



Ricerca di Sistema elettrico

Prestazioni di catodi a base di NMC e bio-char ottenuti da formulazioni acquose e leganti naturali

F. Soavi, A. Brilloni, G. E. Spina, F. Poli



PRESTAZIONI DI CATODI A BASE DI NMC E BIO-CHAR OTTENUTI DA FORMULAZIONI ACQUOSE E LEGANTI NATURALI

F. Soavi, A. Brilloni, G. E. Spina, F. Poli

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA65 - Realizzazione di catodi per batterie con anodi di litio metallico 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di *collaborazione "Realizzazione di catodi per batterie con anodi di litio metallico"*

Responsabile scientifico Francesca Soavi, Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" Alma Mater Studiorum Università di Bologna

Responsabile scientifico ENEA: Margherita Moreno

Indice

1.	SOMMARIO	4
2.	INTRODUZIONE	5
3.	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
3.1	CATODI A BASE DI NMC	6
	ELETTRODI A BASE DI PVdF	12
	ELETTRODI NMC-S2.....	12
	ELETTRODI PVNMC_1.....	14
	ELETTRODI A BASE DI PULLULANO	15
	CONFRONTO DI ELETTRODI DI NMC A BASE DI PULLULANO O PVdF NELL'INTERVALLO DI POTENZIALE RISTRETTO 2.5V-4.2V	20
3.2	CATODI A BASE DI LMNO.....	25
	ELETTRODI A BASE DI PVdF.....	26
	ELETTRODI A BASE DI PULLULANO	29
	ELETTRODI MPU01 C45 (A BASE DI PULLULANO E CARBONE COMMERCIALE SUPER C45)	29
	ELETTRODI MPU01 LAC1 (A BASE DI PULLULANO E CARBONE DA BIO-CHAR LAC1).....	32
	CONFRONTO DI ELETTRODI DI LMNO A BASE DI PULLULANO O PVdF E CARBONE COMMERCIALE O BIO-CHAR	34
4	CONCLUSIONI.....	36
5	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	36

Sommario

Nel presente Rapporto Tecnico sono descritte le attività svolte nel secondo anno di progetto nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021, in particolare per l'Obiettivo "TECNOLOGIE", tema di ricerca "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"; nello specifico, si riferisce Work package "1", linea di attività LA52, LA65 e LA80 del progetto "Accumulo elettrochimico".

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" dell'Università di Bologna (UNIBO) riguardano la realizzazione di catodi per batterie al litio metallico, in particolare per batterie al litio con catodi di nuova generazione e batterie litio-aria, con attenzione alla sostenibilità di processo produttivo e alle prestazioni dei sistemi. L'obiettivo è quello di designare un assetto produttivo dei materiali catodici alternativo a quello attuale, che prevede principalmente un processo di casting su collettori di corrente di sospensioni costituite da polveri di materiali catodici, legante Polivinilidene fluoruro (PVdF) in N-Metil-2-pirrolidone (NMP), questi ultimi composti tossici (teratogeni) per l'uomo e l'ambiente. Inoltre, durante un eventuale processo di incenerimento convenzionale di tali materiali a fine vita, il legante può generare fluorocarburi volatili e tossici. L'uso di leganti naturali, biodegradabili e processabili da soluzioni acquose permette pertanto di ridurre costi e impatto ambientale del processo produttivo dei catodi (low carbon footprint). In un'ottica di economia circolare sono studiati metodi per la valorizzazione di materiali derivanti dalla raw materials supply chain, in particolare materiali ottenuti da pirolisi di biomasse e privi di metalli pesanti, per produrre componenti carboniose conduttive ad elevata area superficiale da adottare nelle formulazioni dei catodi.

1. Introduzione

L'attività di ricerca qui presentata mira a delineare strategie che mirino contemporaneamente alla realizzazione di sistemi elettrochimici di accumulo dell'energia ad elevate prestazioni e alla loro produzione tramite processi sostenibili, che valorizzano materiali green e di scarto.

In particolare, il macro-obiettivo è quello di dimostrare la fattibilità di processi produttivi di batterie litio-ione che rispondano ai seguenti Green Chemistry Principles:

- Principio 1. Prevenzione, tramite la sostituzione polimeri fluorurati, come il Polivinilidenfluoruro (PVdF) e solventi organici tossici, come il N-Metil-2-pirrolidone (NMP) necessario per la solubilizzazione de PVdF
- Principio 6. Progettazione per l'efficienza energetica, mediante il disegno di processi produttivi di catodi in atmosfera ambiente utilizzando sospensioni acquose.
- Principio 7. Uso di materie prime rinnovabili, valorizzando materiali organici di scarto per ottenere carboni conduttivi da utilizzare nei catodi compositi.
- Principio 10. Design per la degradazione, sostituendo il legante attualmente utilizzato (PVdF) con polimeri biodegradabili quali il pullulano.

L'attività di ricerca condotta il primo anno di progetto ha dimostrato la possibilità di utilizzare un polimero naturale processabile in acqua, come il pullulano, per la realizzazione di elettrodi carboniosi di elevato spessore capaci di operare a potenziali elevati (LA52).

L'elaborazione di questi risultati è proseguita nel primo periodo del secondo anno di progetto al fine di preparare l'articolo pubblicato in Open Access: *G. E. Spina, F. Poli, A. Brilloni, D. Marchese, F. Soavi, Natural Polymers for Green Supercapacitors, Energies, 2020, 13, 3115.*

Inoltre, è stato completato lo studio del metodo basato sulla spettroscopia di impedenza per valutare l'efficienza della rete di percolazione elettronica delle sospensioni carboniose, proposto nel primo anno di progetto. Tale approccio permette di sviluppare un metodo predittivo che permetta di determinare la migliore composizione delle sospensioni per la realizzazione degli elettrodi. Questo studio ha portato alla preparazione dell'articolo pubblicato in Open Access "*Improving the electrical percolating network of carbonaceous slurries by super-concentrated electrolytes: an electrochemical impedance spectroscopy study*" di *A. Brilloni, F. Poli, G. E. Spina, D. Genovese, G. Pagnotta, F. Soavi, Journal of Applied Materials and Interfaces*, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02439>

Seguendo tali promettenti risultati, il secondo anno è stato dedicato all'indagine di varie formulazioni elettrochimiche per la realizzazione dei catodi di batterie litio-ione ad alto potenziale (come NMC e LMNO) utilizzando sospensioni acquose e legante a base di pullulano e carbone da biomassa come additivo conduttore. In particolare, è stato utilizzato carbone da lignina, ottenuto mediante il processo individuato il primo anno

Sono stati condotte analisi morfologiche, strutturali e termogravimetriche. Test elettrochimici preliminari sono stati eseguiti confrontando i risultati con quelli ottenuti con elettrodi preparati con diversi leganti commerciali a base di PVdF.

Le attività condotte durante il secondo anno e i principali risultati ottenuti sono descritti nella sezione successiva.

2. Descrizione delle attività svolte e risultati

In questo paragrafo sono riportati e discussi i risultati ottenuti durante il secondo anno di progetto, ossia lo studio di catodi ad alto potenziale di batterie litio-ione realizzati con legante a base di pullulano. In particolare, la Sezione 2.1. è dedicata allo studio di elettrodi a base di NMC (ossido di nichel manganese cobalto). Tali elettrodi hanno un potenziale di lavoro di circa 4 V e rappresentano un primo passo verso la

realizzazione di catodi operanti a potenziali superiori, come quelli a base di LMNO (ossido di nichel manganese) caratterizzati da potenziali di lavoro superiori. La Sezione 2.2 riporta i risultati dello studio di elettrodi a base di LMNO nei quali è stato utilizzato carbone da biomassa, in particolare lignina, come additivo conduttore. Le prestazioni degli elettrodi a base di pullulano sono state confrontate con quelle di catodi ottenuti mediante un approccio convenzionale, ossia utilizzando legante a base di PVdF.

Per tutte le formulazioni, gli elettrodi sono stati preparati per casting su collettori di alluminio (20 µm di spessore) preventivamente trattati con KOH (soluzione al 5% wt.) per 1 minuto, lavati in acqua milliQ e asciugati per una notte a 60°C, al fine di rimuoverne il nativo strato di passivazione.

I fogli di alluminio sono stati ricoperti con compositi a base di NMC532 (Shandong Gelon Lib.Co) o LMNO (NEI Corporation), carbone additivo conduttore e legante mediante un Minicoater (MC20) con uno spessore della stesa di 8 mil, utilizzando rulli da 250 mm (o di 500 mm dove indicato), e successivamente essiccati a 60° C per una notte. In seguito, dischi di 0.9 cm o 1.6 cm di diametro venivano campionati dalle stese di composito su alluminio mediante puncher, pesati, pressati a 4 Ton/cm², seccati nuovamente sottovuoto dinamico (forno BUCHI) per una notte per eliminare ogni traccia di acqua, e portati in dry box (MBraun, atmosfera di Argon, H₂O e O₂ < 1 ppm).

Per la realizzazione degli elettrodi sono state utilizzate sia sospensioni acquose con legante a base di pullano (TCI Europe, Zwijndrecht, Belgium) che organiche con diversi leganti commerciali a base di PVdF). In quest'ultimo caso il mezzo disperdente era il solvente N-metil pirrolidone (NMP). Per le sospensioni acquose è stato utilizzato l'additivo carbonioso Super C45 (Imerys), per quelle organiche il carbone Super C65 (Timcal). Questa scelta è stata fatta in quanto i data sheet dei due carboni ne consigliano l'utilizzo rispettivamente nei due differenti ambienti acquoso e organico. Nel caso degli elettrodi preparati da sospensioni acquose, la fase di seccaggio avveniva a 60 °C. Per gli elettrodi ottenuti da PVdF con NMP, la fase di seccaggio avveniva a 80 °C.

La composizione nominale dei compositi era 85% NMC or LMNO, 10% additivo conduttore carbonioso e 5% legante. Il legante è composto da una soluzione di Pullulano e Glicerolo. Prima dell'uso il pullulano veniva disciolto in una soluzione acquosa contenente glicerolo come plasticizzante in rapporto 1:1. La percentuale in peso di acqua milliQ in cui venivano disciolte le componenti variava in base alla stesa, con percentuali comprese tra 40 e 60%.

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi è stata condotta tramite voltammetria ciclica (CV) e cariche/scariche galvanostatiche e diverse correnti (GCPL) utilizzando diversi tipi di celle: celle in Teflon a T (BOLA) con collettori di corrente in acciaio AISI 316 L (1 cm di diametro) compressi tramite una molla posizionata sul retro del cilindro di acciaio, celle El-cell o coin cells 2032. L'elettrolita era LP30 (LiPF₆ 1M in etilene carbonato:dimetil carbonato 1:1). È stato usato un separatore Celgard (2300, spessore 25µm,) e litio come riferimento e contro elettrodo. Prima dell'uso il litio veniva pulito meccanicamente per rimuovere lo strato di passivazione e rendere la superficie a specchio. Il separatore era imbibito per una notte in LP30 separatore prima dell'assemblaggio e dei test delle celle, entrambi condotti in glove box.

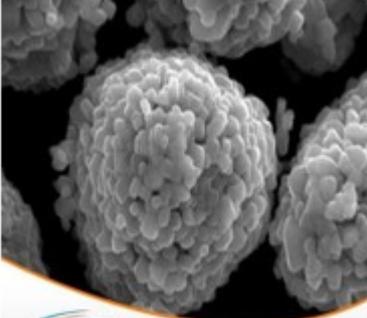
3.1 Catodi a base di NMC

Come primo passo verso la realizzazione di catodi operanti ad elevato potenziale mediante un processo acquoso con pullulano come legante, inizialmente è stato deciso di indagare la possibilità di realizzare elettrodi a base NMC532 (ossido di nichel manganese e cobalto) commerciale (Shandong Gelon Lib.Co). La scheda tecnica di tale materiale prodotta dal produttore è sotto riportata

Sono stati realizzati sia elettrodi con legante a base di pullulano (sospensioni acquose) sia catodi con legante a base di diversi tipi di legante a base di PVdF (Solef, Fluka e ARKEMA) (sospensioni organiche con NMP).

È stato valutato l'effetto del tempo e del tipo (manuale o con mulino planetario) di miscelazione della sospensione utilizzata per il casting e della sua diluizione e della sua diluizione. La Tabella 1 riporta i codici delle stese (composito su alluminio) e degli elettrodi e le relative modalità di preparazione.

Data Sheet della polvere catodica NMC532 (<http://www.libgroup.net/index.html>)



Type	PLB-H5
Application	High capacity
Ni:Mn:Co	5:3:2
Particle Size D50	9.0-12.0 micron
Tap density	>=2.30g/cm ³
Specific surface area	0.2-0.5m ² /g
Electrochemical Performance	>=155mAh/g(0.2C, 4.2-2.7V, Button half open cell) First discharge efficiency(%) 89-90%


One stop service
 www.libgroup.net Materials, equipment, technology

Tabella 1. Codici delle stese e degli elettrodi di compositi a base di NMC e legante di pullulano o PVdF e relative modalità di preparazione.

Codice stesa	Legante	Miscelazione della Slurry	Rapporto solvente/composito %p/p
PU02 ^c	PULLULANO	Mulino planetario per 180 min	60
PU04 ^c		Mulino planetario per 180 min	60
PU05		Mulino planetario per 20 min	60
PU05bis(M)		Premacinazione delle polveri a secco per 30 min, seguita da miscelazione per 20 min, entrambe con mulino planetario	40
PU05tris(M)		Mulino planetario per 80 min	
PU05_R (M)		Manuale	
PU06		Manuale	60
PU07/P		Mulino planetario per 180 min	60
PU07/NP ^a		Manuale	60
PU08/P		Manuale	60
SB1/P	PVdF SOLEF	Mulino planetario per 180 min	60
SB1/NP ^a		Manuale	60
SB2/P	PVdF ARKEMA	Mulino planetario per 180 min	60
NMC_S1 ^{a, b}	PVdF 6022	Premacinazione delle polveri a secco per 30 min, seguita da miscelazione per 180 min, entrambe con mulino planetario	60
NMC_S2	PVdF FLUKA	Mulino planetario per 80 min	
PVNNMC_1		Manuale	

^a Elettrodi non Pressati, ^b composizione: 76,5% NMC, 12% PVdF, 11,5% SuperC65, ^c rullo da 500 mm

Prima di essere stese su alluminio le sospensioni venivano miscelate a mano (con mortaio) o con mulino planetario (FRITSCH, Pulverisette) utilizzando una giara (volume 12 mL) e sfere (10 sfere di 5 mm diametro) in tungsteno. Come descritto nel seguito sono stati utilizzati diversi tempi di miscelazione della sospensione al fine di individuare la migliore procedura preparativa degli elettrodi. Sono state realizzati 10 diversi campioni di NMC con pullulano e 6 con diversi tipi di pVdF.

È stata fatta anche una prova aggiungendo acido fosforico nella sospensione acquosa al fine di tamponare l'aumento di pH dovuto a relazione di NMC con acqua e quindi per evitare la conseguente passivazione dell'alluminio [A. Kazzazi et al., *ACS Appl. Mater. Interface*, 10 (2020) 17214] ma la prova è stata fallimentare e non viene riportata

3.1.1 Analisi morfologica e strutturale

Al fine di ottimizzare la procedura preparativa dei catodi a base di NMC e pullulano sono state condotte analisi di microscopia a scansione elettronica (SEM) e diffrazione XRD. Alcuni campioni sono stati inoltre caratterizzati mediante analisi termogravimetrica al fine di stimare l'effettivo contenuto di NMC nei compositi. I risultati di queste analisi sono riportati in questa sezione.

