randles così descritto, nel diagramma dell'impedenza complessa, produrrebbe un semicerchio, corrispondente alla carica del doppio strato attraverso la resistenza di trasferimento di carica, seguito da una retta con una pendenza di 45° che indica un processo di semi diffusione infinita, che viene poi terminato da una linea retta verticale come risultato del fatto che l'elettrodo non può avere una capacità infinita. Analizzando l'impedenza mostrata in figura 8 a sinistra, il semicerchio che si sviluppa tra i 4 kHz e i 50 Hz è stato identificato come dovuto alla somma della resistenza di trasferimento di carica e della capacità di doppio strato, mentre la resistenza oltre i 4 kHz è stata identificata come resistenza ohmica dell'elettrolita.

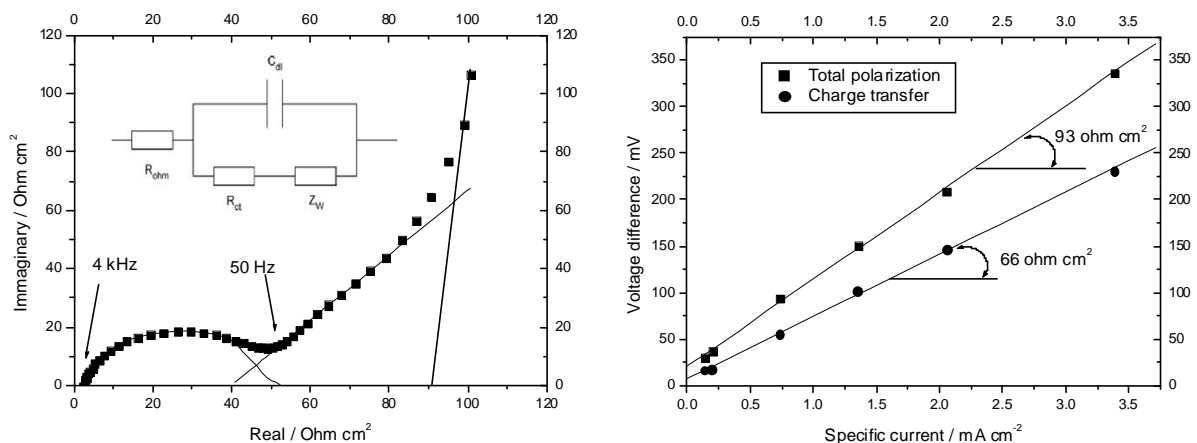


Figura 8. A sinistra: trama impedenza complessa per una cella simmetrica. Le linee continue sono la deconvoluzione del semicircolare e il tratto rettilineo del perno. Alcune frequenze sono indicate sulla curva. L'inserto mostra il sistema Randles utilizzato per fittare i dati. A destra resistenza totale di polarizzazione e resistenza al trasferimento di carica, calcolata come differenza di tensione rispetto alla corrente specifica.

L'intercetta del grafico con l'asse delle ordinate nella zona ad alta frequenza, identificato con il termine R_{ohm} , è imputabile alla somma della resistenza dell'elettrolita e degli elettrodi. Il semicerchio depresso che si osserva nelle regioni ad alta-media frequenza si riferisce alla resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}) e la linea obliqua che si sviluppa a bassa frequenza si riferisce alla impedenza di Warburg (Z_W) relativa alla diffusione del litio all'interno dell'elettrodo. Il valore della R_{ct} è stato determinato essere di $50 \Omega \text{ cm}^2$. Questo valore è intermedio tra quello misurato in elettrodi ad alte prestazioni (con una R_{ct} di circa $20 \Omega \text{ cm}^2$) [31] e quello osservato in elettrodi meno performanti (con un valore specifico della R_{ct} di circa $300 \Omega \text{ cm}^2$) [32]. La resistenza totale di polarizzazione degli elettrodi (R_{pol}), valutata a bassa frequenza, è risultata di $100 \Omega \text{ cm}^2$.

R_{ct} ed R_{pol} possono anche essere determinate dal rapporto tra le differenze nei potenziali di carica e scarica, ($E_{ch} - E_{disch}$) e la corrente specifica utilizzata [7]. Se i potenziali sono valutati all'inizio del processo di scarica si otterrà il valore R_{ct} mentre se si valutano a metà del processo si otterranno i valori della R_{pol} . La figura 8 a destra mostra le differenze di tensione in funzione della corrente specifica valutata dopo aver

condotto 200 cicli a varie velocità di scarica. Dalla pendenza delle curve è possibile ottenere i valori di resistenza R_{ct} ed di R_{pol} totale, che sono risultati essere 66Ω e $93 \Omega \text{ cm}^2$, molto simili ai valori ottenuti in precedenza tramite impedenziometria sulla cella fresca.

