



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione della quantità di elettrolita in batterie litio-ione

A. Aurora, P. Prosini, A. Masci, L. della Seta, M. Di Carli

OTTIMIZZAZIONE DELLA QUANTITÀ DI ELETTROLITA IN BATTERIE LITIO-IONE
A. Aurora, P. Prosinì, A. Masci, L. della Seta, M. Di Carli

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: *WP1 - Accumulo elettrochimico*

Linea di attività: *Realizzazione di celle complete su linea pilota 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
1.1 BREVE DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI PRODUZIONE	6
1.2 OTTIMIZZAZIONE DELL'ANODO	9
1.2.1 <i>Effetto del tipo di legante nel comportamento elettrochimico dell'anodo di grafite</i>	9
1.2.2 <i>Effetto della quantità di carbone nel comportamento elettrochimico dell'anodo di grafite</i>	13
<i>Anodo di Grafite - C 1%</i>	13
<i>Anodo di Grafite - C 2%</i>	14
<i>Anodo di Grafite - C 5%</i>	15
1.3 CONCLUSIONI	16
1.4 OTTIMIZZAZIONE DEL CATODO	18
1.5 TEST ELETTROCHIMICI SU COIN CELL COMPLETE.....	22
1.5.1 <i>FC001: CRILAT - Disperbyk 2015</i>	22
1.5.2 <i>FC002: CMC - Disperbyk 2015</i>	23
1.5.3 <i>FC003: CMC-Triton X-100</i>	24
1.5.4 <i>Analisi delle misure di impedenza su FC003</i>	26
1.5.5 <i>Conclusioni</i>	28
1.6 POUCH CELL COMPLETE	28
2 CONCLUSIONI	30
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	31
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.

Sommario

L'attività del secondo anno, in continuità con l'anno precedente, è stata incentrata sullo studio delle condizioni ottimali per realizzare una cella completa di tipo LiFePO_4 - Grafite sia in formato coin cell sia utilizzando la linea pilota semi-automatica che porta alla realizzazione di pouch cell con elettrodi di area di 26 cm^2 . L'aspetto innovativo del lavoro è che gli inchiostri anodici e catodici sono stati realizzati con sospensioni in mezzo acquoso.

Per quanto riguarda l'ottimizzazione dell'anodo, sono stati testati diversi collanti solubili in mezzo acquoso e diverse percentuali in peso di carbone per arrivare a definire un nastro anodico ottimizzato. In particolare, è stato provato un nuovo binder a base acrilica (CRILAT – Vinavil) ma i risultati sono stati abbastanza deludenti nel confronto con il sale sodico della carbossi metil cellulosa (CMC). I nastri sono stati caratterizzati dal punto di vista elettrochimico anche esplorando diverse velocità di carica e scarica con lo scopo di verificare se la riduzione di carbone nella formulazione riducesse la conducibilità elettrica e trovare il rapporto in peso ottimale grafite:carbone. L'indagine con il microscopio elettronico ha evidenziato delle differenze morfologiche associabili alla diversa natura dei due binder usati per il test.

Anche le caratteristiche del nastro catodico sono state ulteriormente migliorate riuscendo ad aumentare il carico di materiale attivo e ottenendo questo risultato con una soddisfacente riproducibilità.

Gli elettrodi ricavati dalle diverse formulazioni preparate, sono stati poi montati in coin cell complete e testati, mostrando un comportamento elettrochimico stabile e molto interessante. Le celle hanno lavorato al 75% della capacità di carica teorica a C/10 e attorno al 70% a C/5.

Sono stati fatti, infine, i primi tentativi di realizzare delle pouch cell. I risultati hanno evidenziato alcune criticità come una forte resistenza interna al trasferimento di carica che saranno oggetto di studio nel corso del terzo anno di attività dell'Accordo di Programma.

Introduzione

La maggior parte dei sistemi di accumulo attualmente utilizzati nel mondo si basano sull'utilizzo di un gruppo variegato di tecnologie riconducibili alle batterie al litio-ione (LIB), il cui il filo conduttore è l'utilizzo degli ioni di litio in un processo di intercalazione. Esse posseggono caratteristiche tecnologiche molto interessanti per le applicazioni energetiche, tra cui la modularità, l'elevata densità energetica e l'alta efficienza di carica e scarica, che può superare il 90% a livello di singolo modulo. La loro ampia e crescente diffusione e applicazione in moltissimi ambiti, come nell'elettronica di consumo o nei veicoli elettrici, contribuisce ad aumentare la domanda di LIB ed è stato previsto che il mercato globale di LIB si espanderà a un tasso di crescita tale per cui raggiungerà i 92,2 miliardi di dollari entro il 2024. Data l'ampia fetta di mercato che copre, è d'obbligo occuparsi dei problemi ambientali che possono derivare dalla produzione e lo smaltimento delle batterie al litio. Gli elettrodi LIB convenzionali, in particolare i catodi, sono prodotti mediante un metodo di trattamento dell'impasto in cui come solvente viene utilizzato N-metil-2-pirrolidone (NMP) [1] ed è stato stimato che per depositare gli strati catodici per un impianto di produzione di batterie che produce 100.000 pacchi all'anno di 60 kW, 10 kWh di batterie per veicoli ibridi plug-in (PHEV) sono necessari 4,1 milioni di kg all'anno di NMP [2]. L'NMP ha il non trascurabile svantaggio di essere costoso e tossico ed è stato aggiunto all'elenco delle sostanze soggette a restrizioni dalla Commissione Europea nel 2018. Inoltre, valutando l'intero processo di produzione di nastri catodici, Wood *et al* [3] ha calcolato che il 47% dell'energia totale di processo nella produzione di LIB viene consumata nel processo di essiccazione degli elettrodi per l'evaporazione e il recupero del solvente NMP. Pertanto, è necessario sviluppare nuovi processi di produzione di elettrodi che prevedano la sostituzione (o la sua riduzione) dell'NMP per contenere i costi di elaborazione e il consumo di energia [4]. Un'idea più ecologica ed economica che sta prendendo piede negli ultimi anni è quella di usare solventi alternativi, l'acqua in particolare, per la produzione degli elettrodi. Diversi studi si possono trovare a tal proposito in letteratura [5] che cercano di superare gli inconvenienti più gravi che rallentano l'applicabilità dell'acqua come solvente e che si riscontrano in particolare nel nastro catodico. Le difficoltà maggiori riguardano principalmente il trattamento della sospensione acquosa, il controllo delle sue proprietà reologiche, la formazione degli agglomerati di polveri di materiale attivo e additivi conduttivi a base di carbonio, i fenomeni di cracking una volta realizzato il *coating* [6].

Il nostro lavoro si inserisce proprio in quest'ambito, nel tentativo quindi di produrre, attraverso una linea di produzione di tipo pilota, delle celle complete LiFePO_4 - grafite usando l'acqua come solvente nella produzione degli elettrodi sia anodici che catodici.

La scelta di usare LiFePO_4 nasce dal fatto che è uno dei materiali catodici più comunemente usati nelle batterie agli ioni di litio avanzate perché ha il vantaggio di essere sicuro, di bassa tossicità e costo moderato. Inoltre, le batterie agli ioni di litio basate su LiFePO_4 hanno un profilo di tensione piatto, una ottima ciclabilità e stabilità. Il materiale è stato molto studiato anche nel nostro gruppo di lavoro, non solo dal punto di vista del comportamento elettrochimico ma anche nell'ottica di ottimizzare un processo di sintesi del materiale in scala di qualche chilogrammo [7].

In diversi studi dedicati alla stabilità a lungo termine di LiFePO_4 in solvente acquoso, è stato chiaramente dimostrato che l'esposizione all'aria e all'umidità del LiFePO_4 induce fenomeni di delitiazione e la formazione di diversi composti contenenti specie di ferro (III), carbonato di litio e altre sostanze [8] che sono poco desiderabili perché generano prodotti corrosivi e resistivi e modificano i profili di tensione di carica-scarica, riducendo le scorte di litio nella cella.

Nonostante questo potenziale problema, non vi è dubbio sulla buona compatibilità dei catodi di LiFePO_4 e mezzi acquosi [9] anche se il grosso svantaggio è che è un sistema che, al momento, non ha mostrato cicli di vita molto lunghi.

In prosecuzione del lavoro dell'anno precedente, in questo secondo anno di attività, si è proceduto all'ulteriore ottimizzazione dei nastri elettrodici: sono stati realizzati quindi diverse tipologie di anodi di grafite e catodi di LiFePO_4 preparati con solvente acquoso al fine di sviluppare LIB ad alta energia e durevoli. Sono stati provati nuovi binder e nuovi disperdenti per riuscire a conferire maggiore flessibilità, maggior carico di materiale attivo e cercare di definire un protocollo riproducibile di produzione di elettrodi sia anodici che catodici. I nastri elettrodici sono stati usati per la realizzazione di celle complete sulle quali sono stati fatti studi elettrochimici approfonditi per valutarne il comportamento di carica e scarica e la loro stabilità. Le prove

sono state eseguite sia montando celle di tipo a bottone ma anche celle di dimensioni maggiori, di un'area di circa 26 cm².

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Breve descrizione del processo di produzione

Materiali

- **LiFePO₄** [CAS N°. 15365-14-7]: *LiFePO₄ commerciale* acquistato dalla ditta Linyi-Gelon. Si presenta come polvere nera con una densità apparente di 1.1±0.2 g cm⁻³. La taglia media delle particelle è di 3-5 micron. I valori di D90, D50 e D10 sono rispettivamente 10±3, 1.7±0.5 e 0.5±0.2µm. Il contenuto di umidità (calcolato come perdita di peso al riscaldamento) è inferiore allo 0.2% in peso.
- **CRILAT 7829 [Vinavil SpA]**: è una dispersione acrilica con caratteristiche autoreticolanti a temperatura ambiente. Si tratta di un'emulsione in solvente acquoso con un contenuto solido pari al 44%. La densità a 23°C è 1,06g ml⁻¹ e ha pH uguale a 8. La termogravimetria del residuo solido (ottenuto dopo essiccamento all'aria) mostra che il composto ha una stabilità termica fino a oltre 200°C.
- **Disperbyk 2015 [BYK-ChemieGmbH]**: è un agente disperdente e bagnante per coating a base acquosa e inchiostri di stampa. Si tratta di un copolimero con gruppi modificati di stirene e acido maleico. Ha una densità di 1,06 g ml⁻¹ e la parte non volatile costituisce il 40%.
- **Carbon black** [CAS N°. 1333-86-4] In questa attività è stato usato il Carbon Black SuperP™ [TIMCAL], costituito da singole particelle sferiche delle dimensioni attorno a 20-30 nm.
- **GRAFITE [Linyi-Gelon]** [CAS N°. 7782-42-5]: Dalla valutazione della Particle Size Distribution fornita dal produttore, risulta che il 90% delle particelle ha un diametro inferiore a 28÷32 µm e il 10% inferiore al 10÷13 µm. La polvere ha una densità apparente di 1,10÷1,20 g/cm³ e una densità di bulk di 1,60÷1,65 g/cm³. L'area superficiale specifica è 2,5÷3,5 m²/g. La quantità di impurezze come Fe, Cr, Zn e Ni è inferiore a 5 ppm per il primo e minore di 2 ppm per i restanti metalli. La capacità è testata attorno a 360÷370 mAhg⁻¹ e con una *cycle life* di 500 cicli con efficienza superiore all'88%.
- **Triton X-100**: Il Triton X-100 è un tensioattivo non ionico che ha un gruppo idrofilo di ossido di polietilene (in media ha 9,5 unità di ossido di etilene) e un gruppo lipofilo o idrofobico. Il gruppo idrocarbonico è del tipo 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil; è uno dei prodotti presenti nella gamma di detergenti "Pluronic" commercializzati dalla BASF. A temperatura ambiente è molto viscoso ed è quindi utilizzabile più facilmente dopo essere stato leggermente riscaldato.
- **CMC**: La carbossi metil cellulosa è un polimero lineare derivato dalla cellulosa, ottenuta grazie all'inserimento di gruppi carbossimetilici nella cellulosa naturale. Il materiale ha proprietà di adesione, ispessimento, emulsionante, sospensione e altre proprietà, infatti è ampiamente utilizzata negli alimenti, nei prodotti chimici quotidiani, nell'edilizia e in altri campi. La CMC ha l'aspetto di polvere fibrosa o granulare, di colore dal bianco crema al bianco; solubile in acqua sia fredda che calda. È stabile in un intervallo di pH da 5 a 10. Ha proprietà stabilizzanti e di colloide protettore.

Realizzazione degli elettrodi

La miscelazione delle componenti avviene in un primo step con diversi passaggi al setaccio dei singoli componenti e poi della miscela solida, partendo da dimensione della maglia di 700 µm, fino al setaccio con maglia più fine della dimensione di 250 µm. La miscela viene poi ulteriormente mischiata per circa 2 ore in un gira-giare con delle sferette di vetro del diametro di pochi millimetri e che vengo mischiate alla miscela nella quantità in peso pari al 10% del peso complessivo della miscela.

Con procedimenti e materiali diversi per l'anodo e per il catodo, si prepara l'inchiostro (o *slurry*) mischiando la miscela contenente il materiale attivo con una serie di additivi chimici in mezzo acquoso.

La sospensione viene poi depositata su collettore di corrente, costituito da un foglio sottile di materiale conduttivo, attraverso la tecnica del *doctor blade*. Per l'anodo si usa il foglio di rame, per il catodo il supporto generalmente è di alluminio, entrambi si spessore di 10 μm . La racla viene fatta scorrere lungo il foglio a velocità e distanza dal foglio costanti. Quando la lama si muove, la sospensione, posta lungo la direzione di movimento della lama, si diffonde sul substrato per formare uno strato sottile. I nastri catodici sono stati realizzati fissando l'altezza del blade a 330 μm . Tale distanza è stata valutata a livello sperimentale come l'altezza massima che consente di avere un nastro essiccato senza o con un numero molto contenuto di crepe. Gli anodi sono stati realizzati con la racla ad altezza che varia da 70 a 100 μm a seconda del carico di materiale attivo necessario per ottenere il giusto bilanciamento con il catodo nella realizzazione della cella completa.

Il nastro viene lasciato asciugare inizialmente all'aria a temperatura ambiente e poi in camera secca a 20°C per almeno 12 ore. Dopo essersi asciugati, i nastri elettrodici vengono compressi tramite una calandra ad una altezza che è il 10% inferiore a quella dell'elettrodo seccato.

L'altezza dei nastri catodici dopo l'essiccazione viene misurata con un misuratore elettronico di spessore (Defelsko 6000).