La Figura 1 riporta le immagini SEM di campioni delle stese PU05, PU06, e NMCS2 ottenute con condizioni molto differenti (Vd. Tabella 10). In particolare, PU05 e PU06 sono state realizzate con pullulano ma con tempi di milling differenti, di 20 e 180 minuti rispettivamente. NMCS2 è stata realizzata con con PVdF Fluka e con tempo di milling di 3 ore. L'analisi EDS abbinata a quella SEM ha confermato la stechiometria dell'ossido NMC532, e ha indicato che il rapporto tra i metalli non viene alterato durante il processo di realizzazione degli elettrodi sia in ambiente acquoso che organico.

L'elevato potere ossidante di NMC e la sua tendenza a dare idrolisi basica in ambiente acquoso possono determinare reazioni secondarie indesiderate con le soluzioni acquose di leganti organici. Pertanto, al fine di valutare l'insorgenza di tali fenomeni nelle soluzioni acquose di pullulano e NMC, campioni delle stese riportate in Tabella 1 sono state sottoposte ad analisi XRD.

Le Figure 2, 3 e 4 riportano rispettivamente i diffrattogrammi XRD della polvere NMC, dei campioni a base di PVdF e di alcuni a base di pullulano. In Figura 2, è anche riportato per confronto il diffrattogramma ottenuto dal data base ICDD (scheda ICDD 01-070-4314). I picchi di diffrazione sono leggermente e sistematicamente spostati verso i bassi angoli per la polvere e indicano un reticolo maggiormente espanso (picchi attribuiti secondo *Electrochem. Energy Reviews*, <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00053-3>).

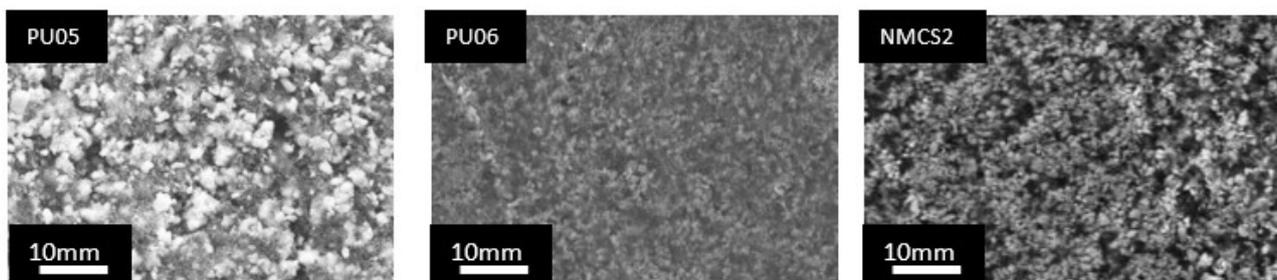


Figura 1. Immagini SEM di campioni delle stese di NMC con pullulano (PU05, PU06) e PVdF Fluka (NMCS2).

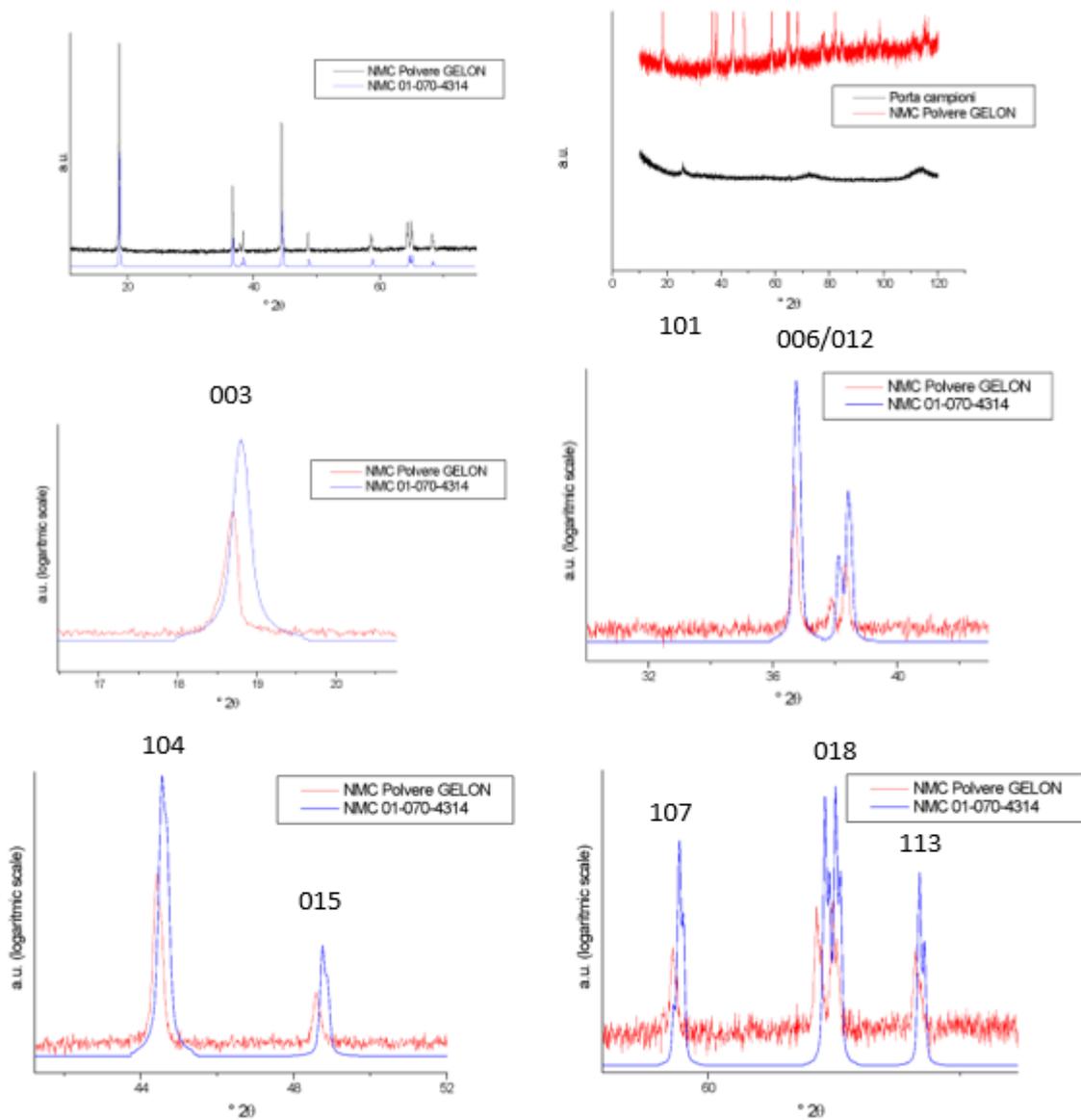


Figura 2. Diffrattogrammi XRD della polvere NMC e di NMC811 da database ICDD (scheda ICDD 01-070-4314)

La Figura 3 confronta i diffattogrammi degli elettrodi a base di diversi tipi di PVdF con quelli della polvere NMC. Nel caso degli elettrodi, ai picchi corrispondenti al materiale attivo si sovrappone a una larga banda da attribuire al polimero. La Figura 4 confronta i diffattogrammi degli elettrodi a base di pullulano con quelli della polvere NMC. Anche in questo caso ai picchi corrispondenti al materiale attivo si sovrappone a una larga banda da attribuire al polimero. La Figura 5 confronta i diffattogrammi dei campioni NMCS2 (con pVdF) e PU05 e PU06 (con pullulano). I diffattogrammi non mostrano differenze significative tra i campioni ottenuti con pVdF o pullulano, comunque da approfondire ulteriormente.

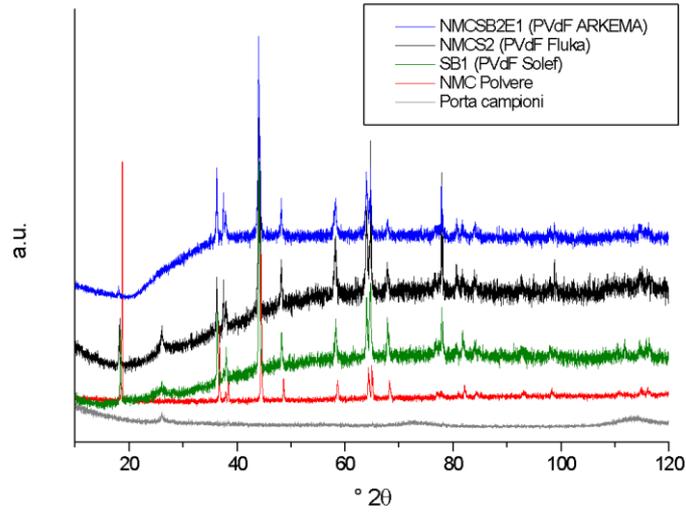


Figura 3. Diffrattogrammi XRD degli elettrodi a base di diversi tipi di PVdF e della polvere NMC.

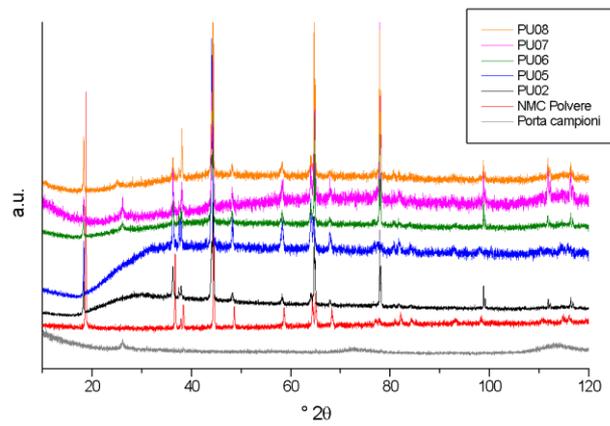


Figura 4. Diffrattogrammi XRD degli elettrodi a base di pullulano e della polvere NMC.

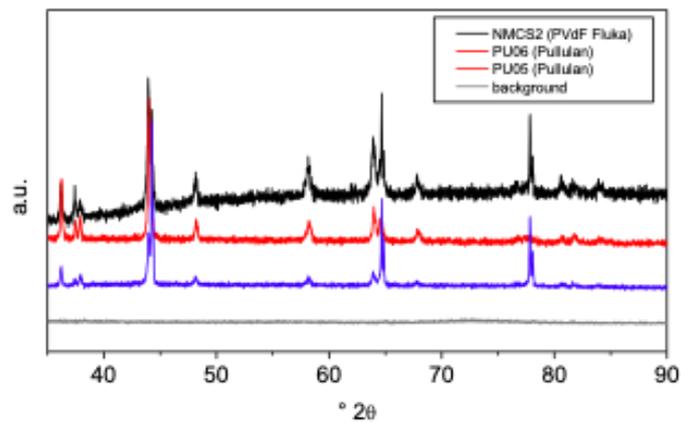


Figura 5. Confronto dei diffrattogrammi XRD degli elettrodi NMCS2 (con pVdF) e PU05 e PU06 (con pullulano).

Infine, la Figura 6 riporta i profili termogravimetrici di campioni a base di NMC e PVdF o pullulano, ottenuti sotto flusso di Argon (40 cc/min) e ossigeno (60 cc/min) con una rampa termica di 30 °C/min. La perdita di massa è da mettere in relazione con la combustione della frazione organica dei compositi, ossia legante e carbone. Pertanto, la massa residua al termine della scansione termica può essere considerata rappresentativa del contenuto di NMC nel composito, che risulta circa dell'85% come atteso dalla formulazione. È interessante notare la stabilità termica del pullulano, confrontabile con quella del PVdF.

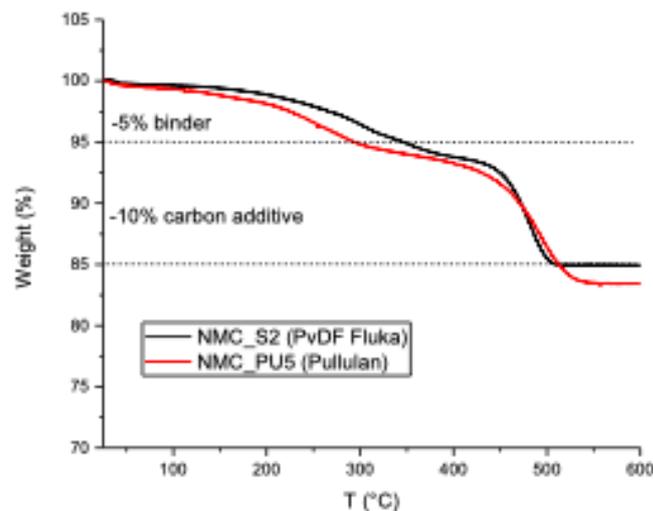


Figura 6. Profili termogravimetrici dei campioni a base di NMC e pVdF o pullulano ottenuti sotto flusso di Ar/O₂ con una rampa termica di 30 °C/min (la massa del collettore di corrente in alluminio è esclusa).

3.1.2. Caratterizzazione elettrochimica dei catodi a base di NMC e pullulano o PVdF

Tutti gli elettrodi a base di NMC e pullulano (PU) o PVdF sono stati caratterizzati mediante voltammetria ciclica per valutarne la capacità specifica. Tali misure hanno permesso di effettuare un primo screening degli elettrodi seguito da cariche/scariche galvanostatiche a diverse C-rate. Tutte le misure sono state condotte a 2 elettrodi, quindi i risultati si riferiscono a celle Li/NMC.

In particolare, se non diversamente indicato, i test elettrochimici sono consistiti nella seguente serie di esperimenti: 4 cicli di voltammetria ciclica a 20 μ V/s a diverse tensioni di cella (≥ 4.2 V), 10 cariche/scariche galvanostatiche a C/10, 4 cicli di voltammetria ciclica a 20 μ V/s per verificare eventuali variazioni della capacità specifica a seguito di processi di formazione del SEI, rate capability test a C/5, C/3, C/1, C/5 (3 cicli per ogni corrente), e ripetuti cicli galvanostatici a C/3 per valutare la stabilità (cycle life). Per i rate-capability e cycle life test la carica veniva eseguita a C/5. La C-rate era calcolata considerando il valore nominale della capacità specifica di 150 mAh per grammo di NMC, riportato dal produttore (se non diversamente indicato). La Tabella 2 riporta le composizioni, i dettagli preparativa, la massa, e il valore massimo della tensione di cella utilizzato durante i test di alcune tipologie di elettrodi, per i quali si riportano le caratterizzazioni elettrochimiche in questa sezione.

Tabella 2. Composizione, massa e valore massimo della tensione di cella utilizzato durante i test.

