



Ricerca di Sistema elettrico

## *Realizzazione e testing di batterie litio-ione da 50 mAh*

A. Aurora, P.P. Prosinì

## *REALIZZAZIONE E TESTING DI BATTERIE LITIO-IONE DA 50 mAh*

A. Aurora, P.P. Prosini

ENEA – TERIN-PSU-ABI

Dicembre 2021

### 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: LA 37 - *Realizzazione di celle complete su linea pilota 3*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone-ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini-ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 BREVE DESCRIZIONE DEI MATERIALI UTILIZZATI E DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DELLE POUCH CELL .....	6
2.2 POUCH CELL A 2 ELETTRODI: COMPORTAMENTO ELETTROCHIMICO IN BASE ALLA COMPOSIZIONE DELL'INCHIOSTRO .....	9
2.2.1 <i>Composizione degli slurry</i> .....	9
2.2.2 <i>Il bilanciamento della cella completa</i> .....	10
2.2.3 <i>Comportamento elettrochimico delle celle</i> .....	10
2.2.4 <i>Porosità e volume</i> .....	12
2.2.5 <i>Effetto del binder</i> .....	14
2.2.6 <i>Effetto del loading di materiale attivo</i> .....	22
<i>Misure di impedenza</i> .....	23
2.3 REALIZZAZIONE DELLA CELLA DA 50MAH.....	27
2.4 CONCLUSIONI.....	29
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	30

## Sommario

Il III anno di attività è stato incentrato esclusivamente sulla produzione di pouch cell complete  $\text{LiFePO}_4$ -grafite realizzate con elettrodi con un'area di circa  $26 \text{ cm}^2$  con l'obiettivo di realizzare una cella completa di 50 mAh di capacità. Gli elettrodi sono stati realizzati sulla base dell'esperienza raccolta negli anni precedenti, utilizzando inchiostri a base acquosa sia per i nastri anodici che catodici. I primi test elettrochimici hanno evidenziato un funzionamento corretto delle celle ma una forte resistenza interna al trasferimento di carica; pertanto, la maggior parte del lavoro del III anno è stato focalizzato sulla riduzione della resistenza interna delle pouch cell, ottimizzando la procedura di assemblaggio delle componenti, migliorando l'adesione tra gli elettrodi, le condizioni di vuoto e la disponibilità di elettrolita, identificandone la quantità ottimale necessaria. Sono state comunque provate alcune modifiche alla formulazione dell'inchiostro catodico con lo scopo di conferire maggiore plasticità ad elettrodi che hanno una estensione oltre 20 volte superiore rispetto alle coin cell, che sono state oggetto di lavoro nell'anno precedente. La bontà delle celle è stata verificata principalmente attraverso test elettrochimici di tipo galvanostatico, esplorando diverse velocità di carica e scarica. Come richiesto dagli obiettivi del terzo anno, sono state realizzate due pouch cell costituite da due anodi e due catodi, che hanno mostrato capacità uguale o superiore a 50 mAh a C/25.

## 1 Introduzione

L'ampia e crescente diffusione e applicazione in moltissimi ambiti delle batterie al litio (LIB) contribuisce ad aumentarne la domanda con previsione 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: una fetta di mercato così enorme che costringe ad occuparsi in modo serio di tutti i problemi ambientali che possono derivare dalla loro produzione e smaltimento.

Gli elettrodi LIB convenzionali, in particolare i catodi, vengono realizzati con l'utilizzo di agenti leganti e plastificanti come polivinilidene fluoruro (PVDF) che è un legante maturo e ampiamente utilizzato nel settore delle LIB [1], ma che presenta alcuni inconvenienti, come la nocività ambientale, il prezzo elevato, la scarsa riciclabilità, bassa flessibilità e rischio di instabilità termica [2,3,4]. Inoltre, richiede l'impiego di N-metil-2-pirrolidone [5] (NMP) come solvente nel processo di preparazione degli elettrodi, che è stato identificato come tossico dalla Commissione Europea dal 2018, 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 [6]. È stato anche calcolato che, valutando l'intero processo di produzione di nastri catodici, 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 [7].