Montaggio delle celle e semi celle a bottone

Dal nastro catodico essiccato vengono ritagliati con la fustella i dischi dal diametro di 12 mm e pesati. Al peso dell'elettrodo tagliato, viene sottratto il peso del supporto di alluminio. In questo modo si determina il peso del coating. Nota la percentuale di materiale attivo, si ricava la quantità in milligrammi del materiale attivo presente sull'elettrodo. Il catodo così tagliato viene inserito in una cella a bottone del tipo 2032. Nella figura 1 è riportato lo schema in cui sono visibili le parti che costituiscono una cella completa. In una prima fase di studio, gli elettrodi vengono testati vs litio (semi cella) e quindi, rispetto al disegno, l'anodo di grafite è sostituito con un foglio di litio, dal diametro di 14 mm.

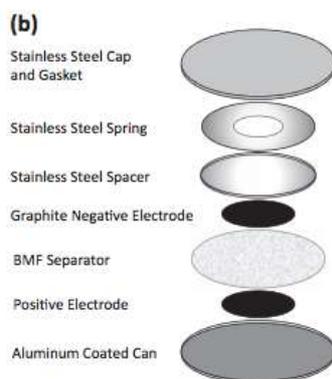


Figura 1: schema di montaggio di una cella completa a bottone tipo 2032 [10].

La misura degli elettrodi può essere soggetta a variazione nel caso del montaggio delle celle complete, per soddisfare esigenze di bilanciamento tra anodo e catodo. Nel qual caso, le dimensioni corrette saranno riportate nel testo.

Montaggio delle pouch cell

Per la realizzazione della batteria è stata utilizzata una configurazione monopolare con elettrodi dalle dimensioni di circa 26 cm². Per il montaggio si parte da un foglio di poliaccoppiato della dimensione di 10 cm x 20 cm che viene piegato in due per ottenere un quadrato 10 cm x 10 cm. All'interno della piegatura vengono alloggiati gli elettrodi e il separatore. Sull'estremità corta del rettangolo di poliaccoppiato viene posizionato lo scotch biadesivo. L'anodo viene inserito in modo tale che la saldatura risulti fuori dal nastro ma che il porta corrente sia ben incollato al nastro adesivo. Si procede poi con il posizionamento del separatore e con la sua imbibizione.

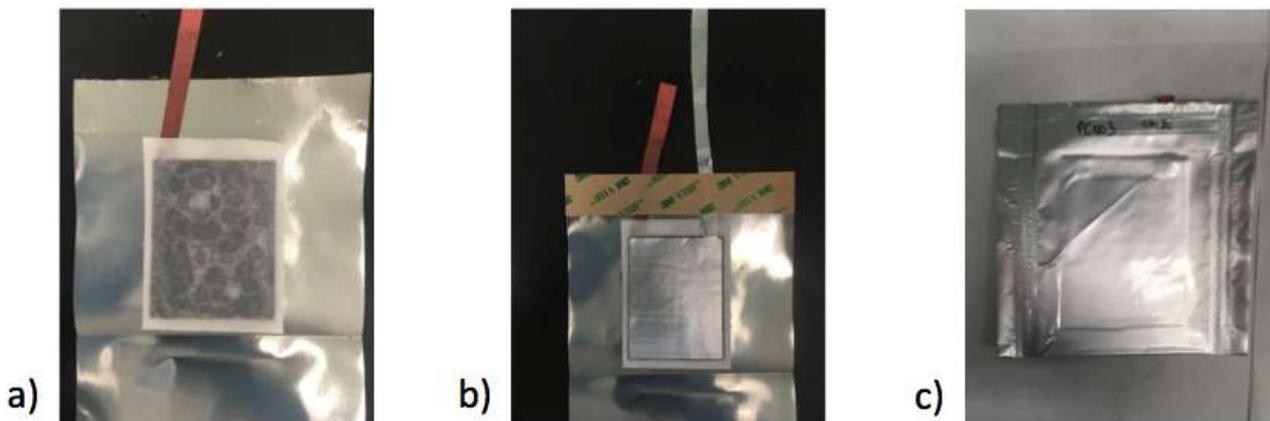


Figura 2: alcune fasi del processo di realizzazione di una pouch cell: a) ancoraggio dell’anodo sul nastro biadesivo; b) collocazione del separatore e dell’anodo sul catodo e adesione del secondo strato di nastro biadesivo; c) prodotto finale dopo la saldatura su tre lati e tiraggio del vuoto.

Il catodo viene posizionato sopra il separatore, con il coating rivolto verso l’anodo. Anche in questo caso il portacorrente viene fatto ben aderire al nastro biadesivo. Un ulteriore pezzo di nastro biadesivo viene posizionato sopra i due portacorrente per fissarli e per consentire l’incollatura dell’altro lato del poliaccoppiato. Il passaggio successivo prevede la saldatura a caldo dei lati aperti e del lato in cui è posizionato il nastro biadesivo. Si procede con il vuoto in concomitanza dell’ultima saldatura.

L’elettrolita può essere inserito all’inizio, come descritto sopra, oppure spesso si procede inserendolo nella cella poco prima di saldare l’ultimo lato della pouch cell. Una piccola goccia di elettrolita (da sottrarre al quantitativo totale di elettrolita previsto) può essere aggiunta inizialmente tra le due facce degli elettrodi per aiutare la aderenza delle componenti durante le fasi di manipolazione e montaggio.

Nella seconda parte dell’anno sono stati acquistati ed utilizzati dei “tab” specifici, in Al per il catodo e in Ni per l’anodo, che agevolano l’operazione di saldatura e garantiscono una migliore tenuta del vuoto perché sono forniti di una guaina di polietilene (rettangolino nero) che sostituisce in tutto e per tutto il nastro biadesivo.



Figura 3: saldatura con i tab provvisti di guaina di PE per il confezionamento delle pouch cell

Caratterizzazione delle celle

Le proprietà elettrochimiche degli elettrodi sono state valutate su scala di laboratorio tramite ciclazione galvanostatica in celle con elettrolita liquido LP30 per verificarne le potenzialità in termini di capacità e ciclabilità. Le misure sono state condotte mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000.

La morfologia e le informazioni composizionali qualitative sono state ottenute utilizzando un Microscopio a Scansione Elettronica (SEM) completo di microanalisi (EDS) di nuova acquisizione all’interno del laboratorio (Tescan Vega 3 – EDAX).

Il test standard di caratterizzazione consiste in cicli di carica e scarica alla corrente C/10. I limiti di sicurezza sono 4,0 V in carica e 2,5 V in scarica nel caso delle semi-celle e 3,55 e 2,0 nel caso delle celle complete. Variazioni sulle condizioni di carica e di scarica sono specificate nel testo.

1.2 Ottimizzazione dell'anodo

In prosecuzione dell'attività precedente, la prima parte dell'anno è stata dedicata alla ricerca della formulazione ottimale per la realizzazione dell'anodo di grafite in solvente acquoso.

La composizione di base dell'inchiostro è costituita da grafite come materiale attivo e carbone SuperP che serve per aumentare la conducibilità elettrica della grafite che è limitata dalla sua natura anisotropa. Alla miscela viene aggiunto poi il "collante", che ha lo scopo di fissare il materiale attivo al connettore di corrente e di mantenere l'integrità strutturale del *coating*. Nei paragrafi successivi verranno riportati i risultati ottenuti sia usando due tipi di collanti (CRILAT 7829 e CMC) sia variando la quantità di carbone.

Un piccolo test è stato fatto anche usando un disperdente, il Triton X-100 con lo scopo di ridurre al minimo gli agglomerati facilitando la miscelazione intima degli ingredienti, ma anche di aumentare la bagnabilità al solvente delle componenti.

1.2.1 Effetto del tipo di legante nel comportamento elettrochimico dell'anodo di grafite

I due leganti hanno caratteristiche e destinazioni d'uso molto diverse tra loro.

Il CRILAT 7829 (CRILAT nel resto del testo) è un agente disperdente e bagnante per coating a base acquosa e inchiostri di stampa. Si tratta di un copolimero con gruppi pigmento affini che è pensato per usi industriali. Ha una densità di $1,06 \text{ g ml}^{-1}$ e la parte non volatile costituisce il 40% del peso totale. Particolarmente indicato per dispersioni che contengono alte concentrazioni di pigmento, è usato nell'industria per stabilizzare una moltitudine di pigmenti organici soprattutto trasparenti e opachi tra cui anche il nerofumo. Questo additivo dall'alto peso molecolare migliora la stabilità di stoccaggio mediante stabilizzazione sterica e conferisce ai materiali una lieve componente idrofobica.

La Na-CMC (CMC nel resto del testo), al contrario, è un legante molto studiato in letteratura nell'ambito delle batterie al litio in ambiente acquoso ed è nota per fornire un'eccellente capacità di ciclaggio e stabilità meccanica agli elettrodi quando sopportano l'espansione del volume durante il ciclo di carica-scarica. CMC è un derivato polimerico lineare della cellulosa naturale, i gruppi carbossi-metil ($-\text{COO}-$) e idrossile ($-\text{OH}$) sono idrosolubili e contribuiscono allo scambio ionico di litio nell'elettrolita. Il sale è già utilizzato come legante per elettrodi in applicazioni avanzate per batterie, in particolare con anodi di grafite. L'idrosolubilità di CMC consente una lavorazione meno tossica e costosa rispetto ai leganti non solubili in acqua, come il tradizionale polivinilidene fluoruro (PVDF), che richiede n-metilpirrolidone (NMP) tossico per la lavorazione.

Nella produzione dell'inchiostro, il binder viene disciolto in una piccola aliquota di acqua con l'utilizzo di una ancoretta magnetica e successivamente viene aggiunta la miscela grafite-carbone, i cui dettagli sulla preparazione verranno descritti nel paragrafo 2.2.2. Invece di partire dall'aliquota di acqua, nel caso della CMC, è stato riscontrato che si ottengono i migliori risultati creando un gel acquoso preparato usando il 5% o il 10% in peso di CMC e usando quest'ultimo come base alla quale aggiungere la miscela grafite-carbone.

Per rendere utile il confronto CRILAT – CMC, nella formulazione si è mantenuta la stessa quantità di binder complessiva cambiando solo la composizione del quantitativo totale. Sono state realizzate stese con i) 100% CRILAT; ii) 50% CRILAT:50%CRILAT; iii) 100%CRILAT. In queste stese il legante rappresenta il 2.6% in peso del totale mentre il carbone, usato per aumentare la conducibilità elettrica, l'1.9%. La percentuale della grafite risulta essere pari al 95.5%.

Nella figura 4 è riportata la capacità specifica di carica in funzione dei cicli del campione realizzato con CRILAT come unico collante. Dopo i primi 7 cicli con capacità attorno ai 150 mAhg^{-1} , l'elettrodo inizia a funzionare a capacità maggiore raggiungendo i 250 mAhg^{-1} ma l'andamento è decrescente e arriva a 75 mAhg^{-1} in poco più di 30 cicli. Il sistema, quindi, presenta una resistenza iniziale all'intercalazione del litio che scompare dopo i primi cicli ma che evolve immediatamente in una degradazione dell'elettrodo piuttosto veloce per poi rompersi al 43° ciclo.

Osservando nel dettaglio il profilo di potenziale dei primi cicli di carica (figura 5), si osserva che l'aumento repentino della capacità specifica tra il settimo e ottavo ciclo è associato all'attivazione di un processo di scarica prima non presente: i profili sono assolutamente sovrapponibili se non appunto per questo processo addizionale che si manifesta dall'ottavo ciclo in poi e che è responsabile di questo aumento repentino della capacità.

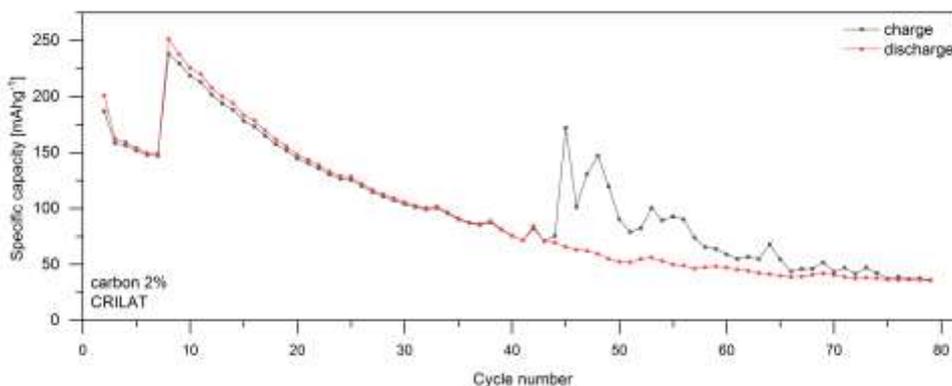


Figura 4: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (Crate:C/10) del campione CRILAT.

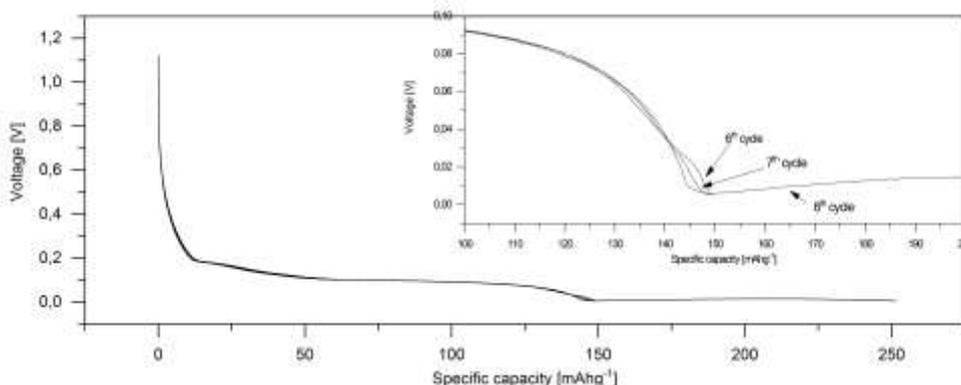


Figura 5: Profilo di potenziale dei cicli 6, 7 e 8 – Nell'inserto, un particolare del profilo di potenziale dei cicli.

Rispetto a quelli realizzati con CMC, gli elettrodi con CRILAT appaiono molto ben adesi e resistenti a flessioni del collettore, tuttavia, la risposta elettrochimica è piuttosto insoddisfacente. È evidente che la caratteristica del CRILAT di rendere impermeabili le superfici che subiscono il trattamento con questa sostanza ha un effetto negativo sulla funzionalità degli elettrodi e si osserva anche nel procedimento di stesura dell'inchiostro sul collettore. Accade, infatti, che quando si stende l'inchiostro sul collettore di corrente rappresentato dal foglio di rame, ai bordi della stesa la componente acquosa impregna il collettore e si separa dalla fase solida (figura 6). Nel caso della CMC ciò non accade.