Codice	NMC (%)	Carbone conduttivo (%)	Tipo Binder	Milling a secco (min)	Solvente %	Slurry milling (min)	Composite Mass loading (mg/cm ²)	Cut-off (V)
NMC_S2	85	10 (C65)	PVdF (Fluka)	-	60	180	5.4	4.2
PVnMC_1	85	10 (C65)	PVdF (Fluka)	30	60	180	6.0	4.5
PU02_bis	85	10 (C45)	PU	-	60	180	6.2	4.2
PU06	85	10 (C45)	PU	-	60	80	5.3	4.2
PU05	85	10 (C45)	PU	-	60	20	5.3	4.2
PU05_bis(M)	85	10 (C45)	PU	30	40	20	5.6	4.5

Elettrodi a base di PVdF

Elettrodi NMC-S2

Elettrodi NMC-S2 sono stati utilizzati per avere dei valori di riferimento con cui confrontare successivamente i risultati ottenuti con elettrodi a base di pullano. L'elettrodo testato ha una massa di materiale composto di 5.39 mg cm⁻², corrispondente ad una massa di NMC di 4.58 mg cm⁻². La Figura 7 riporta le voltammetrie cicliche a 20 μV s⁻¹ tra 2.5 V e 4.2 V vs Li⁺/Li prima (linea rossa) e dopo (linea blu) i 10 cicli a C/10 e il test di rate capability. La forma della voltammeteria è analoga a quanto atteso per NMC532.

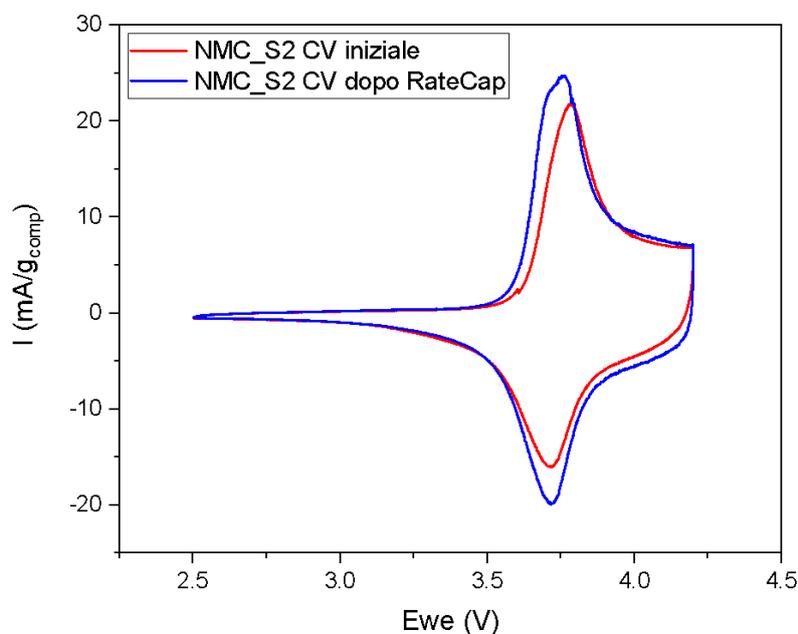


Figura 7. Profili voltammetrici a 20 μV/s dell'elettrodo NMC_S2 (5.39 mg/cm² di composto), prima e dopo 10 cicli galvanostatici di carica-scarica a C/10 e il rate capability test. Le correnti sono normalizzate al contenuto di composto.

Su tale elettrodo sono state condotte 10 cariche/scariche galvanostatiche di condizionamento ad una C-rate di C/10. I corrispondenti profili galvanostatici i sono riportati in Figura 8. È stata impostata una corrente pari

a 31.5 μA , calcolata sulla capacit  teorica di 150mAh/g. Il valore massimo di capacit  dell'elettrodo era di 95 mAh/g di composito. In figura 9 sono rappresentate le capacit  e l'efficienza coulombica valutate durante i test a C/10 e di Rate Capability. In Tabella 3 sono riportati i valori di capacit  specifica dell'elettrodo a diverse correnti misurati durante i rate capability test in figura 9, ovvero dal ciclo 11 al 22.

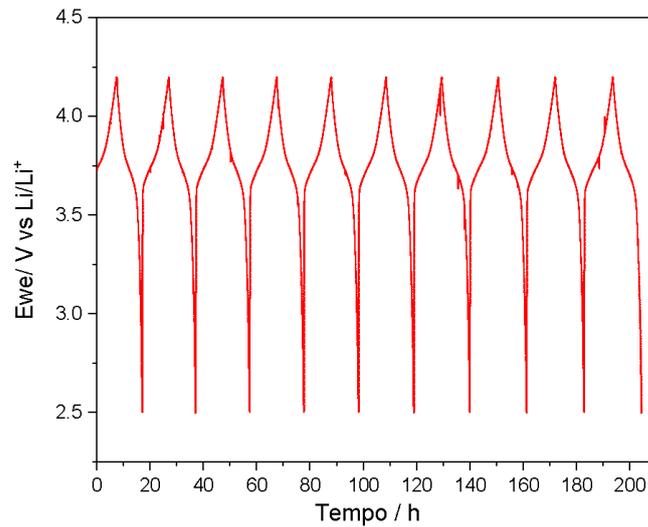


Figura 8. Profili galvanostatici di carica-scarica a C/10 dell'elettrodo NMC-S2

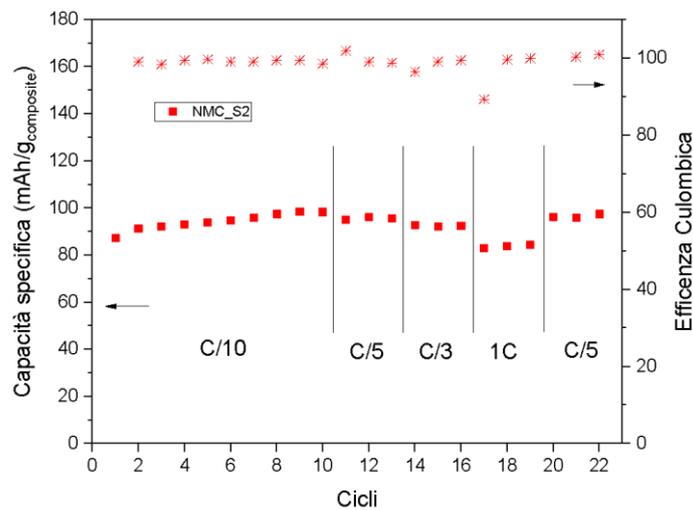


Figura 9 Capacit  specifica ed efficienza coulombica per elettrodo NMC_S2 per i cicli di condizionamento e rate capability.

Tabella 3 Capacit  specifica dei cicli di rate capability

Ciclo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
C-rate	C/5	C/5	C/5	C/3	C/3	C/3	1C	1C	1C	C/5	C/5	C/5
Capacit� su composito mAh/g	95.1	96.3	95.7	92.8	92.2	92.5	82.8	83.7	84.3	96.3	96.0	97.4

Elettrodi PVNMC_1

Al fine di ottenere maggiori valori di capacità specifica, l'elettrodo PVNMC_1 è stato testato in una finestra di potenziale più ampia rispetto a quella utilizzata per l'elettrodo NMC_S2, ossia da 2.5 V a 4.5 V vs Li⁺/Li. La prima misura effettuata è stata quella del condizionamento con cicli di carica/scarica a C/10, tra 2.5V e 4.5V vs Li⁺/Li, impostata considerando una capacità specifica pari 150 mAh/g di NMC. Successivamente è stata condotta una prova di rate-capability, a C/5, C/3, C/1, C/5 (3 cicli per ogni corrente), alla quale è seguito una ulteriore misura di voltammetria. La Figura 10 riporta i profili galvanostatici a diverse correnti. Dopo i primi 10 cicli a C/10 e dopo le misure di rate capability test, sono state condotte misure voltammetriche di controllo ottenute a 20 μV/s, riportate in Figura 11. Notiamo che le curve di Figura 11 sono perfettamente sovrapponibile, quindi l'elettrodo non ha subito degradazione dopo il test condotto ad alte correnti di scarica di 1C.

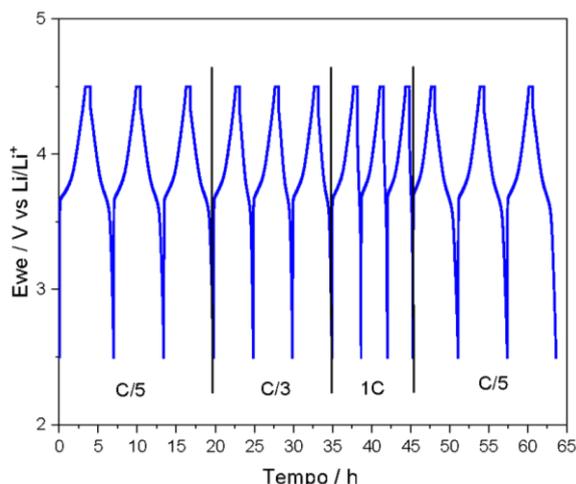


Figura 10. Profili galvanostatici di carica-scarica a C/5, C/3 e C/1 dell'elettrodo PVNMC_1.

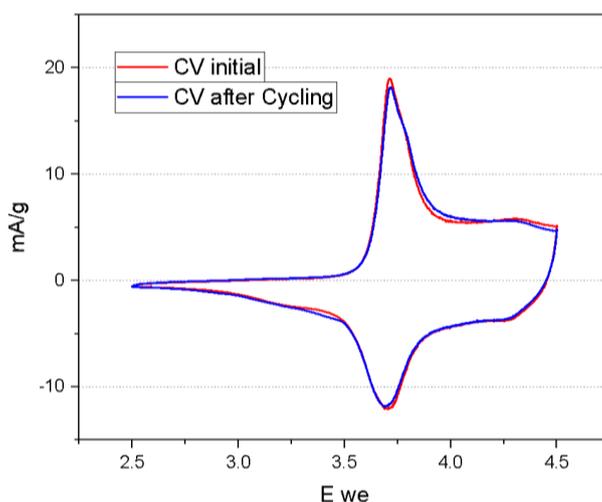


Figura 11. Profili voltammetrici a 20 μV/s dell'elettrodo PVNMC_1 (6.0 mg/cm² di composito), prima (linea rossa) e dopo (linea blu) la misura di rate capability. Le correnti sono normalizzate al contenuto di composito.

La Figura 12 riporta l'andamento della capacità specifica con il susseguirsi dei cicli a diverse C-rate. Dopo il rate capability test, la misura è proseguita con 90 cicli a C/5. I valori di capacità di questo elettrodo sono inferiori a quelle del precedente NMC_S2. Questo è dovuto probabilmente al fatto che non è stata eseguita

una opportuna formazione degli strati di passivazione (Selective Electrolyte Interface, SEI) in quanto non è stata eseguita una lenta voltammetria iniziale prima dei cicli galvanostatici a C/10.

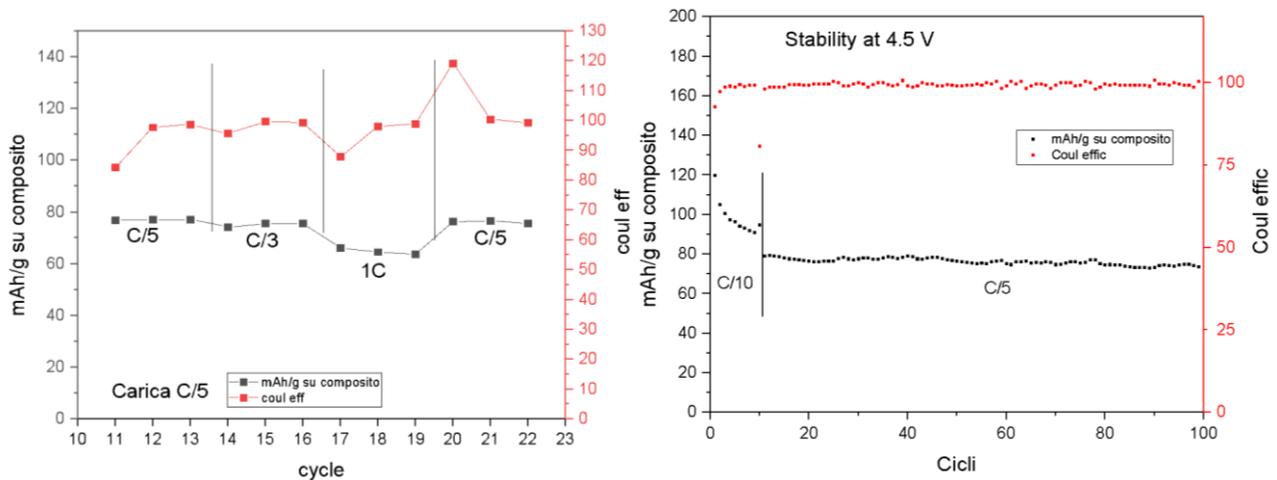


Figura 12. Andamento della capacità specifica dell'elettrodo PVNMC_1 con il susseguirsi dei cicli a diverse C-rate (sulla sinistra si riporta lo zoom di tale andamento tra il ciclo 11 e 22).

Elettrodi a base di pullulano

Elettrodo PU02_bis

I primi test condotti con elettrodi base di pullulano sono stati effettuati in una finestra di potenziale ristretta, ossia tra 2.5 V e 4.2 V vs Li⁺/Li.

Le Figure 13, 14 e 15 riportano i risultati dei test galvanostatici e voltammetrici di un elettrodo PU02_bis, a base di pullulano e ottenuto mediante 3 ore di ball milling delle sospensioni acquose prima del processo di casting. La prima misura effettuata è stata quella del condizionamento con cicli di carica/scarica a C/10, tra 2.5V e 4.2V vs Li⁺/Li, impostata considerando una capacità specifica pari 150 mAh/g di NMC. Successivamente è stata condotta una prova di rate-capability, a C/5, C/3, C/1, C/5 (3 cicli per ogni corrente), alla quale è seguito una misura voltammetrica. I profili galvanostatici sono riportati in Figura 13, quello voltammetrico in Figura 14.

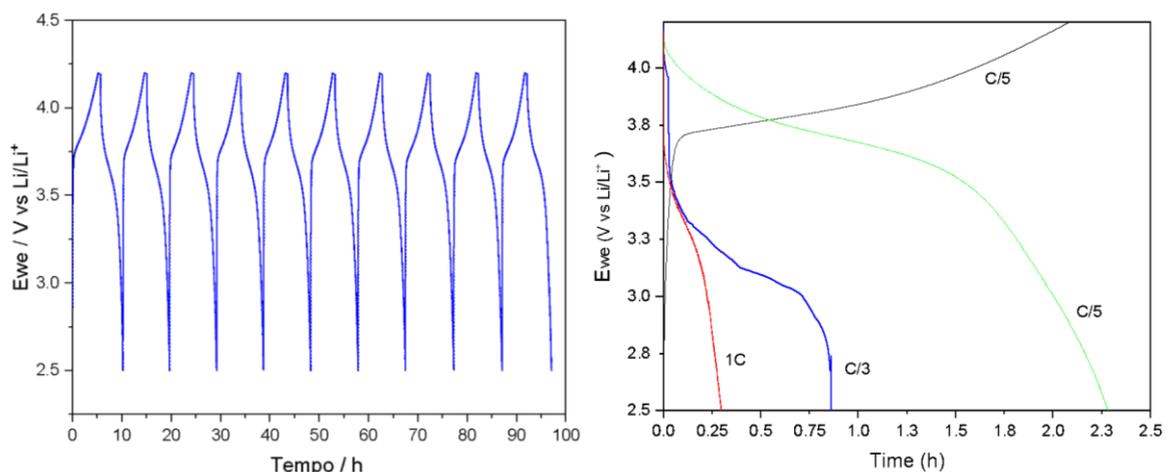


Figura 13. Profili galvanostatici di carica-scarica a C/10, C/5, C/3 e C/1 dell'elettrodo PU02_bis.