Risulta quindi urgente 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 [8]. L'alternativa più economica ed ecologica è certamente l'acqua come solvente e a tal proposito si possono trovare diversi studi [9] 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 [10].

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  $\text{LiFePO}_4$  - grafite usando l'acqua come solvente nella produzione degli elettrodi sia anodici che catodici. Negli ultimi anni si è molto investito sulle LIB a base di nichel al punto che si prevedeva che avrebbero coperto il 75% del mercato della auto. Tuttavia, a causa dei prezzi alti del nichel, il mercato sembra nuovamente spostarsi verso il  $\text{LiFePO}_4$  che ha il vantaggio di essere sicuro, di bassa tossicità e costo moderato. Inoltre, le batterie agli ioni di litio basate su  $\text{LiFePO}_4$  hanno un profilo di tensione piatto, una ottima ciclabilità e stabilità.

Riguardo la sua stabilità in mezzo acquoso, nonostante sia noto che l'esposizione all'aria e all'umidità del materiale induce fenomeni di delitiazione e la formazione di diversi composti contenenti specie di ferro (III), carbonato di litio e altre sostanze [11] 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, non vi è dubbio sulla buona compatibilità dei catodi di  $\text{LiFePO}_4$  e mezzi acquosi [12].

In prosecuzione del lavoro dell'anno precedente, in questo terzo anno di attività, si è proceduto all'ulteriore ottimizzazione dei nastri elettrodi testando direttamente pouch cell di un'area di circa 26 cm<sup>2</sup> ad elettrodo con l'obiettivo di raggiungere la realizzazione di una cella in grado di caricare e scaricare 50 mAh.

Se si vuole sintetizzare in modo schematico gli obiettivi dei tre anni di attività, essa può essere così sintetizzata:

- ✓ Migliorare le proprietà meccaniche dei nastri elettrodi con l'obiettivo di conferire loro plasticità, compattezza, omogeneità.
- ✓ Aumentare il carico di materiale attivo,
  - ✓ Modificando la composizione relativa dei costituenti, la modalità di miscelazione e le proprietà fisiche e chimiche dell'inchiostro con additivi opportuni.
- ✓ Migliorare l'adesione e compattezza del deposito,
  - ✓ Variando lo spessore,
  - ✓ Ottimizzando le condizioni di calandratura.
- ✓ Realizzazione di una batteria "water based" con gli elettrodi of 26 cm<sup>2</sup> area e valutazione del comportamento elettrochimico
  - ✓ Ottimizzazione quantità elettrolita,
  - ✓ Ottimizzazione dell'aspetto manifatturiero.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Breve descrizione dei materiali utilizzati e del processo di produzione delle pouch cell

#### **Materiali**

- **LiFePO<sub>4</sub>** [CAS N°. 15365-14-7]: LiFePO<sub>4</sub> commerciale acquistato dalla ditta Linyi-Gelon. Si presenta come polvere nera con una densità apparente di 1.1±0.2 g cm<sup>-3</sup>. 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±0.2 μm. 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<sup>-1</sup> 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.
- **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  $1,10 \div 1,20 \text{ g/cm}^3$  e una densità di bulk di  $1,60 \div 1,65 \text{ g/cm}^3$ .

L'area superficiale specifica è  $2,5 \div 3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . La quantità di impurezze come Fe, Cr, Zn e Ni sono inferiori a 5 ppm per il primo e minore di 2 ppm per i restanti metalli. La capacità è testata attorno a  $360 \div 370 \text{ mAhg}^{-1}$  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.
- **Na-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***

I componenti in polvere vengono miscelati tra loro per circa 10 minuti e poi con diversi passaggi al setaccio a partire da una dimensione della maglia di  $700 \mu\text{m}$ , fino al setaccio con maglia più fine della dimensione di  $250 \mu\text{m}$ . 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. Le singole polveri vengono preliminarmente setacciate con la stessa procedura sopra descritta prima di essere miscelate.