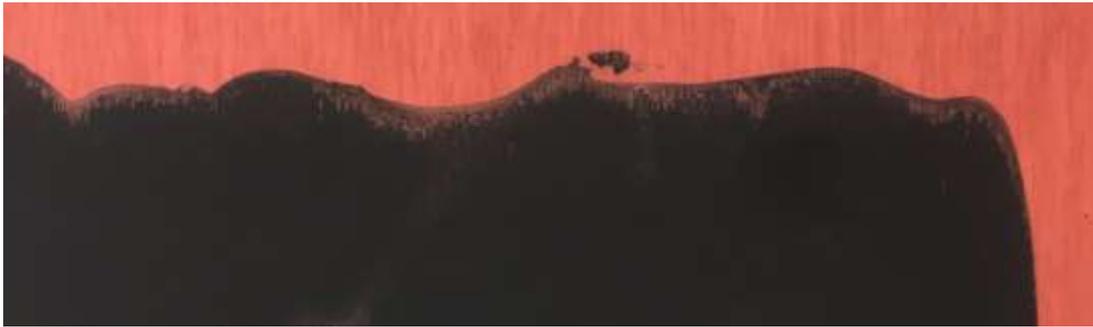


Figura 6: bordo di nastro anodico realizzato usando come collante il CRILAT

L'elettrodo con la miscela di collante 50%CMC e 50% CRILAT (figura 7) mostra un andamento analogo al campione con CRILAT con una fase iniziale a capacità specifica molto bassa (quasi nulla in questo caso) seguita da un aumento repentino della capacità fino a raggiungere 300 mAhg⁻¹. Dopo un plateau in cui rimane costante, la capacità specifica inizia a scendere per arrivare a 180 mAhg⁻¹ al 150°C. La CMC, quindi, aumenta la ritenzione della capacità di carica e ci consegna un andamento lievemente più stabile ed impedisce la degradazione totale. È tuttavia presente una instabilità nella capacità in fase di carica.

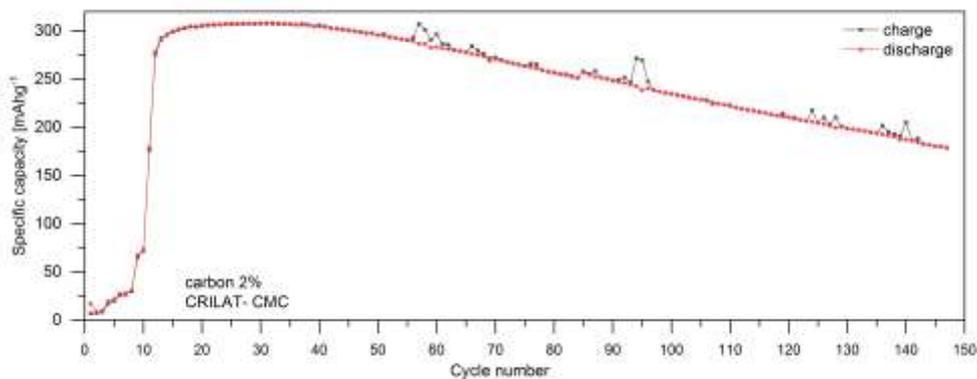


Figura 7: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (C-rate: C/10) del campione CMC CRILAT.

Il campione con sola CMC come binder risulta essere indiscutibilmente il migliore; come mostrato in figura 8, infatti, già dal terzo ciclo raggiunge la capacità specifica media di 315 mAhg⁻¹ e la mantiene fino al 50° ciclo.

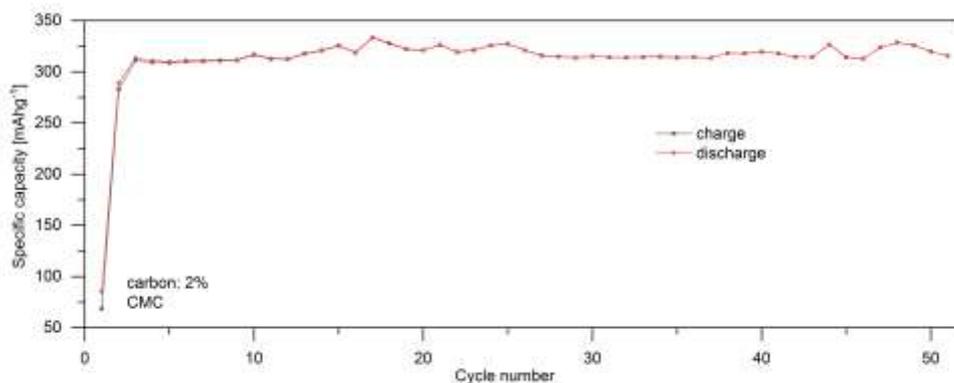


Figura 8: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (C-rate: C/10) del campione CMC.

Confrontandolo con il campione CMC-CRILAT, si può dire che il CRILAT, sebbene conferisca buona plasticità e aderenza al substrato, non riesce ad assolvere la funzione di mantenimento della struttura dell'elettrodo non proteggendolo dal degradamento. Per questo motivo il resto della attività è proseguito usando CMC. Tutti i campioni presentano comunque una capacità irreversibile molto bassa come sintetizzato in tabella 1.

Tabella 1: capacità irreversibile esibita al primo ciclo da elettrodi preparati con differenti leganti.

Binder	Capacità irreversibile
CRILAT	14,1 mAhg ⁻¹
CMC-CRILAT	10,0 mAhg ⁻¹
CMC	16,7 mAhg ⁻¹

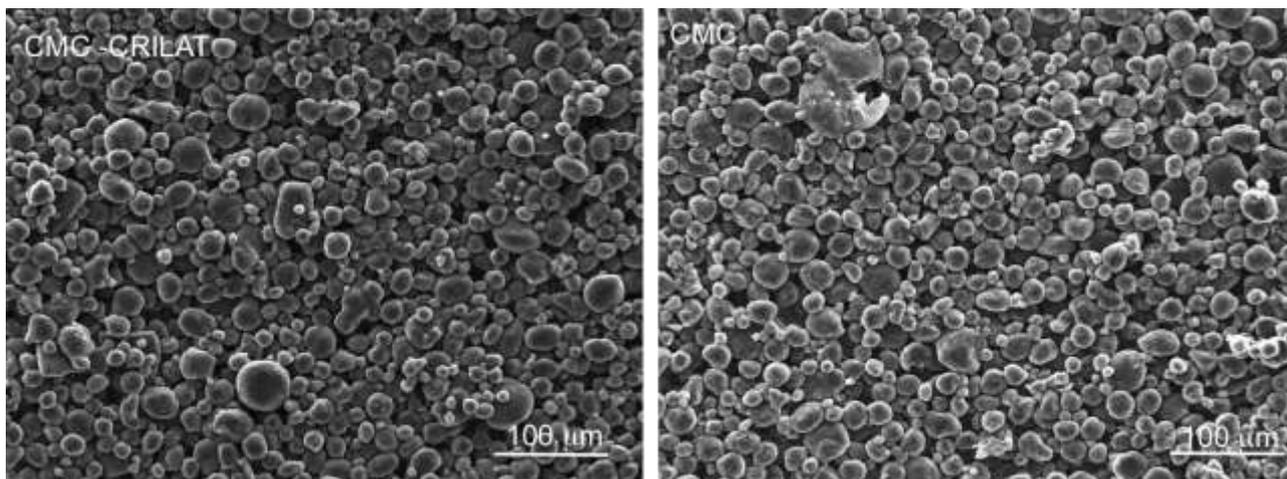


Figura 9: immagini a basso ingrandimento realizzate con elettroni secondari sulla superficie dell'anodo realizzato con CMC-CRILAT e sola CMC

Le immagini SEM dei campioni ottenuti con CMC e CRILAT e con sola CMC ci restituiscono, in entrambi i casi, una granulometria ben definita e costituita da grossi agglomerati piuttosto sferici di dimensioni variabili. Nel caso del campione con il binder composito CMC e CRILAT, la distribuzione della dimensione degli agglomerati è abbastanza ampia e varia da agglomerati di 50 µm a quelli con diametro di 10 µm. Il campione realizzato con sola CMC, invece, ha una distribuzione di diametri inferiore e mediamente più piccola.

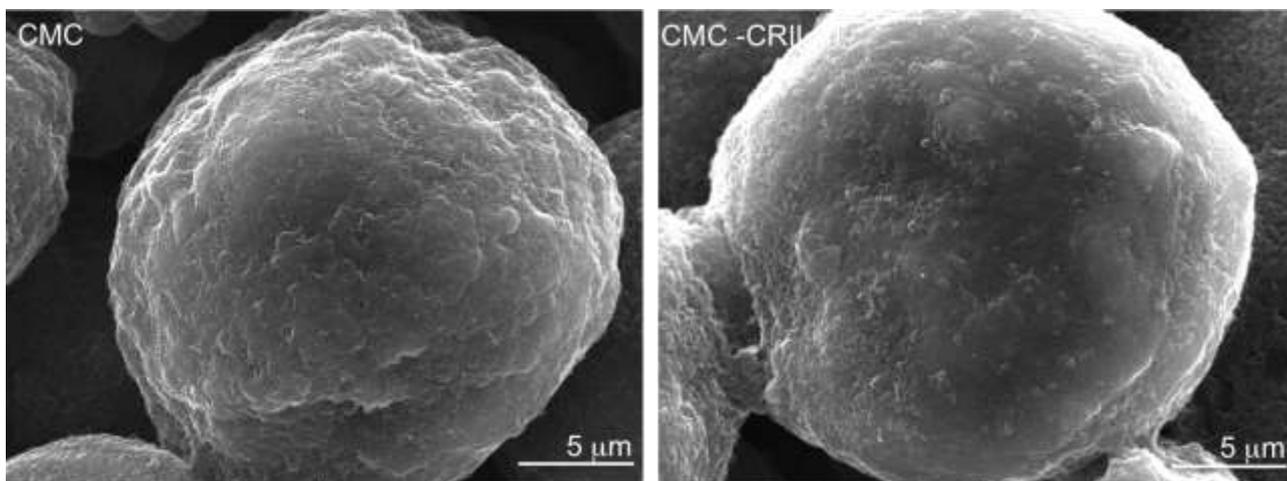


Figura 10: immagini ad alto ingrandimento realizzate con elettroni secondari sulla superficie dell'anodo realizzato con CMC-CRILAT e sola CMC

A più alto ingrandimento (figura 10) si vede come la superficie degli agglomerati del campione con CMC si presenti più rugosa, quasi sfaldata, offrendo un'area superficiale più grande rispetto, al contrario, al campione che ha una componente di CRILAT nella formulazione, la cui superficie è decisamente più compatta ed in cui l'effetto "plastificante" è molto evidente. La superficie degli agglomerati sembra parzialmente ricoperta da una sorta di guaina. In termici elettrochimici, una maggiore estensione superficiale favorisce certamente i processi di intercalazione e di permeazione dell'elettrolita all'interno degli agglomerati.

1.2.2 Effetto della quantità di carbone nel comportamento elettrochimico dell'anodo di grafite

Sono stati poi preparati inchiostri con diverse percentuali in peso di carbone per capire se si potessero ottenere migliori risultati aumentandone la percentuale o, se riducendola, la minore quantità poteva inficiare la conducibilità elettrica. Sono state quindi confrontate le seguenti percentuali in peso di carbone: 5%, 2% e 1%.

La miscelazione della grafite e carbone avviene in diversi passaggi al fine di consentire un contatto "intimo" tra le componenti. Prima di miscelarle, le polveri vengono setacciate singolarmente fino al *mesh size* minimo di 200 μm per almeno due volte. Esse vengono poi mescolate manualmente e la risultante miscela viene di nuovo passata al setaccio da 200 μm . La polvere viene poi sottoposta a ball milling ad alta energia per 24 ore usando delle sfere del diametro di 5 mm per un peso pari al 10% del peso della polvere. Dopo il processo di ball milling la polvere viene nuovamente setacciata con *mesh size* di 200 μm per rompere gli agglomerati prodotti durante la macinazione.

Gli elettrodi sono stati montati in una semicella di formato coin e testati a diverse velocità di carica e scarica.

Anodo di Grafite - C 1%

In figura 11 è riportato l'andamento della capacità specifica (C_s) per i primi 30 cicli di carica e scarica del campione.

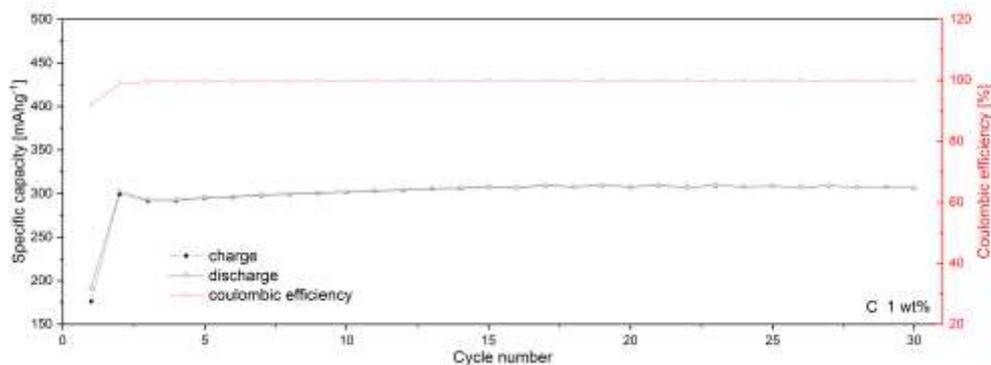


Figura 11: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (C-rate: C/10) ed efficienza coulombica del campione contenente 1% in peso di carbone.

Dopo un primo ciclo in cui la C_s è di poco inferiore ai 200 mAhg^{-1} , la cella inizia ad erogare costantemente 300 mAhg^{-1} e mantiene questo valore per tutti i cicli in cui è stata testata. L'efficienza coulombica, nei primi trenta cicli è di 99,98%.

La capacità specifica irreversibile (figura 12) al primo ciclo è di soli 15,1 mAhg^{-1} e quella integrale dopo 30 cicli di carica e scarica è pari a 29,33 mAhg^{-1} .

La curva della capacità di carica differenziale è stata calcolata riportando per ogni ciclo la differenza tra la C_s della carica e quella della scarica (ΔC_s). La curva integrale è stata invece ottenuta riportando per ogni punto la sommatoria delle ΔC_s calcolate fino a quel punto in modo da calcolare la C_s irreversibile accumulata nel corso di tutta la ciclazione.

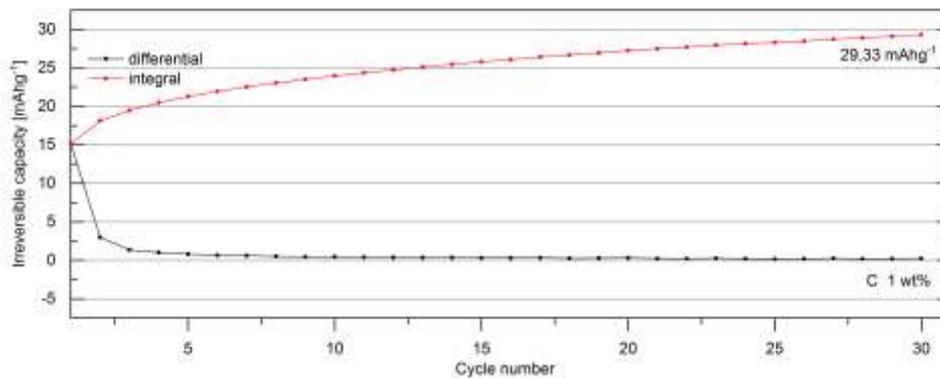


Figura 12: capacità specifica irreversibile differenziale ed integrale del campione contenente 1% in peso di carbone.