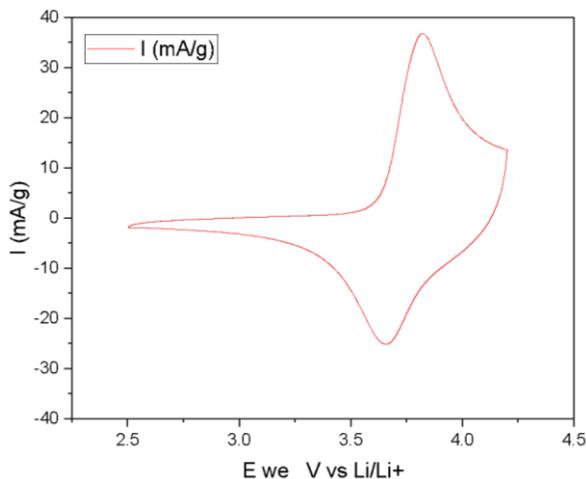


Figura 14. Profili voltammetrici a 20 $\mu\text{V/s}$ dell'elettrodo PU02_bis (6.2 mg/cm² di composto), dopo 22 cicli a C-rate differenti. Le correnti sono normalizzate al contenuto composto

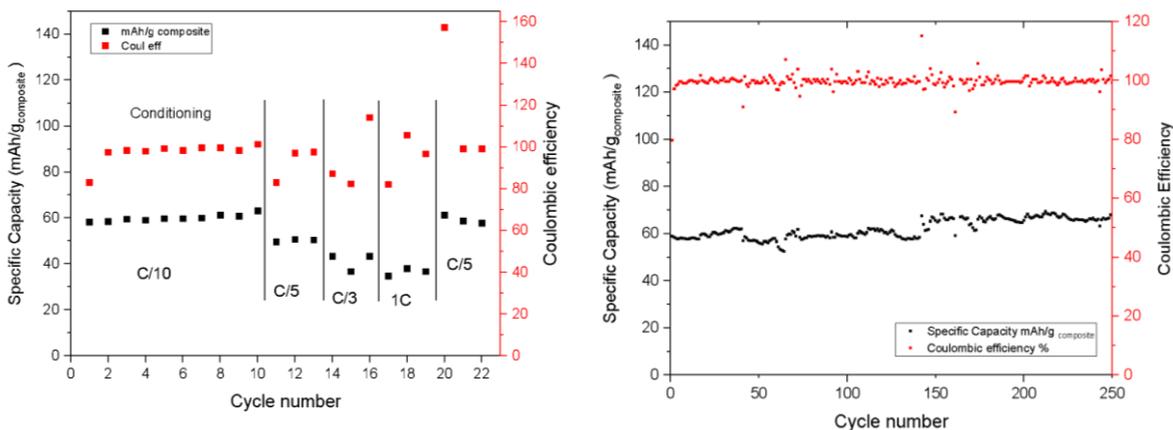


Figura 15. Andamento della capacità specifica dell'elettrodo PU02_bis con il susseguirsi dei cicli a diverse C-rate (sulla sinistra) e mantenendo costante la C-rate di scarica a C/5 (destra)

La Figura 15 riporta i valori di capacità specifica ottenuti a diverse C-rate. Risultano pari a ca. 60 mAh/g di composto e a 70 mAh/g di NMC. I valori particolarmente bassi sono da imputare al prolungato tempo di mescolamento delle polveri in ambiente acquoso, che altera la superficie di NMC a seguito di reazioni di idrolisi o di scambio ionico $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ nella struttura dell'ossido.

Comunque, lo studio di cycle-life riportato in Figura 15, ha suggerito che l'uso del pullulano non modifica la stabilità dell'elettrodo, che mantiene la propria capacità per 250 cicli.

Inoltre, su un differente elettrodo PU02_bis è stato effettuato uno studio voltammetrico portando l'elettrodo a potenziali superiori, sino a 4.8 V (Figura 16). La Tabella 5 riporta i valori di capacità e di efficienza coulombica per ogni ciclo. Tale studio ha indicato che è possibile ottenere una buona reversibilità del processo anche a tali elevati potenziali. Parallelamente, come nel caso dell'elettrodo a base di PVdF (PVNMC_1), la capacità specifica aumenta. In particolare, per scansioni sino a 4.5V, si ottiene una capacità specifica di 96,5 mAh/g di NMC con un'efficienza coulombica del 98%.

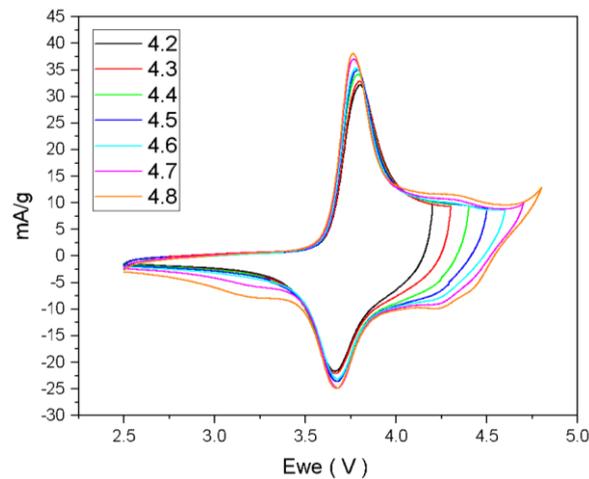


Figura 16. Profili voltammetrici a 50 $\mu\text{V/s}$ dell'elettrodo PU02_bis (6.4 mg/cm^2 di composto), a diverse finestre di potenziale. Le correnti sono normalizzate al contenuto composto

Tabella 5. Capacità specifica dell'elettrodo PU02_bis (6.2 mg/cm^2 di composto) da misura voltammetrica a 20 $\mu\text{V/s}$ tra 2.5 V e diversi potenziali superiori

PU02_bis	4.2 V	4.3 V	4.4 V	4.5 V	4.6 V	4.7 V	4.8 V
Capacità specifica (mAh/g di NMC)	72,2	81,0	89,5	96,5	102,5	114,3	131,9
Efficienza coulombica %	98	98	98	98	97	97	95

Al fine di verificare se il tempo di miscelazione della sospensione prima del casting avesse un impatto sulle prestazioni dell'elettrodo, è stato caratterizzato un elettrodo PU06, ottenuto accorciando i tempi di miscelazione a 80 minuti. I risultati sono di seguito riportati.

Elettrodo PU06

Le Figure 17, 18 e 19 riportano i risultati dei test voltammetrici e galvanostatici di un elettrodo PU06, a base di pullulano e ottenuto mediante 80 minuti di ball milling delle sospensioni acquose prima del processo di casting. Anche per questo tipo di elettrodo sono stati condotti test con una finestra di potenziale ristretta, ossia tra 2.5 V e 4.2 V vs Li^+/Li .

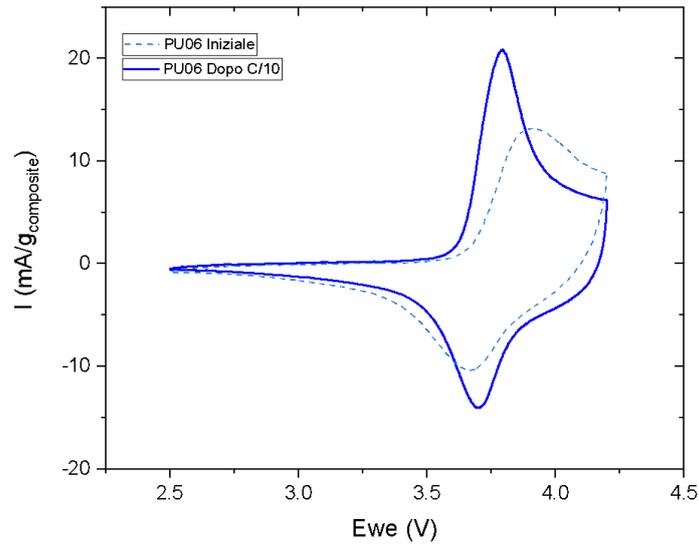


Figura 17. Profili voltammetrici a $20 \mu\text{V/s}$ dell'elettrodo PU06 (5.3 mg/cm^2 di composito), prima e dopo 10 cicli galvanostatici di carica-scarica a C/10. Le correnti sono normalizzate al contenuto di composito

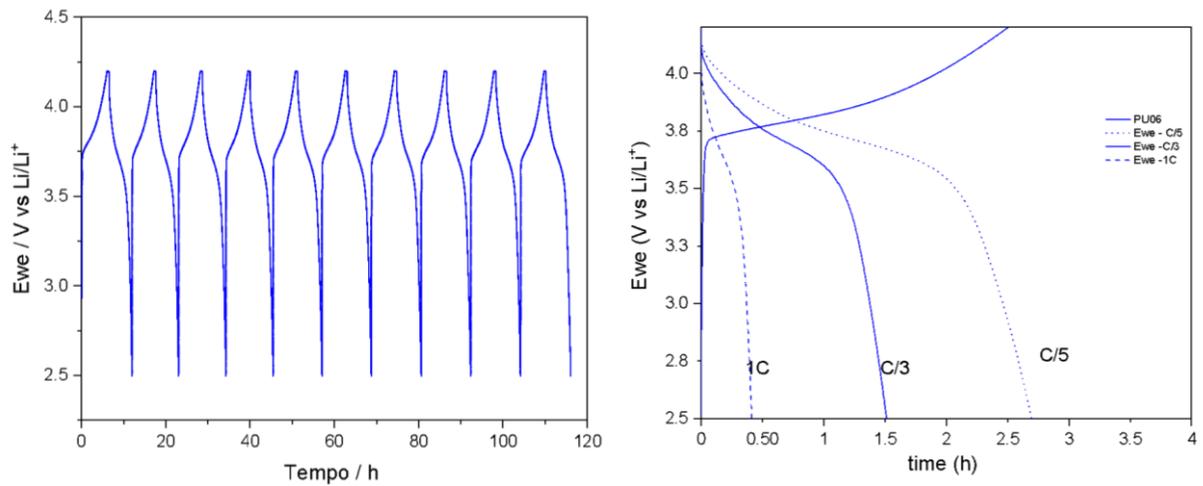


Figura 18. Profili galvanostatici di carica-scarica a C/10, C/5, C/3 e C/1 dell'elettrodo PU06.

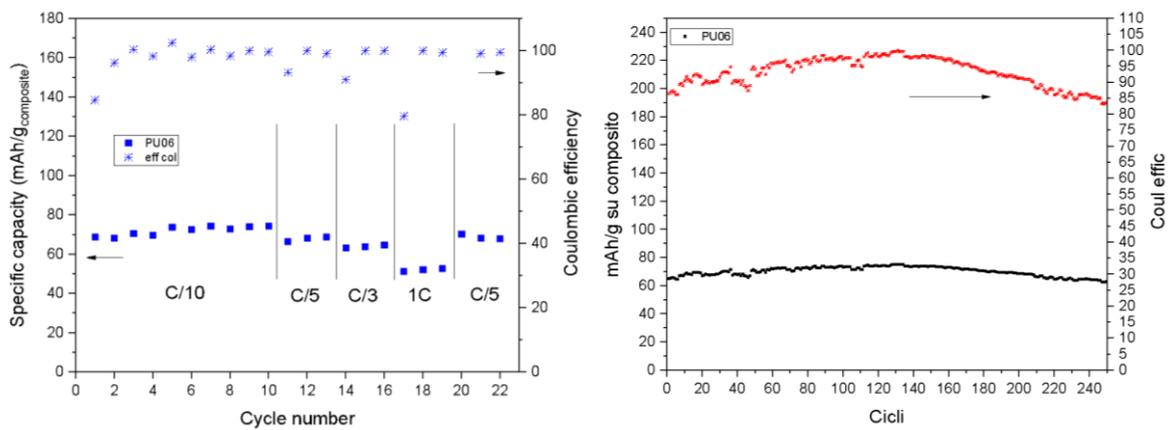


Figura 19. Andamento della capacità specifica dell'elettrodo PU06 con il susseguirsi dei cicli a diverse C-rate (sulla sinistra) e mantenendo costante la C-rate di scarica a C/5 (destra)

La Figura 17 mostra una sorta di “attivazione” dell’elettrodo dopo i cicli galvanostatici a C/10. Infatti, dopo tali cicli, la voltammetria assume una forma con picchi più definiti e la capacità specifica aumenta da 100,1 mAh/g a 107,5 mAh/g di NMC. Nonostante i valori di capacità specifica di PU06 si mantengano bassi, pari a ca. 70 mAh/g di composito e a 82 mAh/g di NMC, risultano superiori rispetto a quelli di PU02bis. Ciò suggerisce che la diminuzione del tempo di miscelazione delle polveri ha un effetto positivo sulle prestazioni. Anche in questo caso il test di cycle-life condotto su 250 cicli ha confermato la buona stabilità degli elettrodi a base di pullulano.

Il tempo di miscelazione è stato ulteriormente ridotto a 20 minuti per ottenere l’elettrodo PU05, la cui caratterizzazione elettrochimica è di seguito riportata.

Elettrodo PU05

Le Figure 20, 21 e 22 riportano i risultati dei test voltammetrici e galvanostatici di un elettrodo PU05, a base di pullulano e ottenuto mediante 20 minuti di ball milling delle sospensioni acquose prima del processo di casting. Anche per questo tipo di elettrodo sono stati condotti test con una finestra di potenziale ristretta, ossia tra 2.5V e 4.2 V vs Li⁺/Li. È interessante notare che nel caso dell’elettrodo PU05, la ciclazione a C/10 non determina un miglioramento della capacità specifica, che risulta di 82 mAh/g di composito e 96 mAh/g di NMC. Tale valore è analogo a quanto ottenuto con l’elettrodo NMCS2 a base di PVdF nella stessa finestra di potenziale.

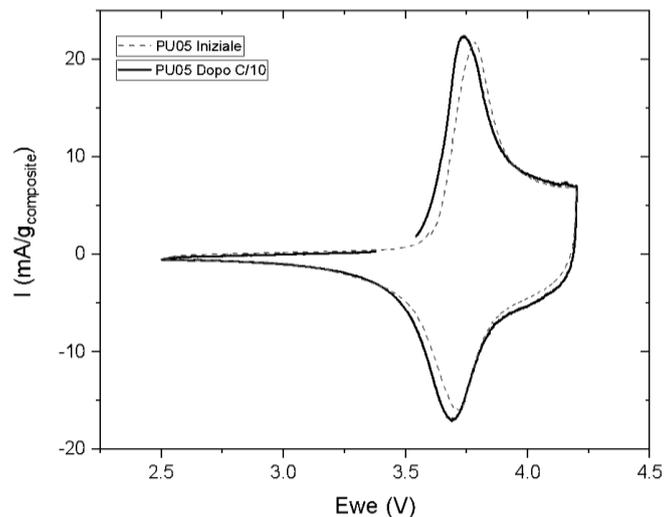


Figura 20. Profili voltammetrici a 20 $\mu\text{V/s}$ dell’elettrodo PU05 (5.3 mg/cm^2 di composito), prima e dopo 10 cicli galvanostatici di carica-scarica a C/10. Le correnti sono normalizzate al contenuto di composito.