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 è di alluminio. Lo spessore dei fogli è di  $20 \mu\text{m}$ . 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  $330 \mu\text{m}$ . 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  $100 \mu\text{m}$ , 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 24 ore. Dopo essersi asciugati, i nastri elettrodi 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 pouch cell**

Per la realizzazione della batteria è stata utilizzata una configurazione monopolare con elettrodi dalle dimensioni di circa 26 cm<sup>2</sup>. 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. Alla "linguetta" dei singoli elettrodi viene preliminarmente saltato i tab, in Al per il catodo e in Ni per l'anodo, che sono forniti di una guaina di polietilene che consente una saldatura stabile con il foglio poliaccoppiato. Nella Figura 1 sono riportate le foto di un anodo visto frontalmente (sinistra) e dal retro (destra) in cui si vede come il collettore di Ni con guaina viene saldato all'elettrodo.

L'elettrolita viene inserito nella cella poco prima di saldare l'ultimo lato della pouch cell sotto vuoto. 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.

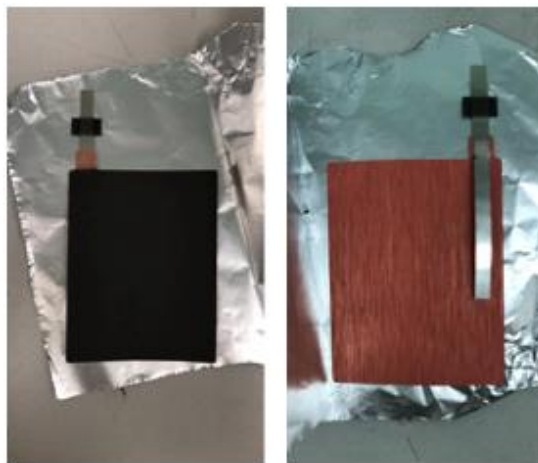


Figura 1: saldatura con i tab provvisti di guaina di PE per il confezionamento delle pouch cell

### **Caratterizzazione delle celle**

Per verificare le potenzialità in termini di capacità e ciclabilità, le pouch cell sono state valutate tramite ciclazione galvanostatica con elettrolita liquido LP30. Le misure sono state condotte mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000.

Le velocità di test effettuati variano da C/25 a 2C. Tutte le celle sono state testate a C/20 e C/10. Ove possibile anche a C/5, C e 2C.

Ciclaggi preliminari a C/20 e C/25 sono stati realizzati per massimizzare l'imbibizione degli elettrodi con l'elettrolita.



I limiti di sicurezza sono 3,55-3,65 V in carica e 2,0 V in scarica.

I dettagli delle condizioni di carica e di scarica sono sempre specificati nel testo.

Le misure di spettroscopia di impedenza sono state realizzate con un Solartron 1260 frequency Responser Analyser (FRA) accoppiate con in Solartron 1287 Electrochemical Interface nella frequenza tra 1 MHz e 0,1 Hz.

## 2.2 Pouch Cell a 2 elettrodi: comportamento elettrochimico in base alla composizione dell'inchiostro

### 2.2.1 Composizione degli slurry

Il lavoro di ottimizzazione dell'anodo, che ha occupato il secondo anno di PAR, ha portato ad indentificare per il terzo anno di attività, una unica formulazione standard e stabile per la realizzazione di un anodo e che consiste nell'inchiostro realizzato con grafite a cui si aggiunge il 2% in peso di carbone SuperP.