La tabella III mostra un confronto delle prestazioni di vita cicliche registrate a temperatura ambiente per elettrodi basati sul $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e preparati con diversi leganti. La percentuale di legante nell'elettrodo variava tra il 5 e il 15%, mentre la percentuale di carbon black variava tra il 4 e il 13%. In generale, maggiore è la quantità di carbon black nell'elettrodo superiore è il valore della capacità specifica registrata. La perdita di capacità in scarica è stata calcolata durante i primi 200 cicli di vita. Osservando il grafico risulta evidente che la perdita di capacità è meno pesante per gli elettrodi compositi preparati con EVA come legante. La perdita di capacità registrata in scarica è di circa 0.002 mAh g^{-1} per ciclo per oltre 200 cicli. Dopo 400 cicli la perdita di capacità si acuisce, tuttavia resta inferiore ai 0.012 mAh g^{-1} per ciclo. Questo valore è circa un terzo rispetto alla perdita di capacità valutata da Nguyen et al. per elettrodi compositi a base PVdF con un carico catodico di materiale attivo paragonabile agli elettrodi a base di EVA oggetto di questo studio ($7\text{-}8 \text{ mg cm}^{-2}$).

Si nota inoltre che l'efficienza Coulombica registrata al primo ciclo è praticamente indipendente dai diversi parametri dell'elettrodo (cioè composizione dell' elettrodo, tipo di legante, massa di materiale attivo). Questo risultato è attribuito al fatto che parte della capacità in carica ad alto valore del potenziale viene consumata dalle reazioni parassite quali la decomposizione ossidativa dell'elettrolita e l'inserimento parzialmente reversibile dell' anione nel carbon black utilizzato come filler conduttivo [7]. Tuttavia, dopo alcuni cicli iniziali, l'efficienza Coulombica dell'elettrodo base di EVA scaricato a velocità costante si stabilizza al 99,5%, un valore superiore rispetto a quello esibito da elettrodi a base PVdF e CMC.

Tabella III. Confronto di prestazioni di vita ciclica a temperatura ambiente per elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ preparati con vari leganti (CMC = carbossimetilcellulosa, PVdF = Polivinilidendifluoruro).

Composizione dell'elettrodo LNMO:CB:legante	Tipo di legante	Porosità	Capacità specifica max	Perdita di capacità per ciclo	Efficienza Coulombica al 1° ciclo	Efficienza Coulombica media	Ref.
82:13:5	CMC	-	128	0.065 (1C)	-	-	[8]
90:4:5*	CMC*	57	105	0.085(C/2.5)	85.0	99.2	[7]
82:13:5	PVdF	-	113	0.015 (1C)	-	-	[8]
88:4.5:7.5	PVdF	52-55	102	0.035 (C/2.5)	95.0	99.2	[7]
76:9:15	PVdF	40-43	108	0.09 (C/2.5)	89.0	-	[7]
78:12:10	EVA	58	123	0.002-0.012 (3C)	97.5	99.5	
78:12:10	EVA	58	130	0.015 (VR)**	91.8	< 94.0	This work

* L' elettrodo contiene anche 1 parte di stirene n-butil acrilato.

** L'elettrodo è stato ciclato a varie velocità di scarica.

È interessante notare che la perdita di capacità di elettrodi basati sul $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come materiale attivo è legata alla degradazione dell'elettrolita, che è molto pronunciata ad alta tensione. Come conseguenza, la perdita di capacità dipende dal tempo di permanenza ad alte tensioni piuttosto che dall'effettivo numero dei cicli. Nel nostro caso, le celle sono hanno trascorso un lungo periodo di tempo a tensioni superiori a 4,5 V. Infatti una delle celle ha ciclata ad una velocità costante pari a 3C per oltre 110 giorni, mentre la cella che ha ciclato a tasso variabile ha lavorato per più di 250 giorni, e sta ancora lavorando.

Infine occorre inoltre considerare che, tra altri leganti, EVA ha un costo inferiore. In funzione della purezza, del produttore e del grado di purezza, EVA costa almeno la metà della CMC e meno di un decimo rispetto al PVdF (dati ottenuti dai produttori). Nonostante il legante rappresenta una piccola frazione del peso dell'elettrodo, l'uso di un materiale meno costoso può portare ad una riduzione dei costi di produzione.