La cella è stata testata a diverse velocità ma ha mostrato resistere solo fino alla velocità di 2C poi si rompe, come ben evidente nella figura 13, dal quinto ciclo in poi. Fino alla C-rate di 2C la capacità resta sostanzialmente invariata.

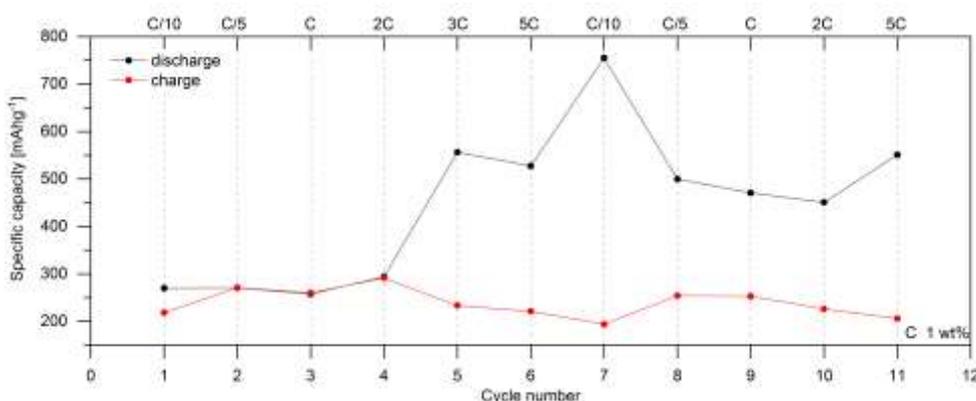


Figura 13: Capacità specifica del campione contenente 1% in peso di carbone a differenti C-rate.

Anodo di Grafite - C 2%

La cella, già descritta nel paragrafo precedente, lavora molto bene. In figura 14 il grafico dell’andamento della capacità specifica è stato arricchito della curva che descrive l’andamento della efficienza coulombica che ha un valor medio di 99,8%.

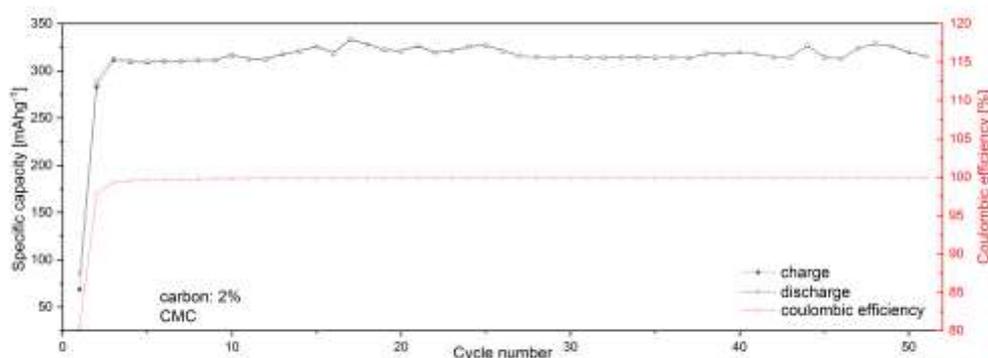


Figura 14: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (C-rate: C/10) ed efficienza coulombica del campione contenente 2% in peso di carbone.

La capacità specifica irreversibile al primo ciclo è attorno ai 15 mAhg^{-1} e quella integrale dopo 20 cicli di carica e scarica di poco superiore ai 30 mAh ; circa di 44 mAhg^{-1} al 50° ciclo (figura 15).

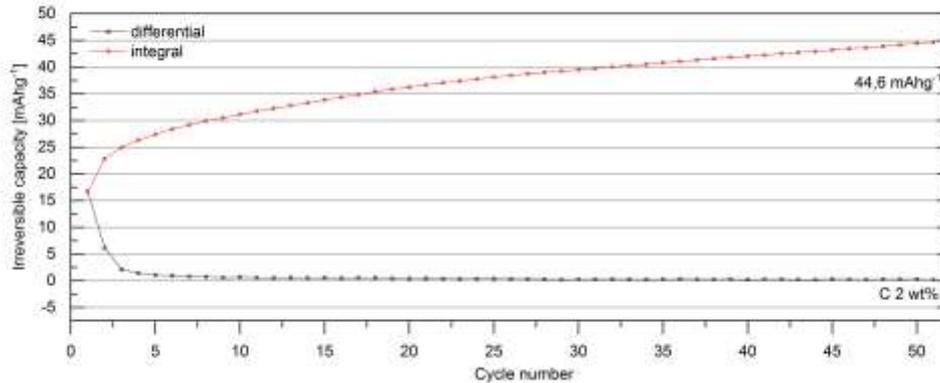


Figura 15: capacità specifica irreversibile differenziale ed integrale del campione contenente 2% in peso di carbone.

La cella è stata testata a diverse velocità e ha mostrato di resistere fino alla velocità di 5C poi si rompe, anche se l'isteresi tra il valore di capacità specifica tra la carica e scarica inizia ad aumentare a partire da 2C come ben evidente nella figura 16.

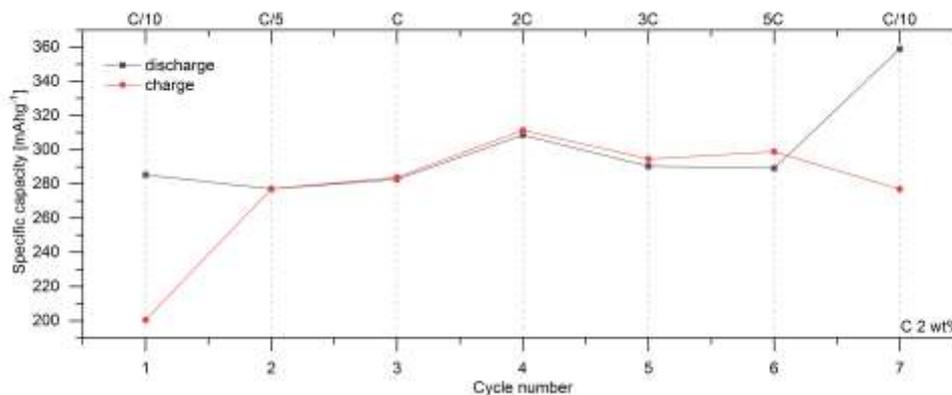


Figura 16: Capacità specifica del campione contenente 2% in peso di carbone a differenti C-rate.

Anodo di Grafite - C 5%

Diversamente dagli altri campioni a più basso contenuto di carbonio in cui la massima capacità specifica è raggiunta già dal secondo ciclo di carica e scarica, in questo caso la capacità aumenta gradualmente nel corso delle ciclazioni: dopo alcuni cicli in cui la C_s è compresa tra i 200 e 250 mAhg^{-1} , dopo il settimo ciclo la cella ha iniziato ad erogare costantemente più di 300 mAhg^{-1} (figura 17). L'efficienza coulombica è del 99,9%.

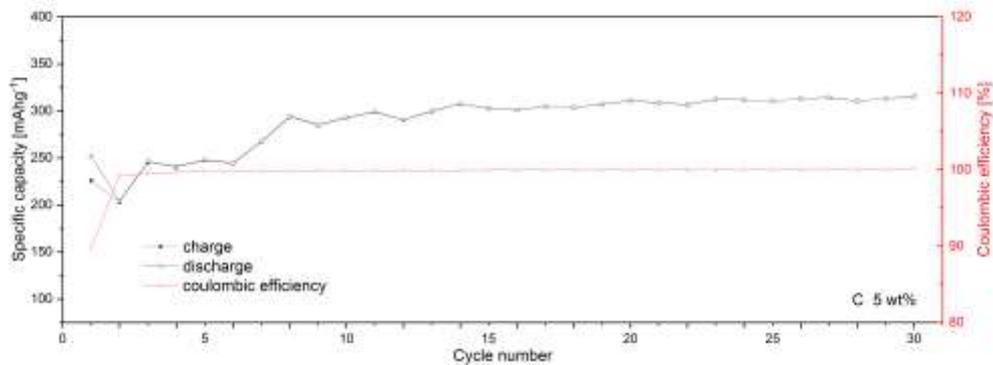


Figura 17: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (C-rate: C/10) ed efficienza energetica del campione contenente 5% in peso di carbone.

La capacità specifica irreversibile al primo ciclo è di poco superiore ai 25 mAhg⁻¹ e quella integrale dopo 30 cicli di carica e scarica di poco inferiore ai 35 mAhg⁻¹. La cella ha mostrato un seppur minimo miglioramento nella resistenza alle alte velocità di carica e scarica come si vede nella figura 19, in cui si osserva che inizia a dare segni di cedimento attorno a 5C.

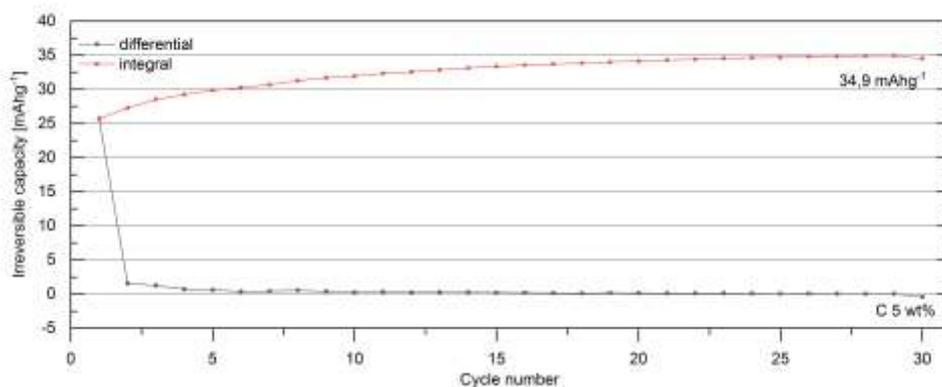


Figura 18: capacità specifica irreversibile differenziale ed integrale del campione contenente 5% in peso di carbone.

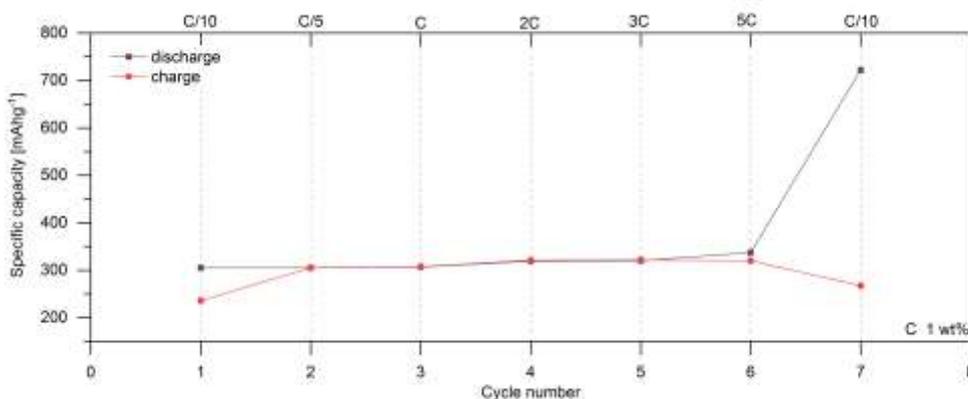


Figura 19: Capacità specifica del campione contenente 5% in peso di carbone a differenti C-rate.

1.3 Conclusioni

Tutte le celle, confrontando le diverse percentuali di carbone, si sono comportate in modo piuttosto simile. Per quanto riguarda l'andamento della C_s a velocità costante C/10, tutte le celle chiudono il primo ciclo con C_s piuttosto basse e poi raggiungono il valore di 310 mAhg^{-1} e arrivano al plateau entro il secondo ciclo ad eccezione del campione al 5% che ha un'attivazione più lunga ed impiega diverse decine di cicli prima di arrivare al valore massimo. Questa sorta di attivazione che porta la cella a lavorare non al massimo dal primo ciclo potrebbe essere legata ad un problema di bagnabilità del carbone con l'elettrolita - che in questo caso è presente in quantità maggiore rispetto agli altri campioni-, per cui quest'ultimo impiega un tempo variabile a raggiungere tutto il materiale attivo e solo allora la cella inizia a lavorare al 100%. Anche i valori di capacità irreversibile sono piuttosto simili per le 3 formulazioni (e comunque piuttosto bassi), quindi si può affermare che la quantità di carbone non è un fattore che influenza né la capacità reversibile né quella irreversibile della cella.

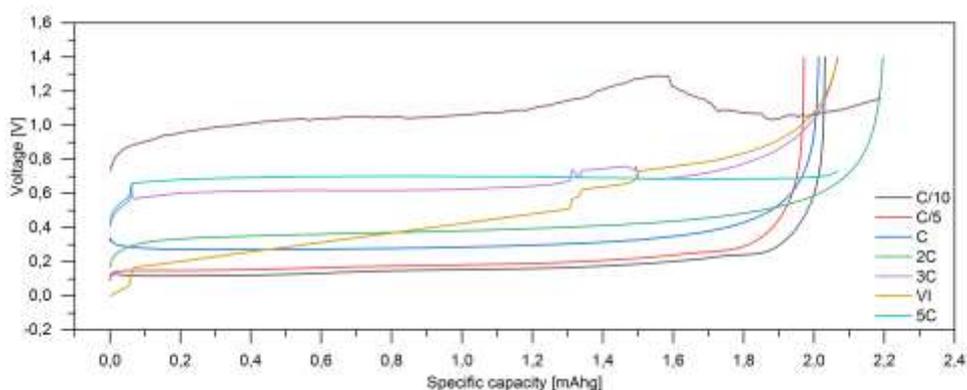


Figura 20: profilo di tensione del campione contenente 2% in peso di carbone a differenti C-rate.