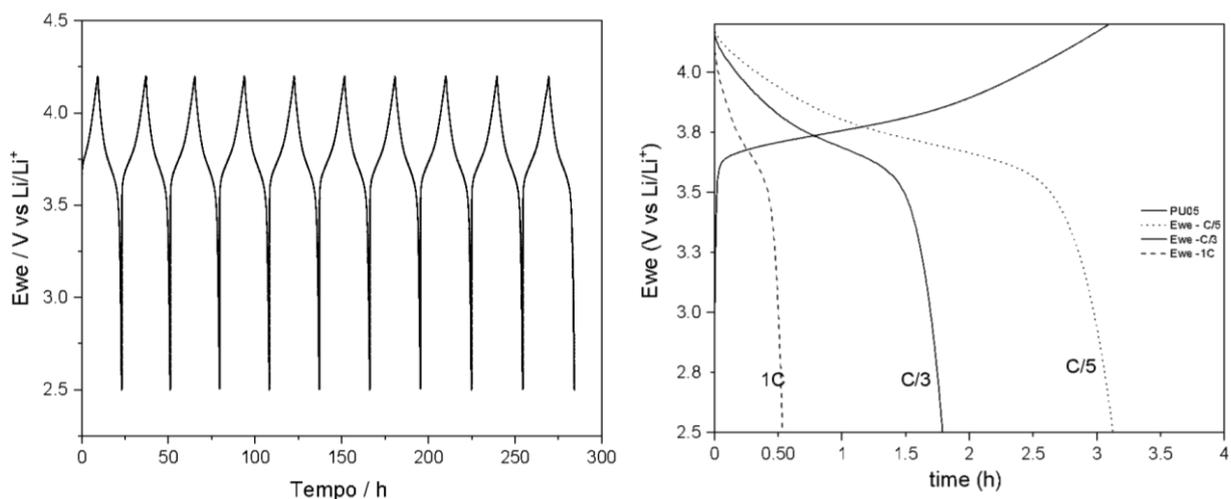


Figura 21. Profili galvanostatici di carica-scarica a C/10, C/5, C/3 e C/1 dell'elettrodo PU05

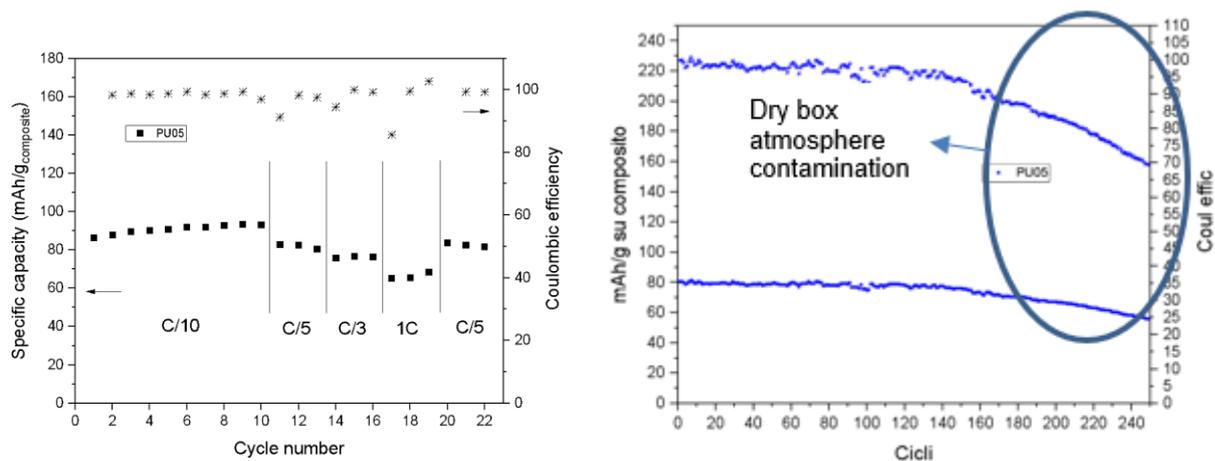


Figura 22. Andamento della capacità specifica dell'elettrodo PU05 con il susseguirsi dei cicli a diverse C-rate (sulla sinistra) e mantenendo costante la C-rate di scarica a C/5 (destra)

In Figura 22, il calo di capacità dopo il ciclo 140, è anomala e da attribuire al fatto che queste misure sono proseguite durante il periodo estivo, durante il quale il dry box è stato spento. Quindi probabilmente si è verificata una contaminazione dell'atmosfera.

Confronto di elettrodi di NMC a base di pullulano o PVdF nell'intervallo di potenziale ristretto 2.5V-4.2V

La Figura 23 confronta le voltammetrie cicliche degli elettrodi a base di pVdF (NMC_S2) o pullulano (PU02, PU05, PU06) nell'intervallo di potenziale 2.5 V - 4.2 V vs Li⁺/Li. In particolare, mostra le CV dopo che la cella ha effettuato il rate capability test. La Tabella 6 riporta i valori delle capacità specifiche valutate dalle misure voltammetriche.

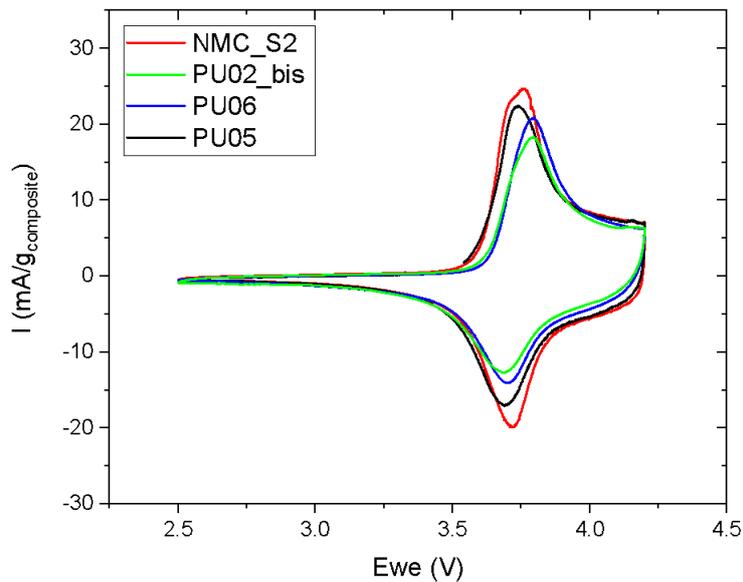


Figura 23. Voltammetrie cicliche a $20 \mu\text{V/s}$ effettuate dopo che la cella ha effettuato i rate capability test.

Tabella 6. Confronto della capacità specifica valutata da misure voltammetriche a $20 \mu\text{V/s}$ tra 2.5 V e 4.2 V diversi potenziali superiori degli elettrodi a base di pVdF (NMC_S2) o pullulano (PU02, PU05, PU06), dopo i rate capability test.

Electrode	After rate capacity test	
	mAh/g _{comp.}	mAh/g _{NMC}
PU02 (Pullulano, 180 min milling)	73	86
PU06 (Pullulano) 80 min milling	89	105
PU05 (Pullulano) 20 min milling	103	121
NMCS2 (pVdF)	106	125

La Figura 23 e la Tabella 6 evidenziano che il tempo di miscelazione in acqua delle sospensioni, effettuata prima del casting su alluminio, ha un chiaro effetto sulla capacità degli elettrodi. La capacità aumenta al diminuire del tempo di miscelazione. Con l'elettrodo PU05, ottenuto con soli 20 minuti di miscelazione, si raggiungono prestazioni analoghe a quelle dell'elettrodo NMC_S2 a base di pVdF.

La Figura 24 confronta l'andamento della capacità specifica dei diversi elettrodi durante cicli galvanostatici di carica-scarica a C/5. Nonostante i diversi valori di capacità sopra commentati, tutti gli elettrodi a base di pullulano mostrano una stabilità confrontabile a quella dell'elettrodo a base di pVdF. L'andamento anomalo ottenuto con PU05 è stato commentato sopra.

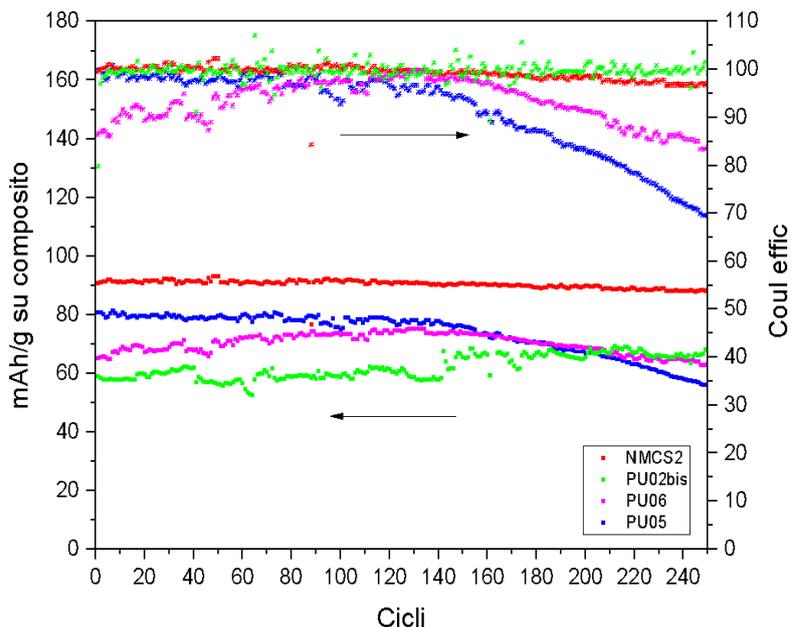


Figura 24. Confronto delle misure galvanostatiche di stabilità tra pullulano e PVdF. A sinistra viene indicata la capacità per g di composto, a destra l'efficienza coulombica.

La Figura 25 confronta l'andamento della capacità a diverse C-rate del migliore elettrodo a base di pullulano, ossia PU05, e dell'elettrodo a base di pVdF. I due elettrodi hanno prestazioni simili, ma l'elettrodo a base di pVdF mostra una maggiore ritenzione di capacità all'aumentare della corrente di scarica. Ciò è probabilmente dovuto ad una migliore dispersione dei grani di NMC nel composto, evidenziata dalle immagini SEM riportate in Figura 1.

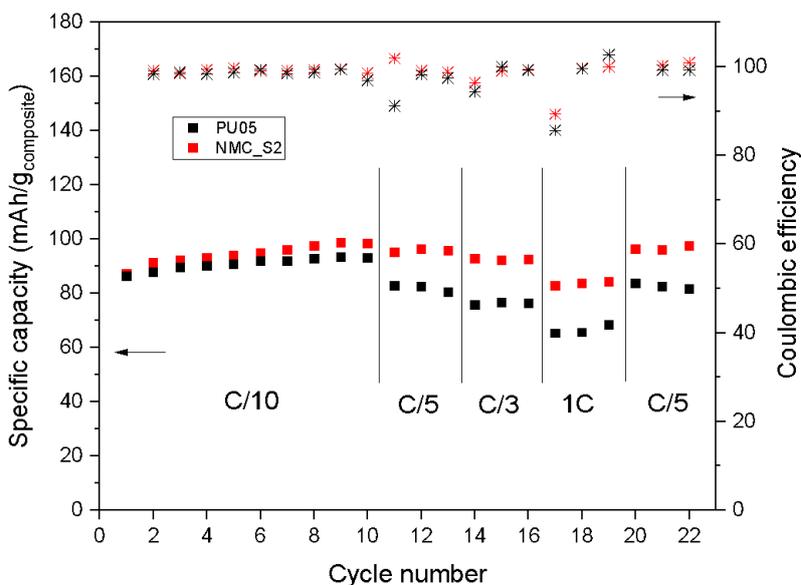


Figura 25. Confronto della capacità specifica ed efficienza coulombica a diverse C-rate dell'elettrodo Pu05 con pullulano e dell'elettrodo NMC-S2 a base di PVdF.

Al fine di migliorare ulteriormente le prestazioni degli elettrodi a base di pullulano, agendo sulla morfologia e omogeneità del composito, il processo preparativo è stato ulteriormente modificato.

In particolare, è stata aggiunta una fase di macinazione delle polveri a secco (30 minuti) ed è stato ridotto il rapporto acqua/polveri, mantenendo invariato il tempo di miscelazione della sospensione (20 minuti). I risultati della caratterizzazione elettrochimica dell'elettrodo risultante, PU05_bis (M), sono di seguito riportati

Elettrodo PU05_bis(M)

Le Figure 26, 27, 28 e 29 riportano i risultati dei test voltammetrici e galvanostatici di un elettrodo a base di pullulano e ottenuto mediante 30 minuti di ball milling delle polveri a secco seguita da 20 minuti di ball milling delle sospensioni acquose al 40% in peso sul totale di acqua milliQ prima del processo di casting. Per questo tipo di elettrodo sono stati condotti test inizialmente fino a 4.2V e successivamente con una finestra di potenziale estesa, ossia tra 2.5 V e 4.5 V vs Li⁺/Li. La Figura 26 riporta le voltammetrie cicliche condotte prima e dopo i test galvanostatici a diverse correnti in una finestra di potenziale fino a 4.2V. La figura 27 mostra i profili galvanostatici condotti a diverse C-rate e la Figura 28 i relativi valori di capacità.

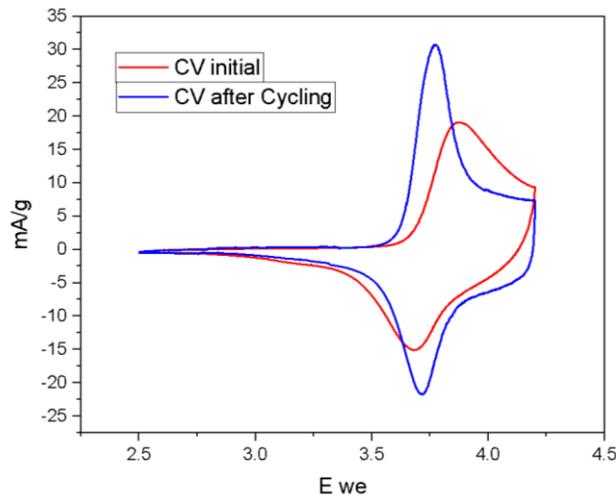


Figura 26. Profili voltammetrici a 20 $\mu\text{V/s}$ dell'elettrodo PU05_bis(M) (5.6 mg/cm^2 di composito) prima e dopo cicli galvanostatici di carica-scarica a diverse C-rate fino a 4.2V. Le correnti sono normalizzate al contenuto di composito.