Per quanto riguarda il catodo, si è deciso di usare come unico disperdente il Triton-X 100, abbandonando il Disperbyk 2015 che era stato oggetto di studio l'anno scorso e che aveva fornito risultati piuttosto deludenti. Sebbene non avesse dato ottimi risultati con le coin cell complete, si è continuato ad esplorare l'uso del CRILAT, per via della sua forte proprietà plastificante, caratteristica che è tanto più importante quanto è maggiore la dimensione dell'elettrodo. L'attività principale è stata comunque la produzione di elettrodi usando la CMC e sono stati fatti dei nuovi tentativi incrementandone la quantità. Di seguito sono riportate le composizioni percentuali in peso dei componenti degli inchiostri sia dell'anodo che del catodo:

ANODO di Grafite:

Carbone SuperP	1,9 %
Grafite	95,5%
CMC	2,6 %

Catodo di  $\text{LiFePO}_4$  con CMC:

Carbone SuperP	9,4%
$\text{LiFePO}_4$	85 %
CMC	3,6 % - 4,3 %
Triton X-100	1,9 %

Catodo di  $\text{LiFePO}_4$  con CRILAT:

Carbone SuperP	9,4%
$\text{LiFePO}_4$	85,0 %
CRILAT 7289	3,6 %
Triton X-100	1,9 %

Nel testo, il catodo con CMC al 3,6% verrà nominato CMC, il catodo con CMC al 4,3% verrà nominato CMC\* e il catodo con CRILAT 7289 semplicemente CRILAT.

Il rapporto iniziale di  $\text{LiFePO}_4:\text{C}$  è stato mantenuto 9:1 per tutti gli inchiostri catodici come anche la quantità di disperdente che è stata mantenuta a 1,9% rispetto alla quantità di materiale attivo.

Nella ricerca di nuove formulazioni si cerca sempre di mantenere la quantità di materiale attivo il più alta possibile per poter massimizzare la quantità di specie attiva minimizzando gli spessori degli elettrodi e il numero di celle da utilizzare per ottenere una batteria da 50 mAh, come da obiettivo del III anno.

### 2.2.2 Il bilanciamento della cella completa

Durante il III anno di attività sono stati effettuati soltanto testing su celle complete, costituite da catodi di  $\text{LiFePO}_4$  e anodi di grafite opportunamente bilanciati tra loro. Per il calcolo della capacità degli elettrodi, i valori di riferimento sono stati ricavati dalle capacità specifiche medie ricavate dai test elettrochimici realizzati in semi celle di tipo coin. Nel caso degli elettrodi di  $\text{LiFePO}_4$  la capacità specifica è di  $130 \text{ mAhg}^{-1}$  e nel caso dell'anodo di grafite di  $300 \text{ mAhg}^{-1}$ . Per quanto riguarda quest'ultimo, il valore tiene conto anche della capacità irreversibile, piuttosto bassa, che dai test elettrochimici non è mai superiore a  $20 \text{ mAhg}^{-1}$ .

Per la produzione degli elettrodi, l'altezza della racla del doctor blade è stata sempre mantenuta di  $330 \mu\text{m}$ . A causa delle diverse formulazioni sperimentate e dal fatto che la distribuzione del materiale non è omogenea lungo la direzione di movimento della racla, il carico di materiale attivo dei catodi che si ricavano da ogni stesa non è sempre uguale. In più può variare ad ogni preparazione. Per questo motivo gli anodi sono stati realizzati ad altezze diverse, tra i  $70$  e i  $100 \mu\text{m}$ , a seconda delle necessità di bilanciare il carico di materiale attivo di ogni singolo catodo.

Gli accoppiamenti tra anodo e catodo sono stati realizzati tra elettrodi con capacità simile. In ogni caso la differenza di capacità tra gli elettrodi accoppiati non supera mai il 5% della capacità degli elettrodi.

Il calcolo è qui riportato nel dettaglio:

$$m_{m.a} = m_{\text{elettrodo}} \times \chi_{m.a}$$

$$m_{m.a} \times C_s = C_{\text{elettrodo}}$$

Dove  $m_{\text{elettrodo}}$  e  $m_{m.a}$  sono rispettivamente la massa complessiva del coating e la massa del materiale attivo nel coating, entrambe al netto del peso collettore;  $\chi_{m.a}$  è la frazione di materiale attivo presente nell'inchiostro. Le masse sono espresse in grammi.  $C_s$  è la capacità dell'elettrodo espressa in  $\text{mAhg}^{-1}$  e  $C_{\text{elettrodo}}$  è la capacità dell'elettrodo espressa in mAh.