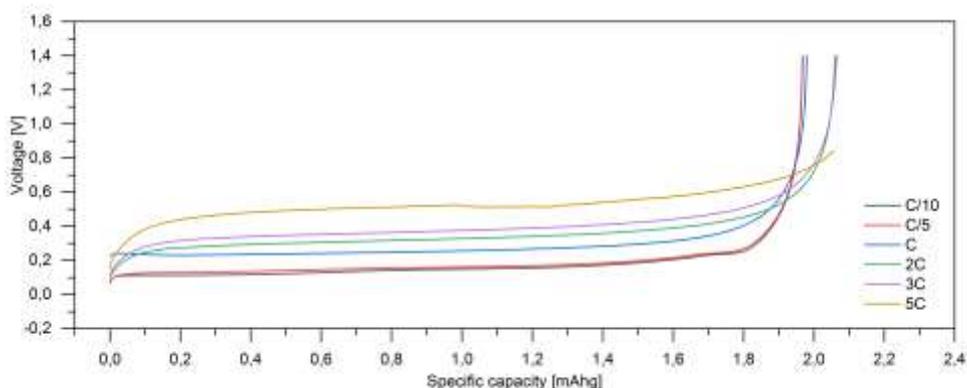


Figura 21: profilo di tensione del campione contenente 5% in peso di carbone a differenti C-rate.

Osservando i profili di tensione (figure 20 e 21) a diverse correnti di carica si osserva che per correnti fino a 5C non si osservano grosse variazioni della capacità erogata che rimane attorno ai 2 mAh e si rompono prima dei 10 C. In particolare, minore è la percentuale di carbone contenuta nell'elettrodo e minore è la velocità massima a cui lavorano.

In figura 22 sono riportate le rette di regressione ottenute graficando la tensione di cella calcolata al 50% della DOC (Depth of Charge) rispetto alla corrente applicata. In questo modo si può calcolare la caduta ohmica che risulta pari a 44.3 Ohm per il materiale con il 2% di carbone e di 33.6 Ohm per il materiale con il 5% di carbone. I valori sono assolutamente confrontabili tra loro quindi si può affermare che la quantità di carbone non influenza in maniera significativa il *rate capability*.

Dei tre sistemi testati si è scelto di proseguire nella sperimentazione usando l’anodo con il contenuto di carbone intermedio, 2%, perché rappresenta il miglior compromesso tra una conducibilità elettrica soddisfacente, una resistenza a velocità di carica e scarica media e una minimizzazione della presenza di additivi per aumentare il carico di materiale attivo.

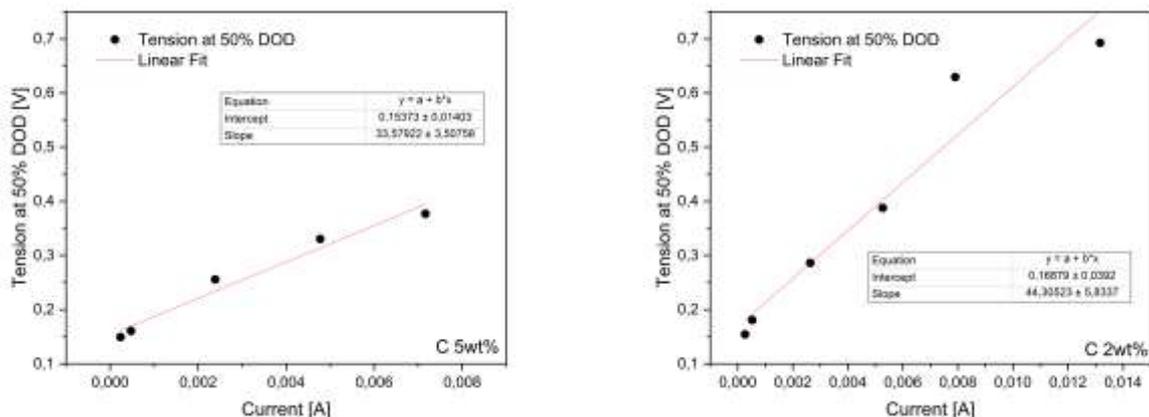


Figura 22: rette di regressione ottenute graficando la tensione di cella calcolata al 50% della DOC (Depth of Charge) rispetto alla corrente applicata. La retta in rosso è il risultato del fitting.

Nel corso dell’anno sono stati fatti alcuni tentativi inserendo nella formulazione dell’inchiostro per l’anodo il disperdente. In particolare, è stato usato il Triton-X100 ma la sua introduzione non ha portato alcun beneficio evidente al comportamento elettrochimico.

Il Triton X-100 è costituito da poli-(etilenglicole) p-isoottil-fenil etere e viene utilizzato per predisporre il nano-carbon black nelle batterie commerciali agli ioni di litio come additivo conduttivo, in solvente organico N-metil-pirrolidone (NMP), perché l’NMP è il più comune sistema industriale a base di solventi organici nella produzione di batterie. In questo caso si è voluto capire se anche in mezzo acquoso e con la grafite può svolgere la stessa funzione.

Come si vede in figura 23 il profilo della capacità è del tutto simile all’analogo senza disperdente, con una fase iniziale in cui la capacità è piuttosto bassa per poi salire e raggiungere, in questo caso, il valor medio di 290 mAhg⁻¹. Questi campioni mostrano sistematicamente una capacità lievemente più bassa di quella senza disperdente e il disperdente nessun vantaggio conferisce in termini di stabilità agli elettrodi nel senso che le celle si rompono dopo una trentina di cicli. L’efficienza coulombica (non riportata in grafico) è del 99,8%.

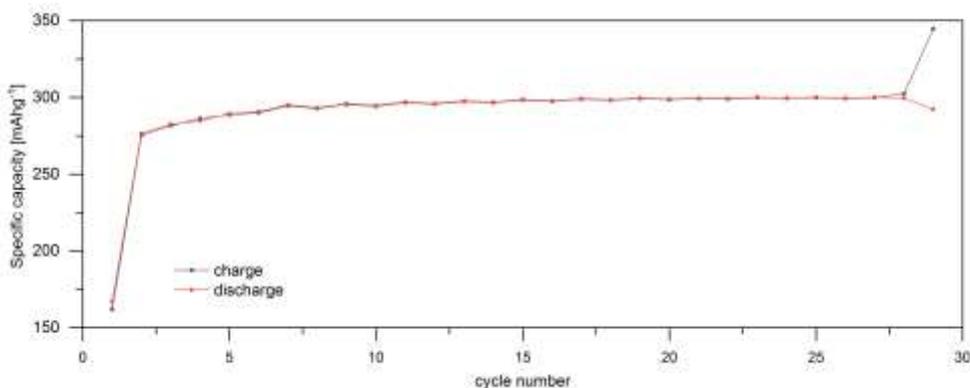


Figura 23: capacità specifica del campione contenente 2% in peso di carbone con Triton-X100.

1.4 Ottimizzazione del Catodo

L'attività di ottimizzazione del catodo è stata principalmente svolta nel corso del primo anno dell'accordo di programma, tuttavia i buoni risultati sull'anodo ottenuti con l'utilizzo della CMC come legante e le prove effettuate con un nuovo disperdente Triton X-100 ci hanno indotto a dedicare un ulteriore tempo alla realizzazione di nuove formulazioni per il catodo, apportando qualche modifica a quelle già ottimizzate, usando i materiali sopraccitati. Lo scopo è quello di cercare di aumentare il carico del materiale attivo e conferire al nastro una sufficiente plasticità e resistenza. I risultati sono stati interessanti e riportati qui di seguito. Si è partiti dalla seguente ricetta, in cui il primo passaggio prevede la dissoluzione del disperdente in 2/3 della quantità di H₂O necessaria per la realizzazione dello *slurry* e la successiva aggiunta della miscela contenente il materiale attivo e il carbone. Il collante si aggiunge solo dopo una lunga sessione di miscelazione che garantisce una buona omogeneizzazione della sospensione. La restante acqua viene aggiunta solo alla fine, in piccole aliquote, fino a raggiungere la viscosità adeguata. Tutte le stese catodiche sono state realizzate a partire dalla miscela di LiFePO₄ e carbone (carbon black Super P) nel rapporto in peso di 9:1 qui di seguito descritta:

Componente	miscelazione
H ₂ O	
Disperbyk 2015	
	5' ancoretta magnetica
LiFePO ₄ /C	
	40' @1000 rpm
CRILAT 7829	
	2' @1000 rpm
H ₂ O	
	2' @1000 rpm

La ricetta di partenza prevedeva l'utilizzo del Disperbyk 2015 come disperdente e come binder il CRILAT, poi sono stati provati le varie combinazioni con Triton X-100 e CMC, rispettivamente come disperdente e come binder. Da ogni stesa si ricavano tra i 2 e i 3 elettrodi della stessa forma e spesso capita che gli elettrodi siano molto diversi tra loro perché non presentano lo stesso quantitativo di coating e quindi di materiale attivo, nonostante siano stati realizzati usando la racla alla stessa altezza (330 μm). Poiché la riproducibilità nella produzione degli elettrodi è un aspetto importante per la valutazione della qualità della procedura di realizzazione dell'elettrodo, da ogni stesa realizzata, sono stati tagliati 2-3 elettrodi di forma uguale. Ciascuno di essi è stato pesato per ricavare la quantità di materiale attivo per centimetro quadrato. Per ogni ricetta (numerata in ordine progressivo es. 079, 080 e così via) sono state realizzate una o due stese. Da ogni stesa sono stati ricavati degli elettrodi, nominati arbitrariamente con i numeri da 1 a 5. Il valore della quantità di materiale attivo per centimetro quadrato di ciascun elettrodo è stato correlato con la ricetta con cui è stato preparato e quindi con il tipo di disperdente e di collante usati della formulazione dell'inchiostro. Ciò ha consentito di capire se, in qualche modo, i diversi tipi di additivi potessero consentire di ottenere elettrodi riproducibili in spessore e peso. In tabella 2 sono riportate le diverse composizioni degli inchiostri associati al nome della stesa.

Tabella 2: quantità in percentuale in peso degli additivi aggiunti

	Disperbyk 2015	Triton X	CRILAT	CMC
079	3%		3,6%	
080	3%		3,7%	
082	3,2%		3,6%	
083	3,5%			3,6%
084		2,1%		3,6%
087		3,0%	3,6%	
088		2,5%	3,6%	

Nel grafico in figura 24, per facilità di lettura, sono riportati i dati solo di alcune stese, ciascuna rappresentativa di una diversa formulazione (quelle riportate in giallo in tabella 2).

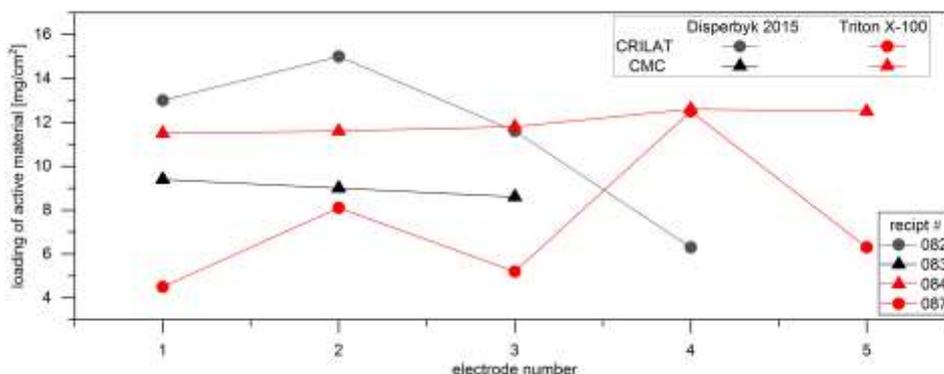


Figura 24: valori di carico di materiali attivo ottenuti per gli elettrodi realizzati con diverse formulazioni

A titolo di esempio, con la ricetta indicata con il numero 082 sono state realizzate due stese dalle quali sono stati tagliati complessivamente 4 elettrodi numerati progressivamente da 1 a 4.

I valori in rosso sono associati alle stese realizzate con Triton X-100 mentre quelle in nero alle stese realizzate con Disperbyk 2015. Il marker tondo si riferisce alle stese ottenute con CRILAT, quello triangolare alle stese realizzate con CMC. Il grafico evidenzia come gli elettrodi realizzati con CMC hanno tutti lo stesso carico con uno scarto di peso l'uno dall'altro di massimo 1 mg. Si osserva inoltre che il Triton X-100 consente di ottenere un carico maggiore. La distribuzione dei pesi degli elettrodi ottenuti con CRILAT, al contrario, è piuttosto ampia fino ad ottenere, nello stesso set di stese ottenute con stesso *bench* di inchiostro e stessa altezza della racla, elettrodi che pesano più del doppio degli altri.

La quantità del disperdente, nel caso dei nastri ottenuti con CMC e Triton X-100 (stese 087 e 088 in tabella 2) non sembra aver influito sulla quantità del carico (dato non riportato in figura) né sulle proprietà meccaniche dell'elettrodo.

Il confronto tra i due disperdenti è stato realizzato anche sulla base del comportamento elettrochimico dei due sistemi a parità di binder. In questo caso la valutazione è stata fatta tra i campioni realizzati con CMC. I profili di potenziale sono abbastanza simili: le celle raggiungono entrambe una capacità attorno ai 0,9 mAh. Al 50% del valore della capacità massima, il valore di potenziale tra il plateau di carica e di scarica è attorno al 0,6V per entrambe le celle (figure 25 e 26).

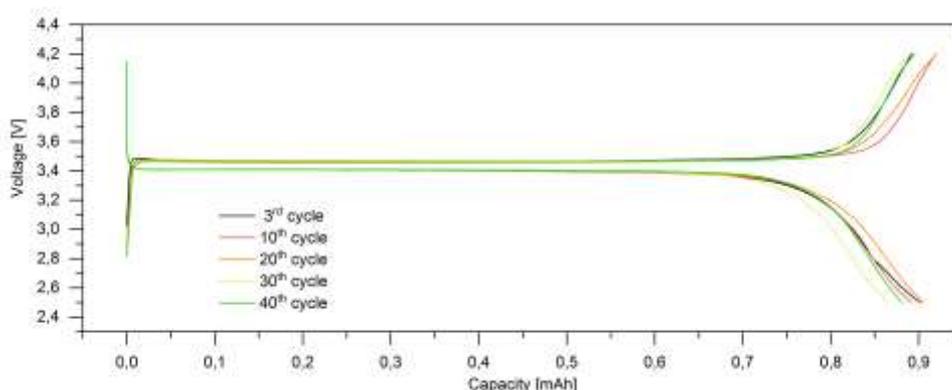


Figura 25: Profilo di potenziale di cella realizzata con catodo con Disperbyk 2015

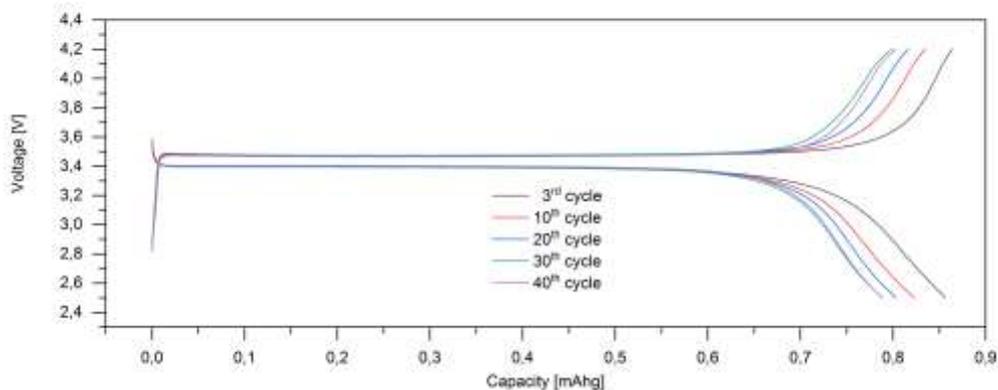


Figura 26: Profilo di potenziale di cella realizzata con catodo con Triton-X100.