3 Conclusioni

In questo lavoro è stato dimostrato che il copolimero EVA possiede una elevata stabilità elettrochimica, tale da consentire il suo uso accoppiato con elettrodi ad alta tensione di lavoro. Questo tipo di elettrodo è stato preparato utilizzando $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come materiale elettrodico attivo. La misura della densità teorica e di quella apparente ha permesso di calcolare la porosità dell'elettrodo che è risultata pari a 58%. Questo valore è superiore rispetto ad altri elettrodi commerciali e deve essere ottimizzata per garantire un'adeguata penetrazione del elettrolita nell' elettrodo senza penalizzare la densità di energia gravimetrica e volumetrica della batteria risultante. Le proprietà elettrochimiche dell'elettrodo sono state trovate molto promettente per la realizzazione di alta le batterie ad alta potenza ed alta energia e con una vita ciclica elevata: a bassa velocità di scarica (C/10) l'elettrodo fornisce circa 128 mAh g^{-1} . Aumentando la velocità di scarica la risposta dell'elettrodo è impressionante in quanto gran parte della capacità è ritenuta: infatti almeno il 94% della capacità è ancora disponibile quando l'elettrodo viene scaricata ad un rate di 5C. A questa velocità di scarica l'elettrodo era in grado dare di più di 500 Wh kg^{-1} con una potenza di circa 3000 W kg^{-1} (dati riferiti ai pesi del materiale attivo nell'elettrodo). Questo risultato può essere correlato alla bassa resistenza dell'elettrodo dovuta ad una migliore adesione del materiale attivo con le particelle di carbon black e di queste ultime con il collettore di corrente, un fenomeno che porta ad un miglioramento delle prestazioni, anche ad alta velocità di scarica. L'elettrodo ha mostrato una elevata reversibilità e buona ritenzione di capacità con il progredire delle ciclazioni. E' stato in grado di fornire l'85% della capacità iniziale dopo 1600 cicli di scarica, con un valore dell'efficienza Coulombica pari al 99,5%. Anche la ritenzione di capacità a varie velocità di scarica è stata molto buona. Nessuna perdita di capacità è stata osservata quando l'elettrodo viene scaricata per 500 cicli a diverse correnti di scarica. La buona riciclabilità è stata messa in relazione alla elevata flessibilità offerta dal legante che permette di tollerare un maggior movimento del materiale attivo prima che si verifichi il distacco dal carbon black usato come filler conduttivo o di quest'ultimo dal collettore di corrente. Infine, poiché EVA è un materiale non costoso il suo utilizzo come legante per la produzione di elettrodi può contribuire a ridurre i costi di produzione della batteria.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. Gören, C.M. Costa, M.M. Silva, S. Lanceros-Méndez, State of the art and open questions on cathode preparation based on carbon coated lithium iron phosphate, *Composites Part B: Engineering* 83 (2015) 333–345.
2. B. Lestriez, Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries, *C. R. Chimie*, 137 (2010) 1341–1350.
3. D. Mazouzi, Z. Karkar, C. R. Hernandez, P. J. Manero, D. Guyomard, L. Roue, B. Lestriez, Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes, *J. Power Sources* 280 (2015) 533-549.
4. S.-L. Chou, Y. Pan, J.-Z. Wang, H.-K. Liu and S.-X. Dou, Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 20347-20359.