### 2.2.3 Comportamento elettrochimico delle celle

Le pouch cell (PC nel resto del testo) sono state numerate in modo progressivo e l'ordine è perciò puramente temporale. Le prime 15 PC non hanno funzionato, indipendentemente dalla natura dell'elettrodo, per degli errori di assemblaggio, saldatura ma soprattutto per difficoltà di far aderire le componenti della cella tra loro e di rendere massima la disponibilità dell'elettrolita negli elettrodi.

Un tempo prolungato di vuoto che si effettua prima che la PC venga sigillata garantisce sì una ottima adesione tra gli elettrodi e il separatore, tuttavia, causa una evaporazione differenziata del solvente. L'LP30 è una soluzione 1 M di  $\text{LiPF}_6$  in etilencarbonato (EC) e dimetilcarbonato (DMC) in rapporto in volume pari a 1:1 ed il vuoto prolungato induce l'evaporazione del DMC (temperatura di ebollizione di  $90^\circ\text{C}$  rispetto al EC che evapora a  $243^\circ\text{C}$ ) favorendo la precipitazione del  $\text{LiPF}_6$  e aumentando la viscosità dell'elettrolita. Ciò rende l'elettrolita meno efficace.

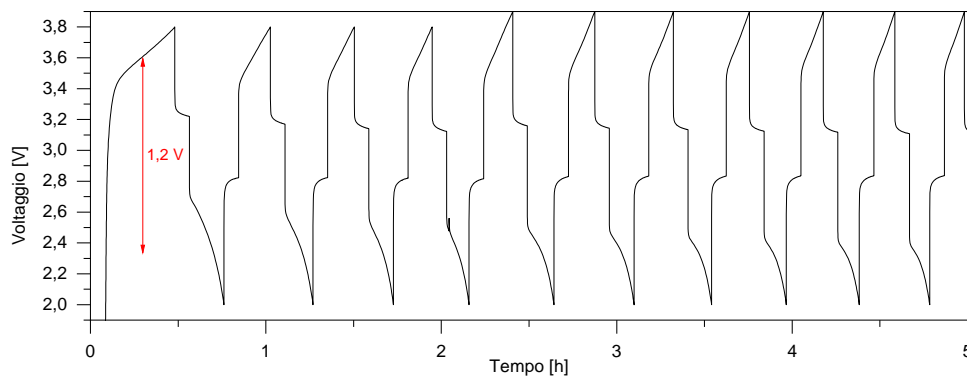


Figura 2: profilo di potenziale di una pouch cell, testata a C/10

In Figura 2 è riportato il profilo di carica e scarica dei primi 10 cicli di una delle prime PC realizzate inizialmente. Il range di lavoro della pouch cell è stato impostato tra 3,8 V e 2,0 V. Dal profilo risulta una pronunciata isteresi tra il processo di carica e quello di scarica di oltre 1,2 V. Il plateau di carica risulta molto più alto del 3,4 V atteso per il  $\text{LiFePO}_4$  e si interrompe a 3,8 V per limite massimo impostato nel test, quindi, il processo di intercalazione del litio avviene in modo parziale e il valore della capacità crolla velocemente nei cicli successivi.

Riducendo i tempi di vuoto a 30 secondi si riesce a raggiungere una buona adesione tra le componenti senza alterare l'LP30 e quindi ridurre notevolmente l'isteresi.

Per favorire la diffusione dell'elettrolita, le PC vengono sottoposte ad uno o a cinque cicli di carica e di scarica alla velocità di C/20 o C/25, dopo un periodo di rest iniziale di 12 ore, prima di iniziare il ciclaggio prolungato a velocità maggiori. Questa attivazione è importante perché consente di raggiungere una migliore bagnabilità del coating e massimizzare la capacità della PC.