Molto diversa invece è la stabilità della capacità specifica: come si vede nelle figure 27 e 28, l'andamento è molto altalenante nel caso del Disperbyk 2015 e più stabile nel caso del Triton X-100. Questo si traduce in una efficienza coulombica del primo di 97,5% e di 98,5% per il secondo. La "ritmicità" con cui varia l'efficienza coulombica che arriva al massimo ogni circa tre cicli di carica e scarica per poi abbassarsi nuovamente, fa pensare che il SEI si rompa periodicamente ogni tre cicli completi e poi si riformi per rompersi nuovamente. Il fenomeno è molto meno marcato nella stesa realizzata con Triton X-100.

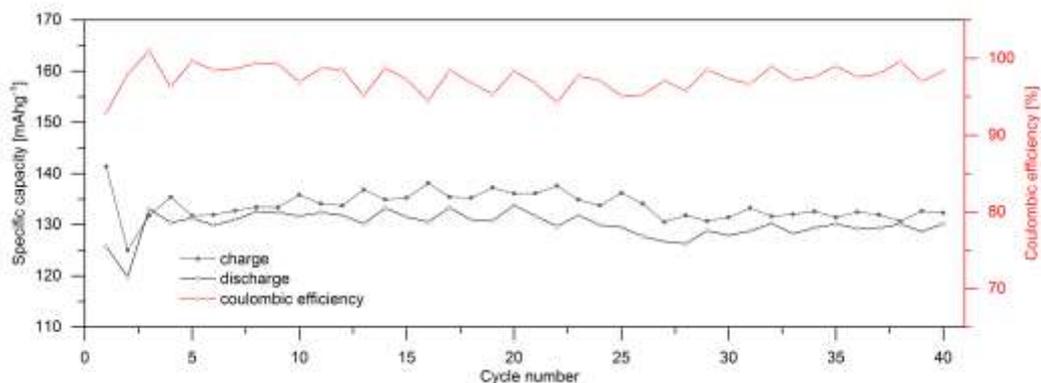


Figura 27: capacità specifica della cella realizzata con catodo con Disperbyk 2015

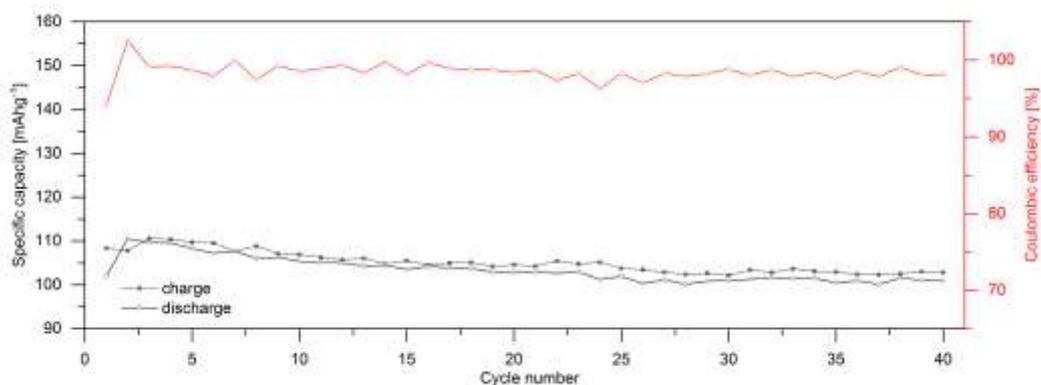


Figura 28: capacità specifica della cella realizzata con catodo con Triton-X100.

La valutazione complessiva delle prove evidenzia un forte vantaggio nell'utilizzo della CMC come binder rispetto al CRILAT perché consente di aumentare il carico di materiale attivo sul collettore e di rendere tale

valore abbastanza riproducibile. Dal punto di vista meccanico, il CRILAT ha l'indubbio vantaggio di conferire agli elettrodi una maggiore resistenza al taglio, vantaggio che si nota soprattutto nel cutting degli elettrodi per le *coin cell* che hanno un diametro di 1,1 cm. La qualità non ottimale dell'elettrodo catodico (figura 29) potrebbe indurre con più facilità alla formazione dei dendriti di litio. È noto che ove la superficie del catodo è piuttosto disomogenea e carica di difetti e asperità superficiali, anche il potenziale di superficie non è omogeneo ed è più alto in quelle aree dove sono presenti punte e asperità. In corrispondenza di queste zone, dalla parte del litio, la formazione di dendriti è maggiore e potrebbe essere responsabile dell'andamento non regolare della capacità di carica e scarica.

Tuttavia, l'obiettivo di questo studio è quello di realizzare celle complete con macchine semiautomatiche in cui il sistema di taglio è più sofisticato e le sagome degli elettrodi hanno una area 20 volte superiore a quelle delle *coin cell*, quindi la pressione esercitata dal cutter per unità di superficie è certamente inferiore. Il problema della minore adesività viene quindi superato grazie alla maggiore dimensione dell'elettrodo, come si può vedere della foto seguente:

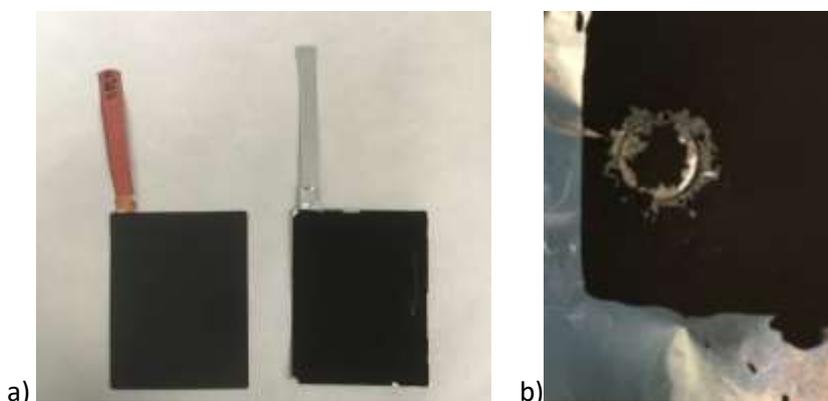


Figura 29: immagini di elettrodi per a) pouch cell e b) per coin cell

Gli elettrodi in foto sono stati realizzati con la stessa formulazione (CMC e Triton X-100) ma tagliati con cutter diversi. La qualità dell'elettrodo più grande (immagine a sinistra) è certamente migliore rispetto a quello sagomato per essere montato in una *coin cell* (immagine a destra). Nel taglio la percentuale di materiale che si è staccato dal collettore in alcuni casi è superiore al 50% per le *coin cell* mentre è sempre piuttosto limitato nel caso dell'elettrodo più grande.

Indiscusso è invece il forte vantaggio ottenuto nel passare dal Dysperbyk 2015 al Triton X-100 perché si è guadagnato un aumento del loading anche del 20% in peso come si vede dal confronto tra le stese 084 e 083 in figura 24.

Con opportune cautele è stato comunque possibile realizzare dei buoni elettrodi per le *coin cell* che sono stati utilizzati per montare delle celle complete LiFePO_4 /grafite.

1.5 Test elettrochimici su coin cell complete

Gli elettrodi sopra descritti sono stati accoppiati al fine di realizzare delle batterie litio-ione LiFePO_4 /grafite e le proprietà elettrochimiche sono state valutate

Per la realizzazione delle celle complete è stato usato come anodo quello realizzato con CMC e quantità di C al 2% mentre sono stati testati i catodi ottenuti con combinazione di CMC o CRILAT, Disperbyk 2015 e Triton X-100. Si sono ottenute e testate 3 celle, nominate FC00X.

1.5.1 FC001: CRILAT - Disperbyk 2015

La cella denominata FC001 è stata montata usando il catodo realizzato con CRILAT e Disperbyk 2015. Dai nastri sono stati ricavati due elettrodi circolari, uno per l'anodo e uno per il catodo, dello stesso diametro

$d_{an}=d_{cat}=12$ mm. Il separatore è costituito da fibra di vetro imbibita con una quantità in eccesso di LP30 come elettrolita. Ne sono state usate circa sei gocce da pipetta Pasteur.

Il C-rate usato per il test è stato calcolato sulla base della capacità dell'anodo ed è pari a 2,53 mAh. La cella è stata sottoposta a 100 cicli di carica e scarica alla velocità di C/10.

La cella mostra una capacità al primo ciclo di oltre 2 mAh poi, dal secondo ciclo in poi, lavora alla capacità di 1,88 mAh che corrisponde al 74% della sua capacità totale. La capacità scende poi progressivamente perdendo il 20% della capacità al 50° ciclo e il 23% al 100° ciclo per arrivare a circa 1,5 mAh. L'efficienza coulombica è molto alta e costante nell'arco di tutto il processo di test ed è pari al 99.6% (figura 30).

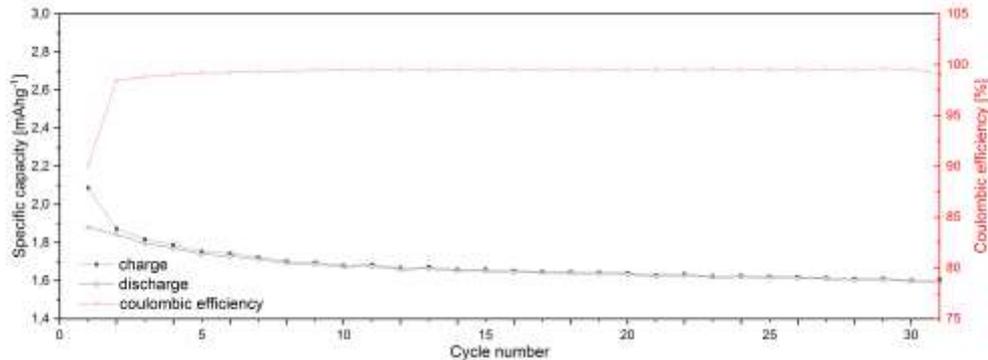


Figura 30: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (C-rate: C/10) ed efficienza energetica della cella completa FC001

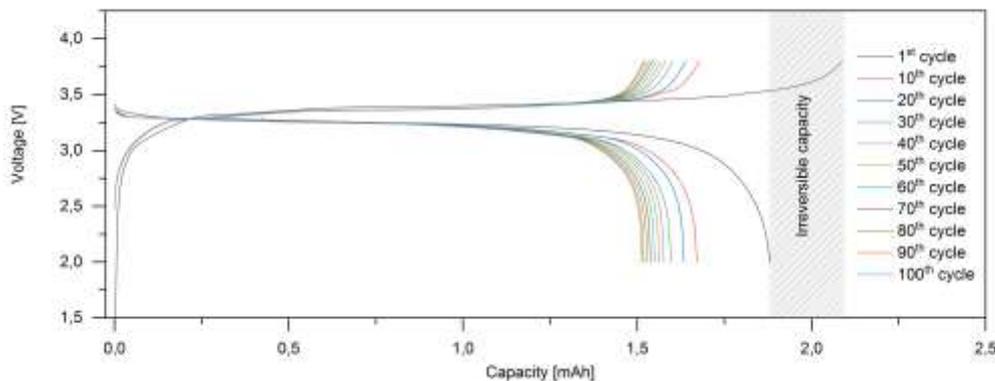


Figura 31: Profilo di potenziale e capacità irreversibile della cella completa FC001

In figura 31 è riportato l'andamento dei profili di potenziale della cella in cui viene evidenziata la capacità irreversibile al primo ciclo che è di circa 0,21 mAh. L'isteresi tra il plateau di carica e quello di scarica calcolata al 50% del valore di capacità registrata al secondo ciclo rimane costante nel corso di tutti i 100 cicli ed è pari a 0,13 V.

1.5.2 FC002: CMC - Disperbyk 2015

La cella FC002 è stata realizzata con il catodo con CMC e Disperbyk 2015. Per ottenere il giusto bilanciamento tra la capacità del catodo e quello dell'anodo, la cella è stata montata con un anodo più grande del catodo ($d_{an}=14$ mm; $d_{cat}=10$ mm). La C-rate di lavoro, limitata dalla capacità del catodo, è di 1,46 mAh. Il separatore è costituito da fibra di vetro imbibita con una quantità in eccesso di LP30 come elettrolita. Ne sono state usate circa sei gocce da pipetta Pasteur. La cella ha lavorato a velocità C\10 per 100 cicli.

In figura 32 è riportato l'andamento della capacità specifica della cella e si osserva che mostra una capacità al primo ciclo di oltre poco più di 1 mAh poi, dal secondo ciclo in poi, lavora alla capacità di 0,88 mAh, che corrisponde al 70% della sua capacità totale calcolata. Anche in questo caso la capacità scende poi

progressivamente perdendo il 16% della capacità al 50° ciclo e il 23% al 100° ciclo per arrivare a circa 0,66 mAh. L'efficienza coulombica è molto alta e costante nell'arco di tutto il processo di test ed è pari al 99.6%

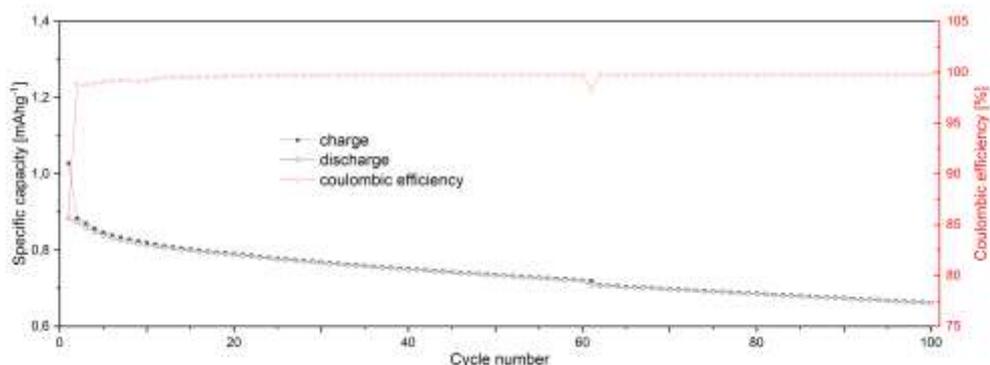


Figura 32: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (C-rate: C/10) ed efficienza energetica della cella completa FC002

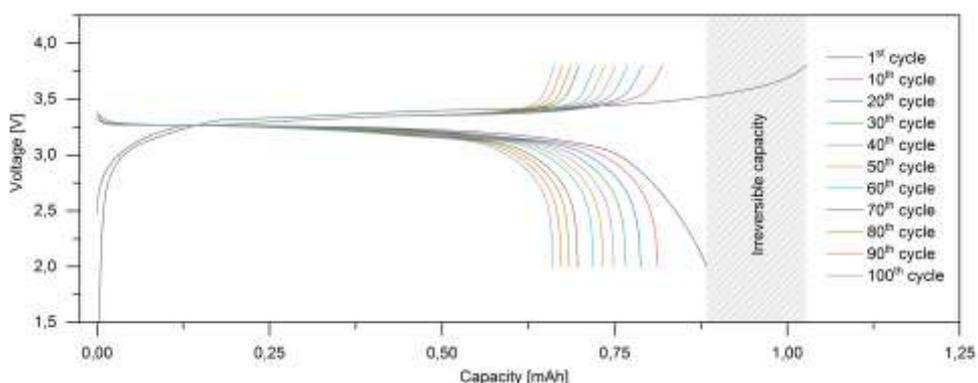


Figura 33: Profilo di potenziale e capacità irreversibile della cella completa FC002

In figura 33 è riportato l'andamento dei profili di potenziale della cella in cui viene evidenziata la capacità irreversibile al primo ciclo che è di circa 0,14 mAh. L'isteresi tra il plateau di carica e quello di scarica calcolata al 50% del valore di capacità registrata al secondo ciclo nel corso di tutti i 100 cicli ha un valore medio pari a 0,13 V.