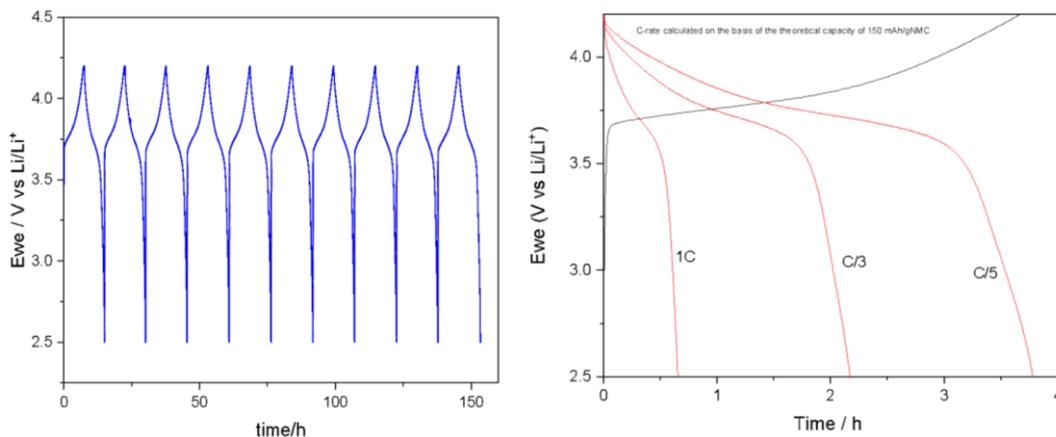


Figura 27. Profili galvanostatici di carica-scarica a C/10, C/5, C/3 e C/1 dell'elettrodo PU05_bis(M) a 4.2V

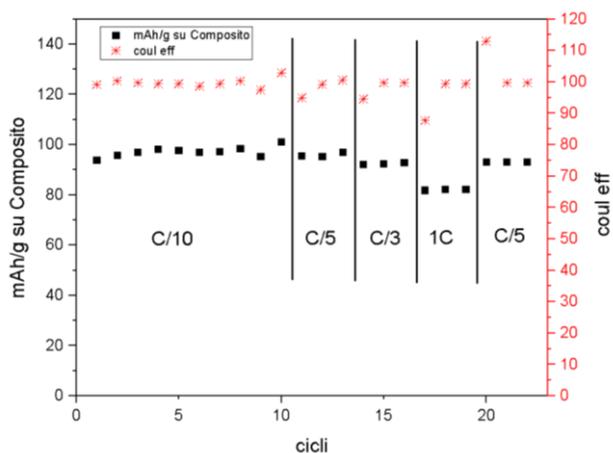


Figura 28. Andamento della capacità specifica, dell'efficienza coulombica dell'elettrodo PU05_bis(M) a diverse C-rate a 4.2V.

Dopo questi primi test, l'intervallo di potenziale è stato esteso sino a 4.5V. La figura 29 riporta i profili galvanostatici di carica e scarica condotti a C/10 e C/5 e i corrispondenti valori di capacità. Le Figure mostrano che con tale approccio preparativo è possibile ottenere catodi di NMC e pullulano capaci di erogare stabilmente 130 mAh/g di composito e 152 mAh/g di NMC, durante cicli ad elevati potenziali come 4.5 V.

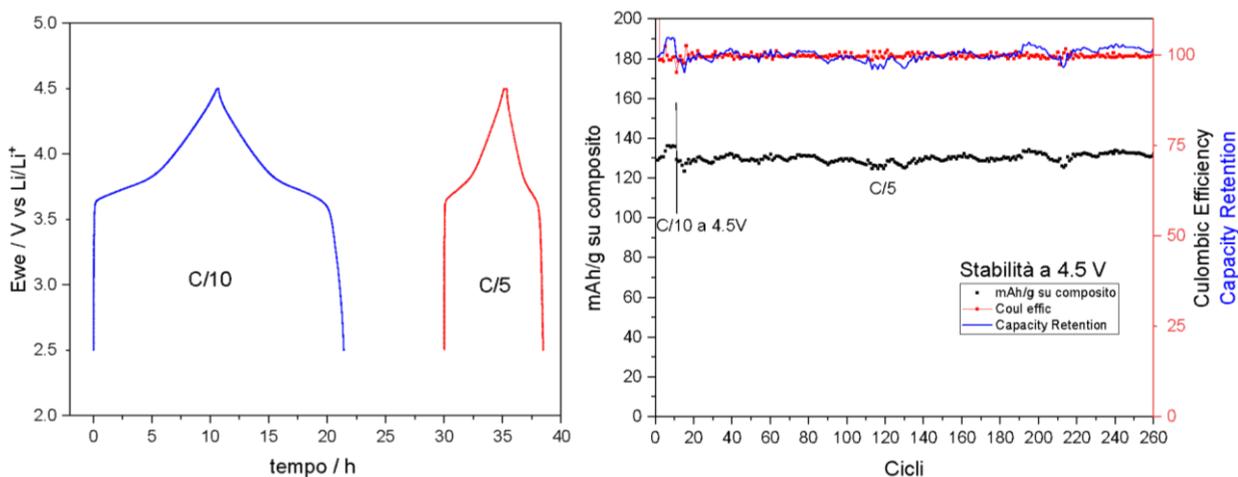


Figura 29. Andamento della capacità specifica, dell'efficienza coulombica e della capacity retention dell'elettrodo PU05_bis(M) a diverse C-rate a 4.5V.

3.2 Catodi a base di LMNO

Per questi elettrodi è stata utilizzata una polvere di LMNO commerciale NANOMYTE® SP-10, con stechiometria dichiarata $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ e potenziale di lavoro di 4.7 V. La scheda tecnica di tale materiale prodotta dal produttore è sotto riportata.



Specification Sheet

NANOMYTE® SP-10 (LMNO)

Material Characteristics

Product Description:	Lithium Manganese Nickle Oxide (LMNO) powder
Formula:	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$
Average Particle Size (D_{50}):	4 – 7 μm
Specific Surface Area:	1 – 1.2 m^2/g

Electrical Characteristics

Nominal Voltage vs. Li/Li⁺:	4.7V
Minimum Capacity:	115 mAh/g
Experimental Capacity:	$\geq 125 \text{ mAh/g}$ (3.5 – 5V @ 0.1C)

Recommended Operating Conditions

Maximum Charge Voltage:	5.0V vs. Li/Li ⁺	Cutoff Voltage for Discharge:	3.5V vs. Li/Li ⁺
Maximum Charge Current:	3C	Maximum Discharge Current:	3C

Sono stati realizzati elettrodi a base di PVdF (ARKEMA) (sospensioni organiche con NMP) ed elettrodi a base di PU-GLY (sospensioni acquose), entrambi con il 5% in peso di legante e 10% di additivo conduttore a base di carbone. In particolare, è stato utilizzato carbone Super C65 (Timcal) per le sospensioni organiche con pVdF. Per le sospensioni acquose con pullulano è stato utilizzato carbone Super C45 (Imerys) o carbone derivato da pirolisi e attivazione di lignina (LAC1). La procedura preparativa del carbone LAC1 è stata messa a punto e relazionata nell'ambito dell'attività del 2019. In breve, la lignina era ottenuta come materiale di scarto di un impianto di digestione anaerobica (BioSys srl), e pirolizzato in presenza dell'attivante KHCO_3 . Prima di essere stese su alluminio le polveri venivano premiscelate a secco per 2 minuti a 450 rpm. Le sospensioni venivano premiscelate per 60 minuti a 250 rpm.

La Tabella 7 riporta i codici delle stese (composito su alluminio) e degli elettrodi e le relative modalità di preparazione.

Tabella 7. Codici delle stese a base di LMNO e legante di pullulano o PVdF e relative modalità di preparazione.

Codice stesa	LMN O (%)	Conduttive Carbon (%)	Binder (%)	Tipo Binder	Tempo dry-milling (min)	Slurry milling (min)	% solvente/composito
MPU01 _{LAC1}	85	10 (LAC 1)	5	Pullulano	2	60	75
MPU01 _{C45}	85	10 (C45)	5	Pullulano	2	60	75
PVdf01	85	10 (C65)	5	pVdF (Arkema)	2	60	80

Tutti gli elettrodi a base di LMNO e pullulano (PU) o PVdF sono stati caratterizzati mediante tecniche elettrochimiche per valutarne la capacità specifica. Le misure sono state condotte a 2 elettrodi in CoinCell

2032 con elettrodi dal diametro di 16mm quindi i risultati si riferiscono a celle Li/LMNO. In particolare, i test elettrochimici sono costituiti in cicli di carica e scarica galvanostatici C/10, con correnti calcolate in base alla capacità teorica dichiarata dal produttore (125 mAh/g) e in voltammetrie cicliche a 50 μ V/s. Entrambe i test sono stati condotti tra 3.5 e 5 V.

La Tabella 8 riporta le composizioni, i dettagli della preparativa, la massa, e il valore massimo della tensione di cella utilizzato durante i test di alcune tipologie di elettrodi, per i quali si riportano le caratterizzazioni elettrochimiche in questa sezione.

Tabella 8. Composizioni, la massa, e il valore massimo della tensione di cella utilizzato durante i test.

Codice	LMNO (%)	Conductiv e carbon (%)	Tipo Binder	Dry milling (min)	solvente/ composito %	Slurry milling (min)	Composite mass loading (mg/cm ²)	Cut-off (V)
MPU01 _{LAC1}	85	10 LAC1	Pullulano	2	75	60	2.03	5
MPU01 _{C45}	85	10 C45	Pullulano	2	75	60	1.87	5
PVdf01	85	10 C65	pVdF (Arkema)	2	80	60	1.99	5

Elettrodi a base di pVdF

Elettrodi pVdF01 sono stati utilizzati per valutare e validare le prestazioni dichiarate dal fornitore della polvere LMNO. La Tabella 9 riporta la massa e la capacità ottenuta dalle misure di voltammetria degli elettrodi. L'elettrodo PvdF C1 aveva una massa di materiale composto di 3.99 mg, corrispondente ad una massa di LMNO di 3.40 mg. L'elettrodo PvdF C2 aveva una massa di materiale composto di 3.75 mg, corrispondente ad una massa di LMNO di 3.19 mg.

Tabella 9. Massa e capacità degli elettrodi a base di PvdF.

Codice	Massa Composito (mg)	Massa LMNO (mg)	Capacità CV (2° ciclo) (mAh/g)	Capacità LMNO CV (2° ciclo) (mAh/g _{LMNO})
PvdF C1	4.00	3.40	109.3	128.6
PvdF C2	3.75	3.19	125.3	147.4

L'elettrodo PvdF C1 è stato sottoposto immediatamente a cicli galvanostatici a C/10, tra 3.5 V e 5 V vs Li⁺/Li. La Figura 30 mostra il profilo di tensione durante il test galvanostatico, coerente con il profilo tipico del materiale attivo utilizzato.

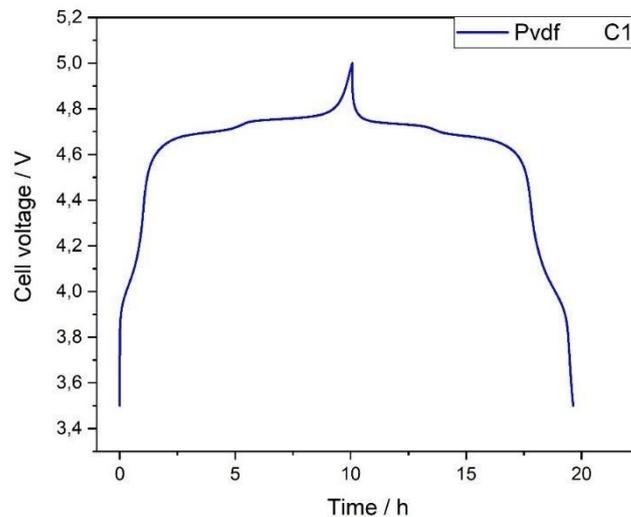


Figura 30. Profilo galvanostatico tra 5-3.5V C/10 dell'elettrodo PvdF C1.

La Figura 31 mostra l'andamento della capacità al numero di cicli. Si evince che dopo 90 cicli l'elettrodo non ha mostrato un evidente perdita di capacità, mostrando una capacità iniziale di 107.7 mAh/g_{composito} e una capacità di 108.5 mAh/g_{composito} dopo i 90 cicli e un'efficienza coulombica stabile del 97,5%.

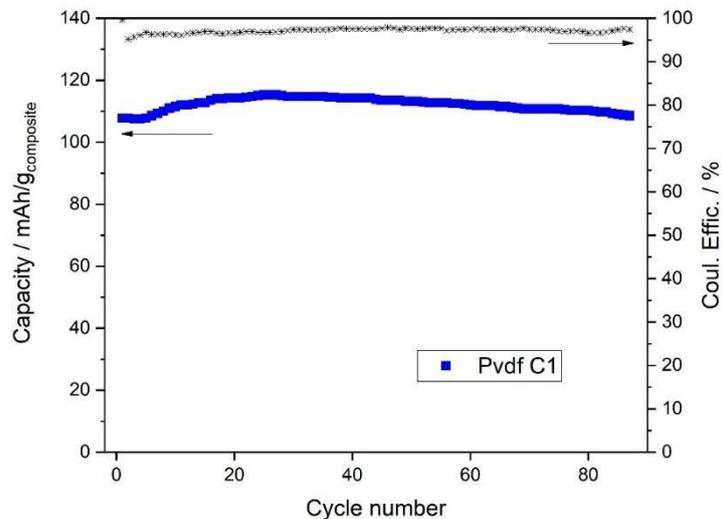


Figura 31. Andamento della capacità e dell'efficienza coulombica con il numero di cicli per l'elettrodo PvdF C1.

Dopo i 90 cicli galvanostatici a C/10, sono state effettuate misure voltammetriche a 50 μ V/s, mostrate in Figura 32. La forma del voltammogramma è analoga a quanto atteso per LMNO. La capacità specifica valutata dalla misura voltammetrica è pari a 110 mAh/g_{composito}, 130 mAh/g_{LMNO} coerente con quella dei cicli galvanostatici e a quanto dichiarato dal produttore della polvere.

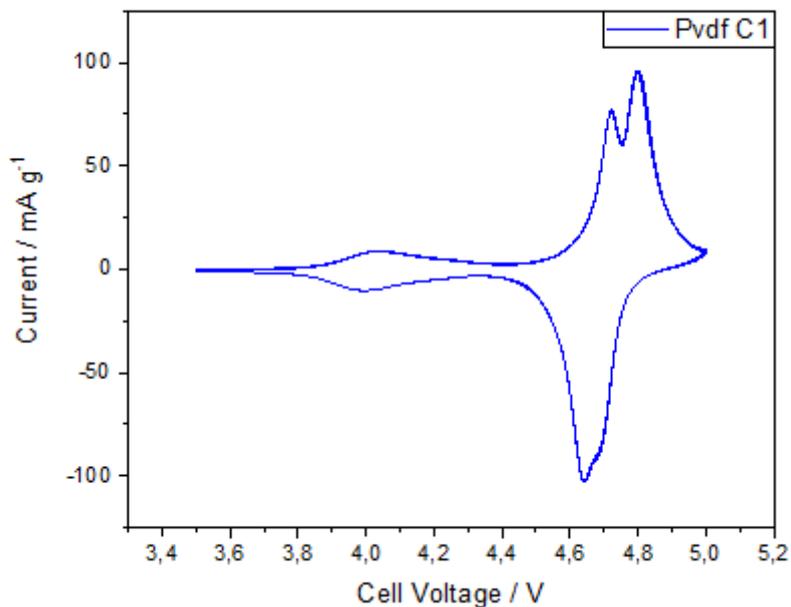


Figura 32. Profili voltammetrici (4 cicli) a 50 $\mu\text{V/s}$ dell'elettrodo PvdF C1, dopo cicli C/10.

L'elettrodo PvdF C2 è stato sottoposto a 3 cicli galvanostatici C/10, tra 3.5 V e 5 V vs Li⁺/Li. La Figura 33 mostra il profilo di tensione durante un ciclo a C/10, coerente con il profilo tipico del materiale attivo utilizzato.