Dopo questo passaggio iniziale, spesso la PC mostra un lieve rigonfiamento dovuto alla decomposizione dell'elettrolita e riportando gli elettrodi a non essere più adesi. In questo

caso la PC viene aperta e ricreato il vuoto al suo interno prima della sigillatura. In alcuni casi è stata inserita una seconda dose di elettrolita e poi nuovamente chiusa in vuoto.

### 2.2.4 Porosità e volume

Nella tabella 1 sono riportate le prove dalle celle dalla 16 alla 29 con i diversi tipi di slurry realizzati, con le quantità di elettrolita inserito specificando se in una unica soluzione (1° dose) oppure con l’aggiunta di elettrolita dopo il primo ciclo di carica - scarica a C/25 O C/20 (2° dose). Viene poi riportata anche la velocità a cui sono state fatte ciclare e se hanno lavorato o no ad una determinata velocità.

È subito evidente, al netto di errori nel montaggio o rottura dei collettori o scollamento del coating come evidenziato dalle osservazioni post mortem (es. PC18, PC21, PC27 e PC28), che esiste una quantità minima di elettrolita che deve essere inserita perché la PC funzioni e che questa quantità, indipendentemente se somministrata in una o due passaggi, sia di 800 mL.

**Tabella 1: binder usati, quantità di elettrolita e sintesi di funzionamento delle celle testate**

#	Collante	LP30 1° dose	LP30 2° dose	1° C/25	C/20	C/10	C/5	C
16	CMC	600 mL	-		X			
17	CRILAT	500 mL	-		X			
18	CRILAT	500 mL	400 mL	ok	X			
19	CRILAT	500 mL	-	ok	X			
20	CRILAT	600 mL	200 mL	ok	ok	X		
21	CMC	800 mL	-	ok	X			
22	CMC	400 mL	-	ok	X			
23	CMC	800 mL	200 mL	ok	ok	ok	ok	X
24	CMC	600 mL	200 mL	ok	ok	ok	ok	X
25	CMC	400 mL	-	ok	X			
26	CMC	400 mL	-	ok	X			
27	CMC*	800 mL	-	X	X			
28	CMC*	600 mL	-	X	X			
29	CMC*	1000 mL	-	ok	ok	ok		

La quantità di elettrolita riportata nella Tabella 1 è però un numero assoluto e arbitrario, che non tiene conto della porosità dell’elettrodo. La quantità di elettrolita, infatti, dovrebbe essere proporzionata alla capacità degli elettrodi e del separatore di contenerlo. Anche lavorare con un grosso eccesso di elettrolita non porta alcun vantaggio ma rende complessa la saldatura ed il mantenimento e la formazione del vuoto all’interno della cella.

Determinare la quantità corretta di elettrolita è quindi importante anche al fine di poter garantire riproducibilità delle misure e confrontabilità tra esse.

La determinazione del volume adeguato è stata valutata a partire dalla porosità totale della cella con le sue componenti: catodo, anodo e separatore.

Per calcolare la porosità, è stato necessario calcolare la densità teorica e la densità apparente.

La prima è stata calcolata a partire dai valori di densità teorica (o reale) di ogni singola componente della miscela seguendo la seguente formula:

$$d_t = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{d_{t(i)}}}$$

dove  $d_t$  è la densità teorica della miscela, intesa come la densità che avrebbe dell'elettrodo se fosse a porosità 0% espressa in  $\text{g cm}^{-3}$ ;  $d_{t(i)}$  è la densità teorica della componente  $i$ -esima e  $x_i$  la frazione in peso della componente  $i$ -esima che costituisce la miscela.

**Tabella 2: densità dei materiali costituenti gli slurry**

composto	Densità ( $\text{g/cm}^3$ )
LiFePO <sub>4</sub>	3,47
C Super P	1,6
Triton X-100	1,07
CRILAT 7289	1,06
CMC	1,6
Grafite	2,27

I valori di densità riportati in Tabella 2 sono stati determinati tramite un picnometro ad elio oppure ricavati da letteratura.