1.5.3 FC003: CMC-Triton X-100

La cella FC003 è stata realizzata con il catodo con CMC e con il Triton X-100 come disperdente. Anche in questo caso dai nastri sono stati ricavati due elettrodi circolari, uno per l'anodo e uno per il catodo, dello stesso diametro $d_{an}=d_{cat}=12$ mm. La cella ha lavorato a C-rate pari a 2,10 mAh. Il separatore è costituito da fibra di vetro imbibita con una quantità in eccesso di LP30 come elettrolita. Ne sono state usate circa 6 gocce da pipetta pasteur.

La cella ha lavorato a velocità C\10 per 50 cicli. Successivamente la cella è stata testata a velocità maggiori, C/5, C e 5C.

Come si vede in figura 34, è cui è riportato l'andamento della capacità specifica della cella, la cella mostra una capacità al primo ciclo di carica pari a 1,82 mAh poi, dal secondo ciclo in poi, lavora alla capacità di 1,57 mAh, che corrisponde al 75% della sua capacità totale. Come nei casi precedenti, anche questa cella mostra un *fading* progressivo perdendo il 15% della capacità al 50° ciclo. L'efficienza coulombica è molto alta e costante nell'arco di tutto il processo di test ed è pari al 99.7%

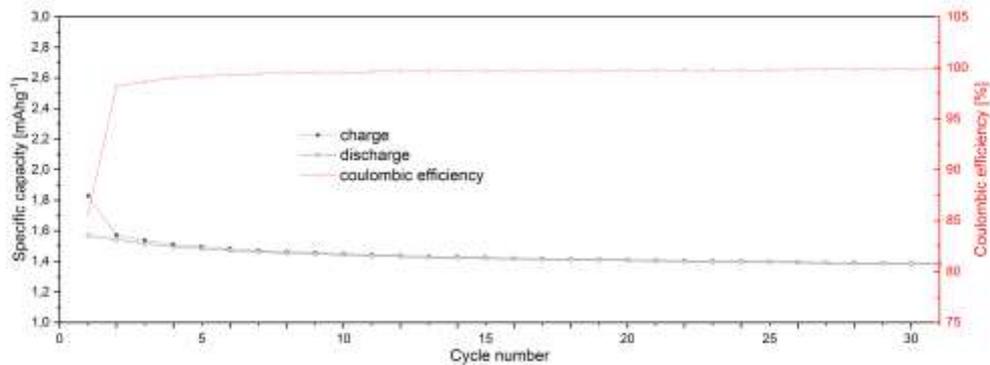


Figura 34: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (C-rate: C/10) ed efficienza energetica della cella completa FC003

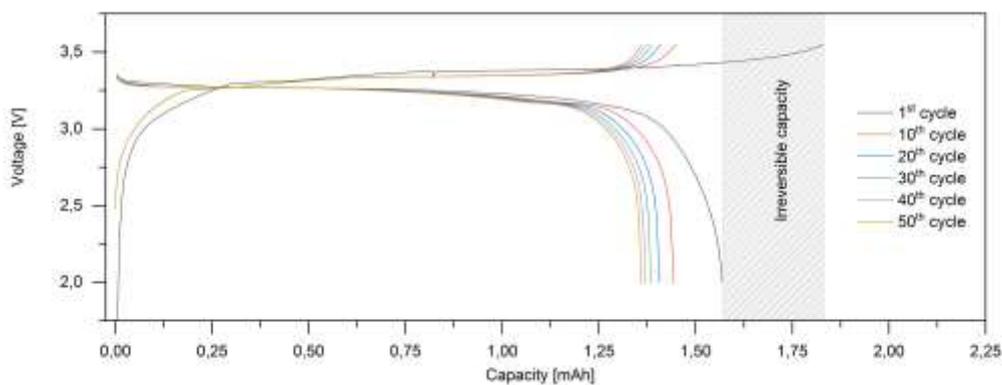


Figura 35: Profilo di potenziale e capacità irreversibile della cella completa FC003

La capacità irreversibile al primo ciclo, in questo caso, è di circa 0,26 mAh ed è il doppio di quella della cella FC002 ma confrontabile con quella della FC001. Se però si considera il valore in percentuale della capacità irreversibile rispetto alla capacità di carica/scarica media, tali valori risultano tra loro confrontabili. L'isteresi tra il plateau di carica e quello di scarica calcolata al 50% del valore di capacità registrata al secondo ciclo nel corso di tutti i 100 cicli ha un valore medio pari a 0,10 V.

Dopo i primi cinquanta cicli a C/10, la cella è stata testata a velocità maggiori delle altre, C/5-C e 5C. In figura 36 è riportato l'andamento della capacità alle varie correnti. Nel complesso si osserva una forte resistenza alla ciclazione anche a velocità abbastanza alte: dopo 450 cicli la capacità a C/5 è all'85% del valore di capacità riscontrato all'inizio del test a velocità differenti e rappresenta il 70 % della capacità al II ciclo a C/10.

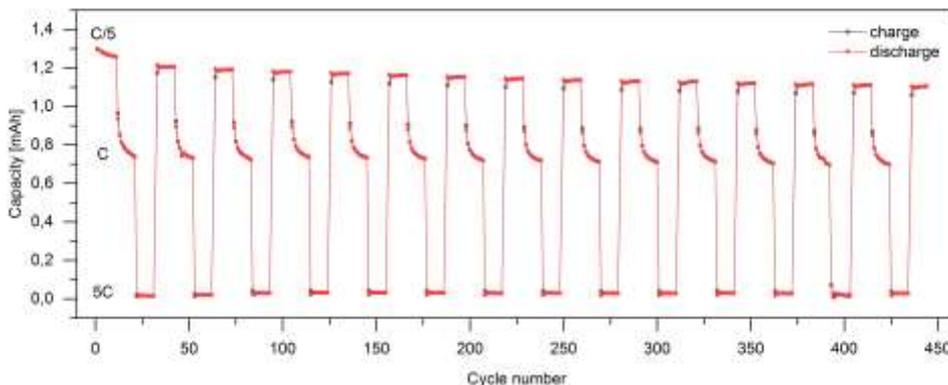


Figura 36: Andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (C-rate: C/5, C, 5C) della cella completa FC003

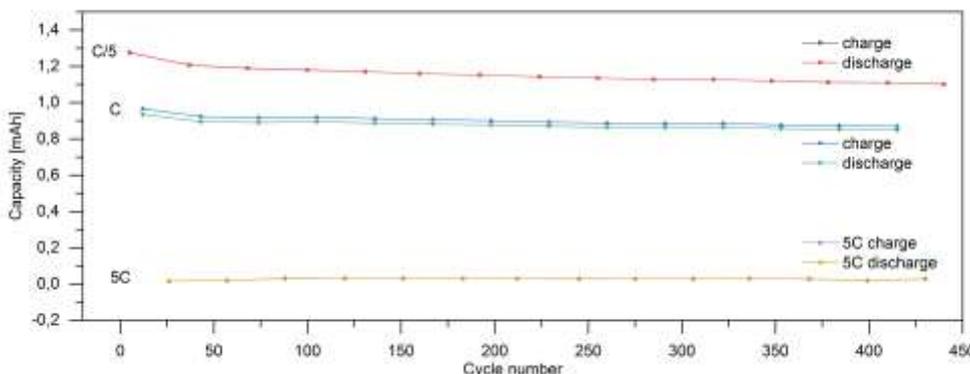


Figura 37: Valori di capacità di carica e di scarica della cella completa FC003

In particolare (figura 37), separando i valori di capacità per ogni velocità a cui la cella ha lavorato, si vede che a C/5 la cella arriva a 1,2 mAh di capacità, a 0,9 mAh a C mentre a 5C la capacità è praticamente nulla ma non si danneggia.

1.5.4 Analisi delle misure di impedenza su FC003

Sulla cella FC003, prima e dopo il ciclaggio, sono state effettuate delle misure di impedenza. In figura 38 è riportato lo spettro registrato alla frequenza di 100000 Hz e nella figura a seguire (figura 39) il circuito equivalente usato per l'interpretazione dei dati.

Nel modello utilizzato, R_e rappresenta la resistenza dell'elettrolita mentre R_{int}/CPE_{int} è la resistenza di contatto all'interfase e la sua capacità relativa nel corpo dell'elettrodo. Questi elementi simulano il trasferimento elettronico fra i grani del carbone. R_{ct}/CPE_{dl} rappresenta la resistenza al trasferimento di carica della specie elettroattiva e la sua capacità relativa all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Infine, CPE_{dif} rappresenta l'impedenza diffusiva che è riferita al processo di diffusione degli ioni litio.

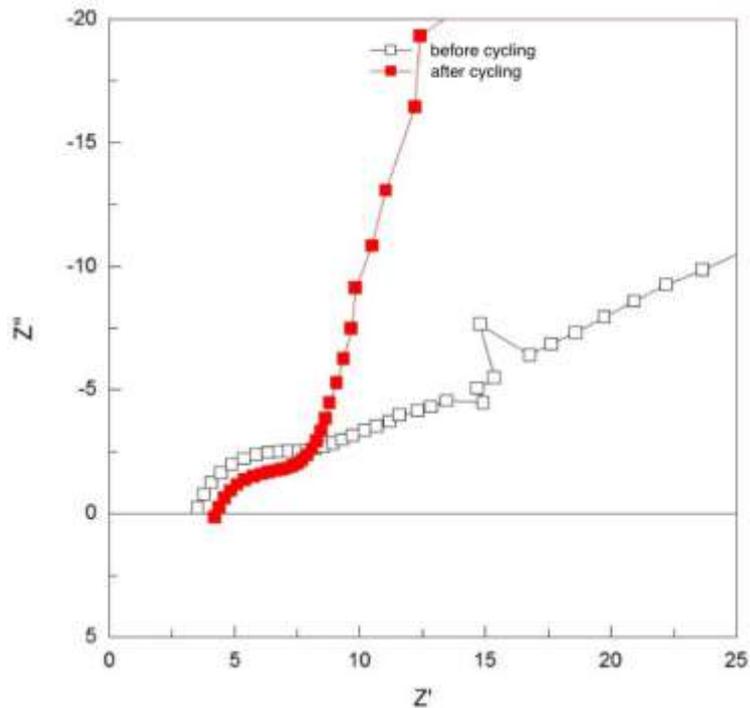


Figura 38: Diagramma di Nyquist iniziale e dopo ciclazione per la cella FC003 misurato alla frequenza di 100 KHz)

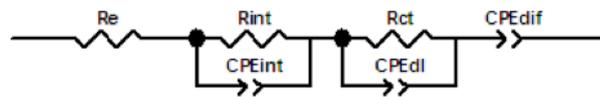


Figura 39: Circuito equivalente per la cella FC003 prima e dopo il ciclazione

Il diagramma di Nyquist per la cella FC003 prima di ciclare mostra un semicerchio accennato con una resistenza iniziale ad alte frequenze pari a 4,26 Ohm e un diametro di circa 9,4235 Ohm, seguito da un caratteristico aumento dell'impedenza immaginaria tipica di un elettrodo limitato da un processo di diffusione (in questo caso presumibilmente si tratta del litio). In questa situazione, in cui la batteria non ha ancora ricevuto la prima scarica/carica, sia il processo di trasferimento elettronico fra i grani di cui è composto l'elettrodo a base di carbone che la diffusione della specie redox all'interfase elettrodo/soluzione, sono limitate.

Dopo più di 80 cicli di carica e scarica la situazione si modificata radicalmente soprattutto per quanto riguarda il processo di diffusione. Il semicerchio accennato rimane tale con un diametro di 10,312 Ohm ed una resistenza ad alte frequenze pari a 3,44 Ohm. Il fenomeno diffusivo è invece molto meno pronunciato come si vede dall'abbassamento dell'inclinazione della seconda parte dello spettro. Questo fenomeno è comune nelle celle che hanno subito un processo di ciclazione perché è frutto del fatto che la struttura degli elettrodi, a seguito dei processi di intercalazione e de-intercalazione del litio e di passaggio da LiFePO_4 a FePO_4 , si "allarga" e si adatta ad ospitare il litio opponendo meno resistenza alla trasformazione. La resistenza dell'elettrodo e quella al trasferimento di cariche non cambiano prima e dopo la ciclazione, indicando che l'elettrodo risulta stabile.

1.5.5 Conclusioni

Dai nastri anodici e catodici realizzati in laboratorio sono stati ricavati degli elettrodi che, con opportuno bilanciamento, sono stati montati per realizzare coin cell complete LiFePO₄-grafite. Sono stati testati dal punto di vista elettrochimico i catodi realizzati combinando CMC e CRILAT con due tipi di disperdenti, Disperbyk 2015 e Triton X-100. I risultati riflettono le caratteristiche già riscontrate nel test dei catodi nelle semi celle anche se, nel complesso, le differenze tra le celle non sono molto marcate. Tuttavia, l'utilizzo della CMC come binder e del Triton X-100 come disperdente consentono di ottenere celle con una minore isteresi tra carica e scarica ed un minore fading. I risultati sono sintetizzati nella tabella sotto riportata.