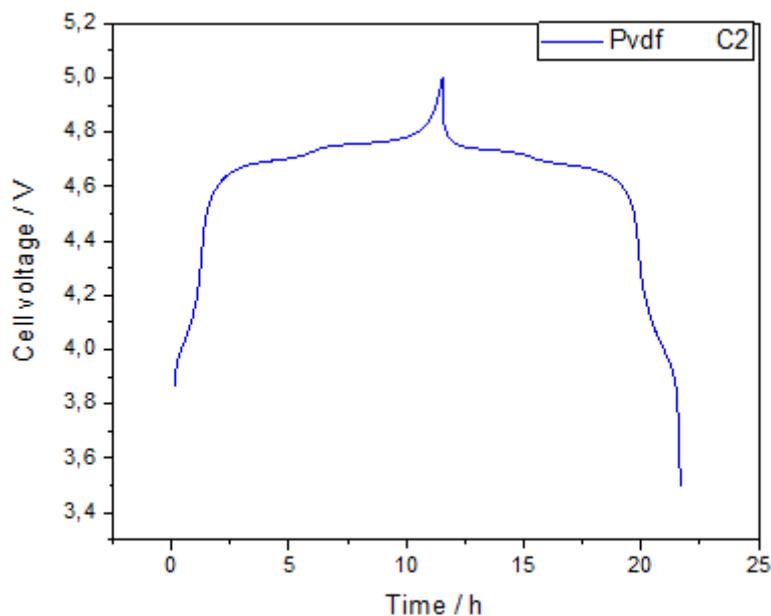


Figura 33. Profilo galvanostatico tra 5-3.5V C/10 dell'elettrodo PvdF C2.

Successivamente sono state effettuati 4 cicli voltammetrici a 50 $\mu\text{V/s}$, mostrati in Figura 34, la forma del voltammogramma è analoga a quanto atteso per LMNO. La capacità specifica valutata dalla misura voltammetrica è pari a 125.3 mAh/g_{composito}, 147.4 mAh/g_{LMNO} coerente con quella dei cicli galvanostatici e a quanto dichiarato dal produttore della polvere.

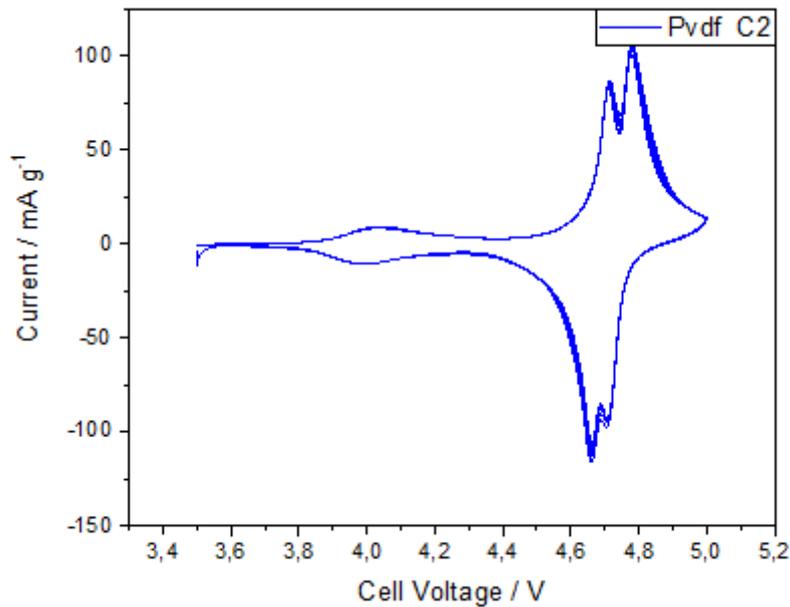


Figura 34. Profili voltammetrici (4 cicli) a 50 $\mu\text{V/s}$ dell'elettrodo **PvdF C2**, dopo cicli C/10.

Elettrodi a base di pullulano

Elettrodi MPU01 C45 (a base di pullulano e carbone commerciale Super C45)

Elettrodi MPU01C45 sono stati utilizzati per valutare l'effetto della sostituzione di legante pVdF con pullulano, usando carbone conduttivo commerciale, sulle prestazioni della polvere LMNO. La Tabella 10 riporta la massa e la capacità ottenuta dalle misure di voltammetria degli elettrodi. L'elettrodo **MPU01_{C45} C1** aveva una massa di materiale composto di 1.53 mg, corrispondente ad una massa di LMNO di 1.30 mg. L'elettrodo **MPU01_{C45} G2** (testato in El-Cell, diametro elettrodi di 18 mm) aveva una massa di materiale composto di 1.83 mg, corrispondente ad una massa di LMNO di 1.55 mg. I dati principali dei due elettrodi sono mostrati in Tabella 10.

Le Figure 35,36 mostrano il profilo di tensione degli elettrodi **MPU01_{C45} C1** **MPU01_{C45} G1** durante un ciclo galvanostatico a C/10. Anche per questi elettrodi il profilo è coerente con quello tipico del materiale attivo utilizzato.

Tabella 10. Massa e capacità degli elettrodi a base di Pullulano e Super C45.

Codice	Massa Composito (mg)	Massa LMNO (mg)	Capacità CV (2° ciclo) (mAh/g)	Capacità LMNO CV (2° ciclo) (mAh/g _{LMNO})
MPU01 _{C45} C1	1.53	1.30	123.5	145.3
MPU01 _{C45} G1	1.83	1.55	103.3	121.6

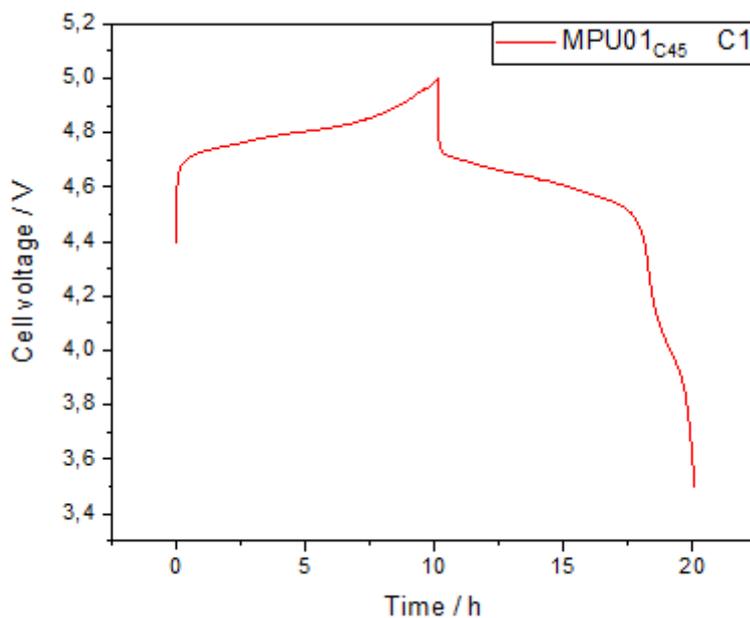


Figura 35. Profilo galvanostatico tra 5-3.5V C/10 dell'elettrodo MPU01_{C45} C1.

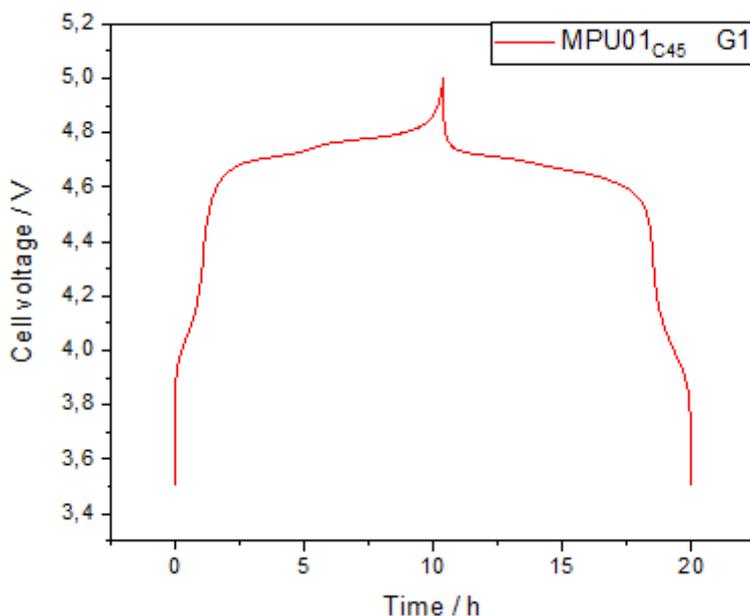


Figura 36. Profilo galvanostatico tra 5-3.5V C/10 dell'elettrodo MPU01_{C45} G1.

Le Figure 37-38 riportano voltammetrie cicliche a $50 \mu\text{V s}^{-1}$ tra 3.5 V e 5 V vs Li^+/Li . La forma dei voltammogrammi è analoga a quanto atteso per LMNO e la capacità specifica valutata dalla misura voltammetrica è coerente a quanto dichiarato dal produttore della polvere. Test di stabilità e rate-capability sono attualmente in corso.

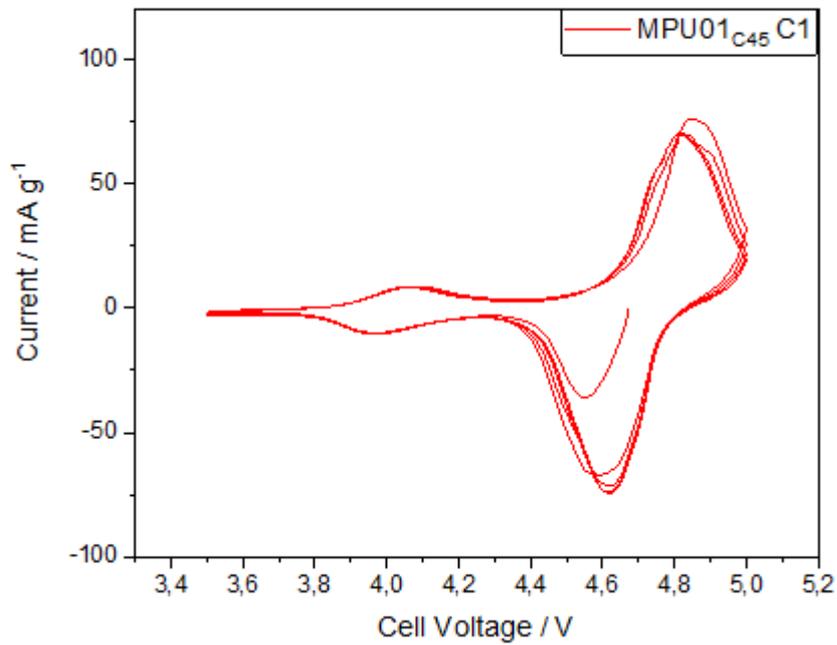


Figura 37. Profili voltammetrici (4 cicli) a 50 $\mu\text{V/s}$ dell'elettrodo MPU01_{C45} C1, dopo cicli C/10.

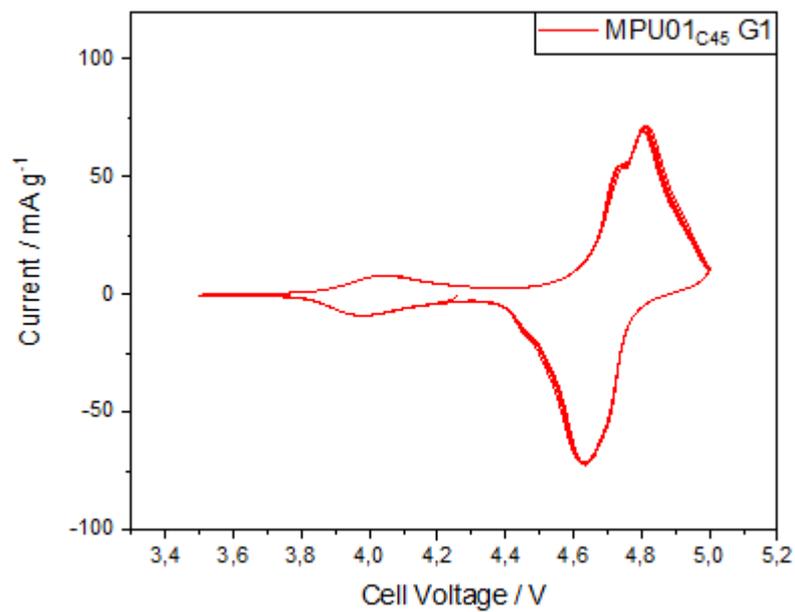


Figura 38. Profili voltammetrici (4 cicli) a 50 $\mu\text{V/s}$ dell'elettrodo MPU01_{C45} G1, dopo cicli C/10.

Elettrodi MPU01 LAC1 (a base di pullulano e carbone da bio-char LAC1)

Elettrodi MPU01LAC1 sono stati utilizzati per valutare l'effetto della sostituzione di legante pVdF con pullulano, e del carbone conduttivo con LAC1 precedentemente descritto. La Tabella 11 riporta la massa e la capacità ottenuta dalle misure di voltammetria degli elettrodi studiati.

Tabella 11. Massa e capacità dell'elettrodo a base di Pullulano e LAC1.

Codice	Massa Composito (mg)	Massa LMNO (mg)	Capacità CV (2° ciclo) (mAh/g)	Capacità LMNO CV (2° ciclo) (mAh/g_{LMNO})
MPU01 _{LAC1} C1	4.08	3.46	124	146
MPU01 _{LAC1} C2	3.04	2.58	-	-

La Figura 39 riporta una voltammetria ciclica a $50 \mu\text{V s}^{-1}$ tra 3.5 V e 5 V vs Li^+/Li per l'elettrodo MPU01_{LAC1} C1 con massa di materiale composto di 4.08 mg, corrispondente ad una massa di LMNO di 3.46 mg. La forma del voltammogramma è analoga a quanto atteso per LMNO. La capacità specifica valutata dalla misura voltammetrica è pari a $124 \text{ mAh/g}_{\text{composito}}$, $146 \text{ mAh/g}_{\text{LMNO}}$ coerente a quanto dichiarato dal produttore della polvere.

La Figura 39 mostra però che la capacità diminuisce rapidamente con il susseguirsi dei cicli. Si è ipotizzato che ciò fosse da imputare al fatto che per questo elettrodo non erano stati eseguiti i cicli galvanostatici iniziali a C/10, necessari per una adeguata formazione del SEI. Pertanto, un secondo elettrodo (MPU01_{LAC1} C2) è stato caratterizzato effettuando come primo test cicli a C/10. I risultati sono riportati in Figura 40 e hanno confermato l'instabilità dell'elettrodo. Per valutare se tale risultato fosse da imputare alla presenza del carbone LAC1, è stata condotta una misura voltammetrica con un elettrodo composito a base di LAC1 (50%) e Pullulano-glicerolo (50%), quindi privo di LMNO. L'elettrodo aveva una massa di composito di 5.22 mg/cm^2 e area di 0.64 cm^2 . La Figura 41 confronta le voltammetrie di tale elettrodo e dell'elettrodo MPU01_{LAC1} C1 a $50 \mu\text{V/s}$. Da questo confronto non è possibile osservare un significativo contributo di correnti dovute a fenomeni secondari irreversibili a carico della componente LAC1. Ma la Figura 42, che riporta un significativo contributo di correnti dovute a fenomeni secondari irreversibili a carico della componente LAC1, si ritiene che l'elevata area superficiale del carbone LAC1 promuova fenomeni di passivazione che portano rapidamente alla perdita di contatto elettronico tra le componenti dell'elettrodo e il collettore di corrente.