5. T. Yim, S.J. Choi, Y.N. Jo, T.-H. Kim, K.J. Kim, G. Jeong, Y.-J. Kim, Effect of binder properties on electrochemical performance for silicon-graphite anode: Method and application of binder screening, *Electrochim. Acta* 136 (2014) 112–120.
6. S. Kang, H. Xie, W. Zhai, Z.-F. Ma, R. Wang, W. Zhang, Enhancing Performance of a Lithium Ion Battery by Optimizing the Surface Properties of the Current Collector, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 2324–2335.
7. B.P.N. Nguyen, N. Mariage, R. Fredon, E.M. Kelder, B. Lestriez, Manufacturing of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Positive Composite Electrodes with Industry-Relevant Surface Capacities for Lithium Ion-Cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1451–A1459.
8. W.-Y. Chou, Y.-C. Jin, J.-G. Duh, C.-Z. Lu, S.-C. Liao, A facile approach to derive binder protective film on high voltage spinel cathode materials against high temperature degradation, *Appl. Surf. Sci.* 2015, 355, 1272–1278.
9. J. Li, R.B. Lewis, J.R. Dahn, Sodium carboxymethyl cellulose - A potential binder for Si negative electrodes for Li-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A17-A20.
10. B.-R. Lee, E.-S. Oh, Effect of Molecular Weight and Degree of Substitution of a Sodium-Carboxymethyl Cellulose Binder on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anodic Performance, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 4404–4409.
11. H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, P. Novak, Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 161 (2006) 617–622.
12. M. Kaneko, M. Nakayama, M. Wakihara, Lithium-ion conduction in elastomeric binder in Li-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 11(2007) 1071–1076.
13. L. Chen, X. Xie, J. Xie, K. Wang, J. Yang, Binder effect on cycling performance of silicon/carbon composite anodes for lithium ion batteries, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 1099–1104.
14. J. Lee, Y. Chu, X. Peng, F. Wang, C. Yang, C. Li, A novel and efficient water-based composite binder for LiCoO_2 cathodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 173 (2007) 985–989.
15. P.P. Prosini, M. Carewska, C. Cento, A. Masci, Poly vinyl acetate used as a binder for the fabrication of a LiFePO_4 -based composite cathode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 150 (2014) 129–135.
16. P.P. Prosini, M. Carewska, A. Masci, A high voltage cathode prepared by using polyvinyl acetate as a binder, *Solid State Ionics* 274 (2015) 88–93.
17. F.P. Evans, Ethylene–vinyl acetate copolymers for packaging applications, *Br. Polym. J.* 2 (1970) 187–192.
18. X. Huang, X. Ma, J. Gao, B. Tan, K. Yang, G. Wang, Z. Deng, Preparation, characterization, conductivity studies of novel solid polymer electrolytes based on blend of poly (AN-co-VEC) and EVA, *Solid State Ionics*, 215 (2012) 7–15.
19. W. Ji, B. Jiang, F. Ai, H. Yang, X. Ai, Temperature-responsive microspheres-coated separator for thermal shutdown protection of lithium ion batteries. *RSC Adv.* 5 (2015) 172–176.
20. http://www.vinavil.com/public/1/SchedeTecnico/VINAVIL_E06_PA_EN.pdf

21. G.B. Appetecchi, M. Carewska, F. Alessandrini, P.P. Prosini, and S. Passerini, Characterization of PEO-based composite cathodes - I. Morphological, thermal, mechanical, and electrical properties, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 451–459.
22. M.B. Maurin, L.W. Dittert, A.A. Hussain, Thermogravimetric analysis of ethylene-vinyl acetate copolymers with Fourier transform infrared analysis of the pyrolysis products, *Thermochim. Acta* 186 (1991) 97–102.
23. M.L. Marín, A. Jménez, J. López, J. Vilaplana, Thermal Degradation of Ethylene (Vinyl Acetate). Kinetic analysis of thermogravimetric data, *J. Thermal Anal.*, Vol. 47 (1996) 247–258.
24. S. Sylla, J.-Y. Sanchez, M. Armand, Electrochemical study of linear and cross linked POE-based polymer electrolytes, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1699–1701.
25. Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 205–213.
26. P.P. Prosini, Modelling the voltage profile for LiFePO_4 , *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1925–A1929.
27. C. Fongy, A.C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, Ionic vs Electronic Power Limitations and Analysis of the Fraction of Wired Grains in LiFePO_4 Composite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A885–A891.
28. Y. Chen, H. Zou, M. Liang, Thermal, Rheological, Morphological and Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (HDPE/EVA) Blends, *Polym. Sci. Ser. A* 56 (2014) 465–471.
29. Z. H. Liu, Ph. Maréchal, R. Jérôme, Blends of poly(vinylidene fluoride) with polyamide 6: interfacial adhesion, morphology and mechanical properties, *Polymer* 39 (1998) 1779–1785.
30. M. Raisi-Nafchi, G. Kavooosi, S.M. Nasiri, Physico-mechanical and antioxidant properties of carboxymethylcellulose and alginate dispersions and essential oil based films for use as food packaging materials, *Academia J. Food Research* 4 (2016) 1–10.
31. L. Wang, D. Chen, J. Wang, G. Liu, W. Wu, G. Liang. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material with improved electrochemical performances through a modified solid-state method, *Powder Technol.* 292 (2016) 203–209.
32. Y.-J. Gua, Y. Li, Y. Fu, Q.-F. Zang, H.-Q. Liu, J.-X. Ding, Y.-M. Wang, H.-F. Wang, J. Ni, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized through ammonia-mediated carbonate precipitation *Electrochim. Acta* 176 (2015) 1029 - 1035.