	FC001	FC002	FC003
Percentuale di C teorica/C sperimentale	74%	70%	75%
Capacità irreversibile al I ciclo [mAh]	0,24	0,14	0,26
Efficienza coulombica	99,6 %	99,6%	99,7%
Fading cinquantesimo ciclo	20%	16%	15%
Fading centesimo ciclo	23%	23%	-
Isteresi [V]	0,13	0,13	0,10

A cella FC003 mostra anche una buona e prolungata resistenza anche quando lavora a velocità maggiori (C/5).

Un'osservazione molto interessante è che tutte le celle complete si sono rivelate molto più stabili e durature dei singoli elettrodi montate nelle semicelle vs Li. I catodi, infatti, mostravano una variabilità nel valore di capacità di carica e scarica molto maggiore che non nella cella con anodo di grafite. Anche l'efficienza coulombica si alza di un punto percentuale rispetto a quello delle semicelle. Questo comportamento conferma l'ipotesi che la forte irregolarità dei catodi in una semicella può essere responsabile di formazione di dendridi di litio che destabilizzano fortemente i cicli di carica e scarica.

1.6 Pouch Cell complete

I soddisfacenti risultati ottenuti con le coin cell ci hanno spinto a provare a realizzare la cella completa con gli elettrodi più grandi, la cui geometria è riportata nel paragrafo 1.1.

La prima prova è stata realizzata con un catodo realizzato con LiFePO₄, CRILAT e Disperbyk 2015 mentre l'anodo è stato realizzato con grafite, CMC e carbone al 2 wt%. Sono state effettuate diverse prove

Il catodo ha un carico di materiale attivo di 6,12 mg cm⁻² mentre l'anodo di 3,82 mg cm⁻². Traendo i dati dalla caratterizzazione elettrochimica delle stese catodiche ed anodiche, per il calcolo della capacità di carica degli elettrodi è stata utilizzata una capacità specifica al primo ciclo pari a 130 mAh g⁻¹ per il catodo e 300 mAh g⁻¹ per l'anodo. La capacità di carica del catodo risulta quindi essere 30,8 mAh mentre quella dell'anodo è di 32,6 mAh. La cella è quindi limitata dalla capacità del catodo perché la capacità di carica del catodo è lievemente inferiore a quella dell'anodo. La cella è stata imbibita con una soluzione elettrolitica di LP30 e saldata sottovuoto in modo da operare una pressione tra gli elettrodi. La ciclazione galvanostatica è stata effettuata ciclando la cella ad una corrente di carica/scarica pari a C/10.

La C-rate di lavoro è stata calcolata sulla base del valore di capacità specifica teorica ed è pari a 25,6 mAh.

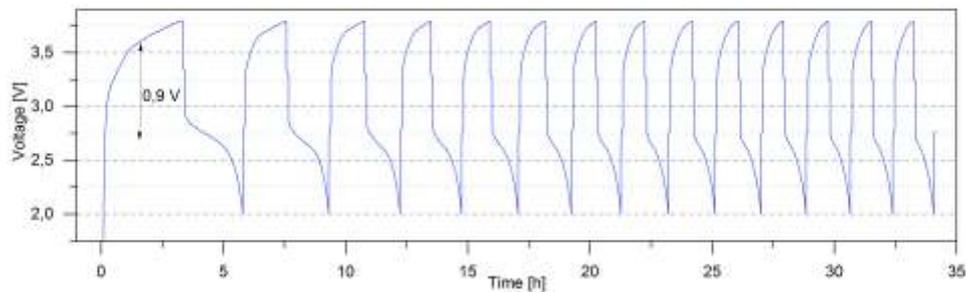


Figura 40: profilo di potenziale della PC001

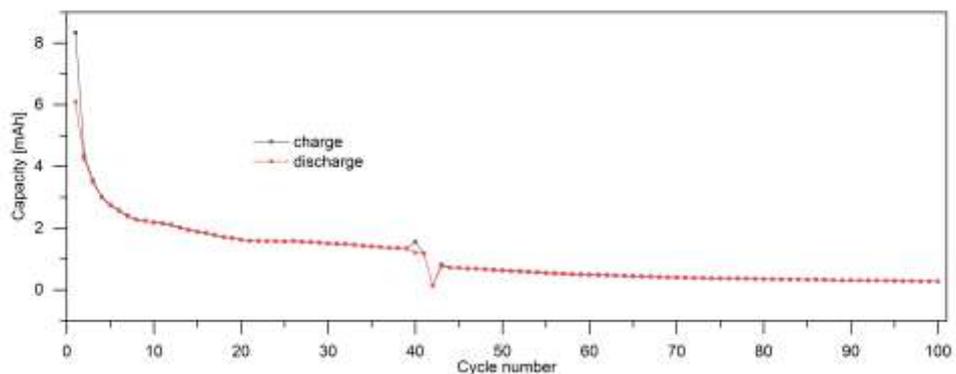


Figura 41: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC001.

In figura 40 è riportato il profilo di carica e scarica dei primi 10 cicli. Il range di lavoro della pouch cell è stato impostato tra 3,8 V e 2,0 V. La pouch cell mostra una fortissima caduta ohmica che comporta un plateau di carica ad un potenziale molto più alto del 3,4 V atteso per il LiFePO_4 . Il profilo di carica, infatti, non raggiunge il plateau che quindi è ad un valore più alto di 3,8 V. Lo stesso fenomeno, in verso contrario, accade nel processo di scarica anche se in modo meno pronunciato. Non raggiungendo mai il plateau di carica il processo di intercalazione del litio avviene quindi in modo parziale e, come si vede nella figura successiva, la capacità di carica arriva al valore massimo di otto mAh per poi decadere immediatamente nei cicli successivi.

I dati riportati si riferiscono alle prove elettrochimiche della prima pouch cell completa realizzata in laboratorio con gli elettrodi descritti in questo lavoro. Sono stati fatti altri tentativi con esiti analoghi. Considerato che le coin cell equivalenti hanno funzionato abbastanza bene, è evidente che il mal funzionamento di queste prime prove non può essere attribuito alla chimica su cui si basa la cella.

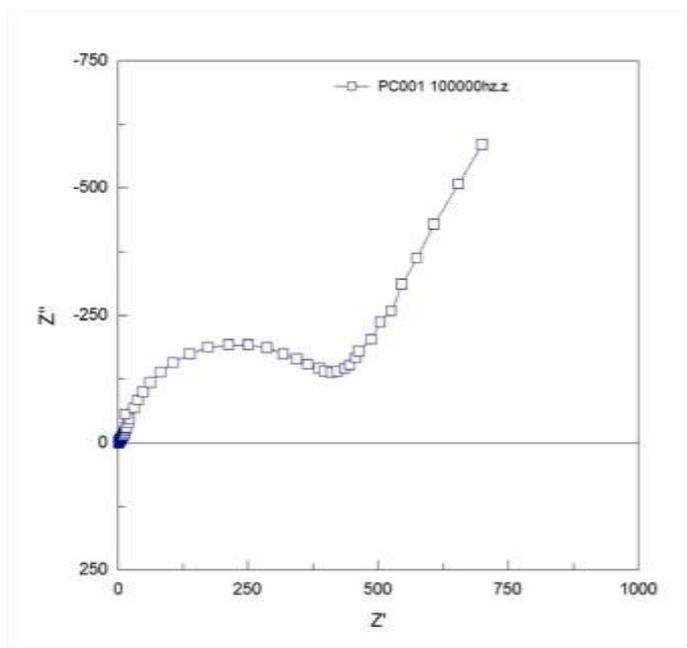


Figura 42: Diagramma di Nyquist di PC001 dopo 100 cicli

Sulla PC001 è stata eseguita una misura di impedenza utilizzando lo stesso circuito equivalente usato per l'interpretazione delle curve di impedenza della FC003 (Figura 39 e Figura 41).

Il diagramma di Nyquist mostra un semicerchio parzialmente simmetrico e ben definito con una resistenza iniziale ad alte frequenze pari a 4,1638 Ohm ed un diametro di circa 478,99 Ohm seguito da un caratteristico aumento dell'impedenza immaginaria tipica del processo di diffusione. La bassa resistenza ad alte frequenze ha un valore confrontabile con quello trovato con la FC003 indicando che il processo di trasferimento elettronico fra i grani del carbone avviene con una bassa resistenza (bassa R_{int}). La resistenza al trasferimento di carica della specie elettroattiva e la sua capacità relativa all'interfaccia elettrodo/elettrolita, invece, è molto alta e quasi 50 volte superiore rispetto a quello trovato nella coin cell.

Questa forte caduta ohmica, riscontrata nell'isteresi di potenziale e confermata nella misura di impedenza, può essere associata a diversi fattori che rimandano, in prima ipotesi, alla procedura di assemblaggio della coffee bag in cui non è facile garantire il contatto completo tra elettrodi ed elettrolita. In particolare, si può pensare ad uno scarso contatto o adesione tra i due elettrodi o ad una insufficiente disponibilità di elettrolita. È importante puntualizzare che la prova di cui sono riportati i dati è assolutamente preliminare ed è stata realizzata usando una quantità arbitraria di elettrolita senza valutare la porosità degli elettrodi e senza porre molta attenzione alle condizioni di vuoto.

2 Conclusioni

Durante il secondo anno di attività dell'Accordo di Programma 2019-2021 è proseguita la ricerca della formulazione ottimale per migliorare le proprietà meccaniche ed elettrochimiche di catodi di LiFePO_4 e anodi di grafite, realizzati con inchiostri a base acquosa.

L'inserimento della CMC come binder nella formulazione ha conferito grossi vantaggi di stabilità ad entrambi gli elettrodi. Nel caso dell'anodo, il binder organico (CMC), diversamente dall'acrilico (CRILAT 7289), ha consentito la realizzazione di anodi più durevoli con una capacità di oltre 300 mAhg^{-1} e una bassissima capacità irreversibile. Rispetto alla formulazione iniziale che prevedeva una percentuale di carbonio rispetto

alla grafite del 5%, tale valore è stata ulteriormente ridotto e si è verificato che ciò non ha inficiato sulla conducibilità elettrica. L'aggiunta di un disperdente non ionico si è rivelato sostanzialmente inefficace.

Nel caso del catodo, la combinazione di un disperdente non ionico (Triton X-100) e la CMC ha consentito di aumentare il carico del materiale attivo e di rendere riproducibile tale valore nel processo di produzione degli elettrodi. È stato quindi possibile realizzare un catodo partendo da una sospensione acquosa con un carico di 12 mg cm^{-1} che è un risultato interessante, considerato che l'utilizzo di un solvente ad alta tensione superficiale genera fenomeni di cracking anche a bassi spessori di coating.

Le coin cell realizzate con gli anodi e i catodi di nostra produzione hanno dato degli interessanti risultati di stabilità e di buona capacità di carica e scarica, anche maggiore rispetto ai singoli catodi di cui sono costituite. Sono stati provati in cella completa tutti i tipi catodi che sono stati studiati e, ancora una volta, la cella con il catodo CMC e Triton X-100 ha mostrato un comportamento più interessante degli altri

Sono stati infine realizzati elettrodi della dimensione di 26 cm^2 per avvicinarci all'obiettivo del terzo anno di attività dell'accordo di programma che sono stati poi montati in una pouch cell. I primi risultati sono stati abbastanza deludenti perché le curve di potenziale evidenziano una forte caduta ohmica, che si suppone sia dovuta ad una scarsa disponibilità del solvente e/o a poca adesione delle componenti della cella tra di loro. Tuttavia, le misure di impedenza affermano che la forte sovratensione non è da ascrivere alla natura dell'elettrodo ma piuttosto a problemi nell'assemblaggio della pouch cell e nel non corretto inserimento dell'elettrolita nella coffe bag. La riduzione di questa forte resistenza sarà certamente oggetto di studio per l'ultimo anno di Accordo di Programma. Per superare questo problema bisognerà intervenire sulla condizione di vuoto che vengono usate per chiudere la cella, sulla quantità di solvente e intervenire dal punto di vista manifatturiero per aumentare le aree di contatto tra gli elettrodi.

3 Riferimenti bibliografici

1. J. Li, B. Armstrong, J. Kiggans, C. Daniel, D. III Wood, "Optimization of LiFePO_4 nanoparticle suspensions with polyethyleneimine for aqueous processing", *Langmuir*, 28 (2012), 3783–3790.
2. S. Ahmed, P.A. Nelson, K.G. Gallagher, D.W. Dees, "Energy impact of cathode drying and solvent recovery during lithium-ion battery manufacturing", *J. Power Sources*, 322 (2016), 169–178.
3. D.L. Wood, J.D. Quass, Li J., S. Ahmed, D. Ventola, C. Daniel, "Technical and economic analysis of solvent-based lithium-ion electrode drying with water and NMP", *Dry. Technol.*, 36 (2018), 234–244.
4. J. Li, Z. Du, R.E. Ruther, S.J. An, L.A. David, K. Hays, M. Wood, N.D. Phillip, Y. Sheng, C. Mao, "Toward low-cost, high-energy density, and high-power density lithium-ion batteries", *JOM*, 69 (2017), 1484–1496.
5. J. Li, Y. Lu, T. Yang, D. Ge, D.L. Wood, Z. Li, "Water-Based Electrode Manufacturing and Direct Recycling of Lithium-Ion Battery Electrodes—A Green and Sustainable Manufacturing System", *iScience*, 23 (2020), 101081
6. Z. Du, K.M. Rollag, J. Li, S.J. An, M. Wood, Y. Sheng, P.P. Mukherjee, C. Daniel, D.L. Wood II, "Enabling aqueous processing for crack-free thick electrodes", *J. Power Source*, 354 (2017), 200-206.
7. P. Prosini, "Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries The Use of Environmentally Friendly Iron in Lithium Batteries", Springer London Dordrecht Heidelberg New York, ISBN 978-0-85729-744-0 e-ISBN 978-0-85729-745-7
8. K. Zaghib, M. Dontigny, P. Charest, J.F. Labrecque, A. Guerfi, M. Kopec, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, "Aging of LiFePO_4 upon exposure to H_2O ", *J. Power Sources*, 185 (2008), 698–710; J.F. Martin, M. Cuisiniera, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, "More on the reactivity of olivine LiFePO_4 nanoparticles with atmosphere at moderate temperature" *J. Power Sources*, 196 (2011), 2155–2163; M. Cuisinier, J.F. Martin, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, "Moisture driven aging mechanism of LiFePO_4 subjected to air exposure", *Electrochem. Comm.*, 12 (2010), 238–241.
9. W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, "Design of Aqueous Processed Thick LiFePO_4 Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery", *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009), A133–A144; A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghib, "LiFePO₄ water-soluble binder electrode for Li-ion batteries", *J. Power Sources*, 163 (2007), 1047–1052; J. Li, C. Rulison, J. Kiggans, C. Daniel, D.L.

Wood, J. *Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1152–A1157.

10. W. Percher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, “Optimizing the surfactant for the aqueous processing of LiFePO_4 composite electrodes”, *Journal of Power Source*, 195 (2010), 2835-32843.