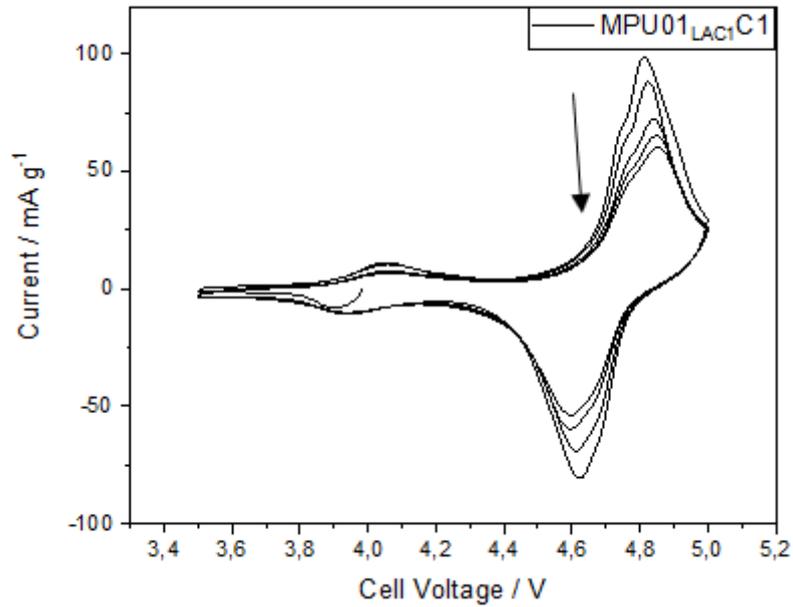


Figura 39. Profili voltammetrici a $50 \mu\text{V/s}$ dell'elettrodo MPU01_{LAC1} C1.

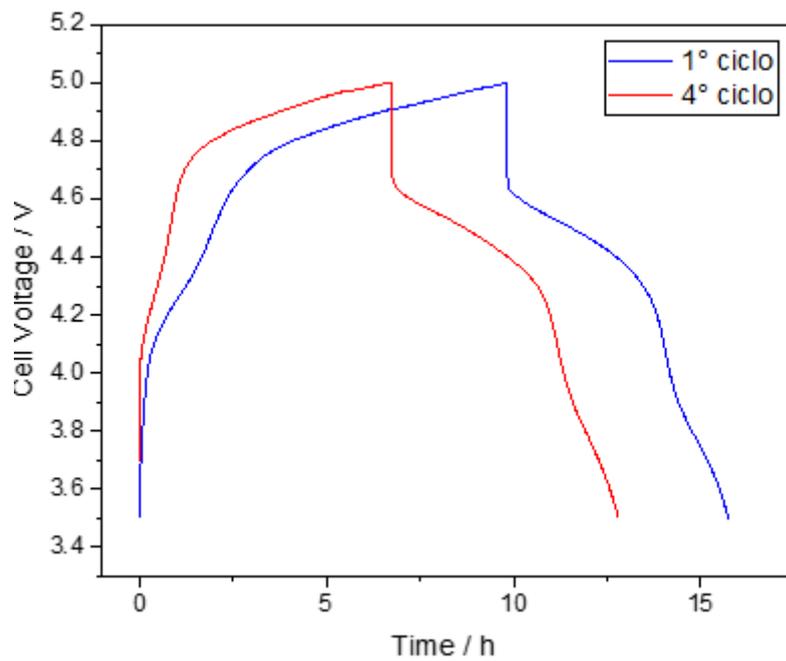


Figura 40. Profilo galvanostatico tra 5-3.5V C/10 dell'elettrodo MPU01_{LAC1} C2 (1° e 4° ciclo).

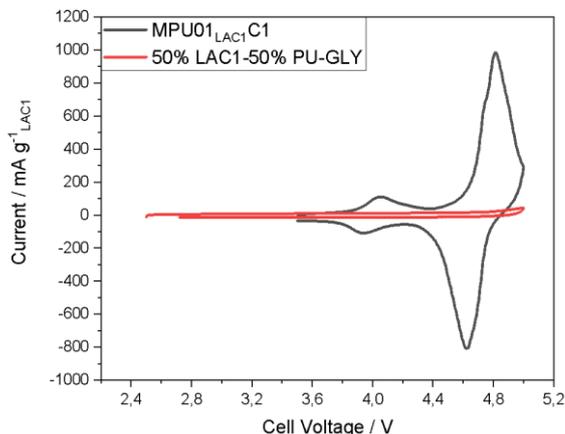


Figura 41. Profili voltammetrici a 50 µV/s dell’elettrodo MPU01_{LAC1} C1 e dell’elettrodo a base di LAC1 e Pullulano (senza LMNO)

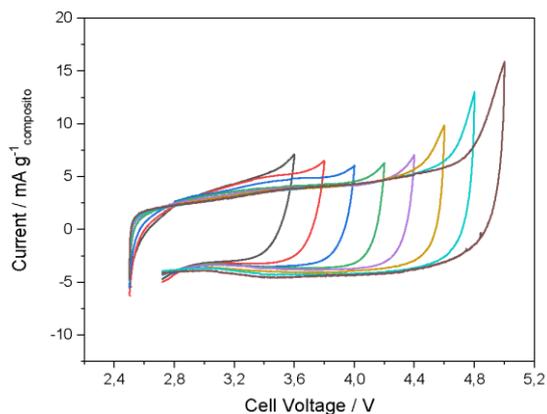


Figura 42. Profili voltammetrici a 50 µV/s dell’elettrodo a base di LAC1 e Pullulano (senza LMNO).

Confronto di elettrodi di LMNO a base di pullulano o pVdF e carbone commerciale o bio-char

La Figura 43 confronta le voltammetrie degli elettrodi a base di LMNO, pVdF o PU, carbone commerciale o LAC1. Tale confronto indica che il pullulano potrebbe essere un ottimo sostituto al PvdF. Infatti, le tre tipologie di elettrodo hanno voltammetrie e capacità molto simili. I picchi voltammetrici appaiono meno definiti in presenza del pullulano, probabilmente a causa di una minore conduzione elettronica del materiale composito. Nel caso dell’elettrodo realizzato con LAC1 la forma voltammetrica potrebbe anche essere influenzata dalle proprietà capacitive del carbone ad elevata area superficiale. L’elevata area del bio-char LAC1 promuove fenomeni di passivazione evidenziati nella sezione precedente. Pertanto, si ritiene che al fine di valorizzare bio-char ottenute da scarti organici sia necessario selezionare carboni a bassa area superficiale.

La Figura 44 confronta i profili galvanostatici di elettrodi di LMNO con pVdF o PU a C/10, e dimostra che a bassa C/rate i due campioni hanno prestazioni simili e quindi che il pullulano può essere utilizzato come legante alternativo al PVdF anche per catodi ad elevato potenziale.

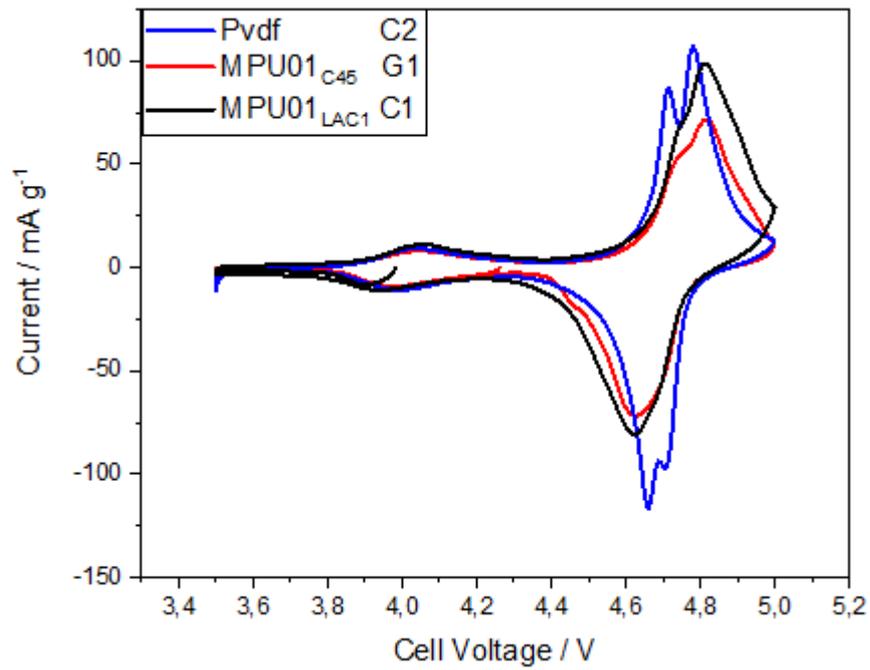


Figura 43. Confronto tra i profili voltammetrici a $50 \mu\text{V/s}$ degli elettrodi **PvdF C1** (a base di pVdF e Super C65), **MPU01_{C45} G1** (a base di PU e Super C45) e **MPU01_{LAC1} C1** (a base di PU e LAC1).

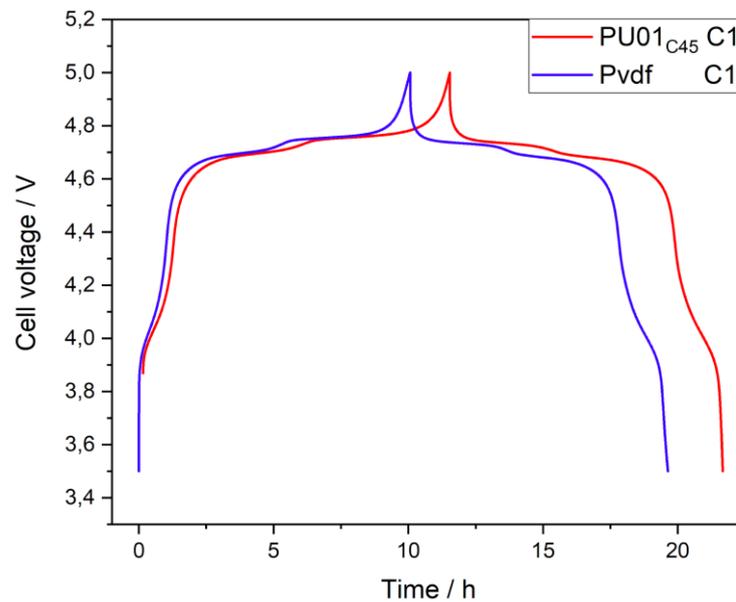


Figura 44. Confronto tra i profili galvanostatici a $C/10$ degli elettrodi **PvdF C1** (a base di pVdF e Super C65) e **MPU01_{C45} G1** (a base di PU e Super C45).

4 Conclusioni

Seguendo i promettenti risultati ottenuti nel 2019, il secondo anno è stato dedicato all'implementazione delle attività previste nella LA65- "Prestazioni di catodi a base di LMNO e bio-char ottenuti da formulazioni acquose e leganti naturali".

In particolare, è stata condotta un'indagine sul processo produttivo e su varie formulazioni di catodi di batterie litio-ione ad alto potenziale, come NMC e LMNO, utilizzando sospensioni acquose e legante a base di pullulano e carbone da biomassa come additivo conduttore. Le polveri NMC e LMNO erano commerciali, il carbone conduttivo era derivato da lignina e ottenuto mediante il processo individuato il primo anno nell'ambito dell'attività LA 52.

Sono state condotte analisi morfologiche (SEM), strutturali (XRD) e termogravimetriche e sono stati effettuati test elettrochimici preliminari confrontando i risultati con quelli ottenuti con elettrodi preparati con diversi leganti commerciali a base di pVdF e additivi carboniosi convenzionali.

I risultati ottenuti, anche se preliminari, sono estremamente promettenti. Infatti, le prestazioni dei catodi a base di pullulano sono risultate confrontabili con quelle degli elettrodi realizzati con pVdF, sia in termini di capacità specifica che di stabilità. Sarà comunque necessario validare tali risultati con ulteriori test di stabilità su un elevato numero di cicli e rate capability, e che potranno protrarsi nel 2021. Inoltre, verrà provata la procedura preparativa basata sull'uso di pullulano anche per la realizzazione di catodi a base di LMNO prodotto da ENEA, e fornito dalla Dott.ssa C. Paoletti al gruppo della Prof.ssa Soavi all'inizio del 2021. Lo studio sull'utilizzo di bio-char evidenziato che i carboni attivati ad alta area superficiale favoriscono reazioni secondarie ad alti potenziali che impattano negativamente sulla stabilità elettrodica. Di conseguenza, al fine di valorizzare bio-char ottenuti da materiali di scarto nei catodi ad alto potenziale, è necessario utilizzare carboni non attivati, ossia a bassa area superficiale.

5 Riferimenti bibliografici

I risultati del Progetto sono oggetto delle seguenti pubblicazioni e comunicazioni a convegni:

- **Elenco delle pubblicazioni**

- G. E. Spina, F. Poli, A. Brilloni, D. Marchese, F. Soavi, Natural Polymers for Green Supercapacitors, *Energies*, 2020, 13, 3115 (open access).

-A. Brilloni, F. Poli, G. E. Spina, D. Genovese, G. Pagnotta, F. Soavi, Improving the Electrical Percolating Network of Carbonaceous Slurries by Superconcentrated Electrolytes: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study .*Journal of Applied Materials and Interfaces*, in pubblicazione (open access), DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02439>.

- **Workshop/Congressi, attività di diffusione, partecipazione ad incontri di Associazioni**

Presentazione orale:

- *F. Soavi, A. Brilloni, F. Poli, D. Marchese, G. E. Spina* , "Energy Storage Technologies. Batteries, Supercaps and Electrolyser, part II, Water processable polymers for supercapacitors and Li-ion batteries.", *Nanoinnovation*, 15-18/09/2020 Roma (online).

Presentazioni Poster:

- G. E. Spina, F. Poli, A. Brilloni, D. Marchese, F. Soavi, "Pullulan as green components for supercapacitors", 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 30/8- 4/9/2020 Belgrad (online).
- A. Brilloni, F. Poli, G. E. Spina, F. Soavi, "Novel water processable binder for high potential Li-ion battery cathodes", 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 30/8- 4/9/2020 Belgrad (online).

Inoltre, i risultati ottenuti nell'ultimo semestre 2020, sono oggetto di pubblicazioni partecipazioni a convegno, ad oggi in preparazione.

La referente di progetto, Prof.ssa F. Soavi è past-Chair della Divisione 3 "Electrochemical Energy Conversion and Storage" dell' International Society of Electrochemistry e partecipa attivamente all'organizzazione di Convegni e simposi sulla tematica della presente LA. E' inoltre membro del consiglio direttivo di GISEL - Italian group for electrochemical energy storage. Partecipa inoltre attivamente alla ADVANCED MATERIAL FOR BATTERIES PARTNERSHIP – AMBP, Cross-Regional Innovation Partnership falling under the Thematic Smart Specialisation Platform on Industry Modernisation.



Prof.ssa Francesca Soavi