La densità apparente (o densità geometrica,  $d_g$ ) è ricavata dal rapporto tra la massa del coating a secco,  $m_i$ , espressa in grammi e il suo volume,  $V_i$ , espresso in  $\text{cm}^3$  ricavato dal prodotto dell'area del coating e la sua altezza misurata a completa asciugatura della stesa.

$$d_g(i) = \frac{m_i}{V_i}$$

La porosità è stata determinata dal seguente rapporto:

$$p_i = \frac{d_t(i) - d_g(i)}{d_t(i)} \cdot 100$$

Il volume dei pori di ogni singola componente, infine, è stato determinato moltiplicando il volume del coating con la percentuale di porosità ottenuta dal metodo sopra descritto. Il volume totale è stato ottenuto sommando il volume dei pori dei singoli elementi della cella anodo, separatore e catodo.

Per ogni cella è stato quindi calcolato il volume dei pori ed è stato relazionato alla quantità di elettrolita che è stato aggiunto in sede di montaggio della stessa. In Tabella 3,

per ogni cella, oltre ai valori prima citati, è riportato il valore calcolato dal rapporto tra il volume di pori ( $V_p$ ) e il volume di elettrolita totale ( $V_{LP30}$ ) ed il funzionamento della cella a C/20.

**Tabella 3: attività delle celle testate e rapporto tra volume dei pori e quantità di elettrolita inserito**

#	Volume pori ( $V_p$ )	Volume LP30 totale ( $V_{LP30}$ )	$V_p / V_{LP30}$	C/20
20	200,4 mL	800 mL	4	✓
21	227,0 mL	800 mL	3,5	✗
22	241,5 mL	400 mL	1,6	✗
23	252,3 mL	1000 mL	3,9	✓
24	262,6 mL	850 mL	3,2	✓
25	251,1 mL	400 mL	1,6	✗
26	249,7 mL	400 mL	1,6	✗
27	270,0 mL	800 mL	3,0	✗
28	261,5 mL	600 mL	2,2	✗
29	321,6 mL	1000 mL	3,1	✓

Perché la cella funzioni sembra, ad eccezione della 21, che il rapporto tra il volume stimato dei pori e la quantità di elettrolita debba essere almeno 3,1. Oltre questo valore le celle hanno un comportamento stabile e confrontabile. Il valore è assolutamente in linea con i valori riscontrati in letteratura.

### 2.2.5 Effetto del binder

Le pouch cell sono state montate utilizzando elettrodi ottenuti con diversi binder e diverse quantità. I loro comportamenti sono stati messi a confronto. Le ricette e i nomi con cui ci si riferirà nel testo ai catodi che costituiscono le celle sono riportati nel paragrafo 2.2.1.

#### **Pouch Cell PC020**

Il catodo è di tipo CRILAT.

Sulla base della quantità di materiale attivo e sulla capacità specifica dello stesso misurata in semicella, la capacità del catodo è stata calcolata essere 38,4 mAh mentre quella dell'anodo pari a 39,0 mAh. La cella è stata fatta ciclare al valore più basso tra i due quindi a 38,4 mAh e risulta, quindi, catodo limitata.

Il primo ciclo effettuato a C/20 ha mostrato una capacità in carica di 23,8 mAh e in scarica 19,4 mAh che corrisponde al 62% della corrente erogata a velocità C.

La Figura 3 mostra l'andamento dei valori di capacità di carica e di scarica della sequenza successiva di ciclaggio a C/20. La cella mostra un'ulteriore crescita della capacità rispetto al primo ciclo ad indicare che esso non è stato sufficiente a bagnare tutto l'elettrodo e raggiunge la capacità massima di 27,5 mAh al terzo ciclo. Si osserva poi un decadimento

veloce della stessa, infatti al 100° ciclo la cella perde il 26% della capacità registrata al terzo ciclo.

L'efficienza coulombica media è di 99,5%; il suo valore aumenta progressivamente e poi resta costante dalla seconda metà della sequenza. L'andamento è comunque molto variabile nel corso della ciclazione come se ci fosse una continua distruzione e ricostruzione del SEI.

Ad ogni ciclo, la cella in scarica perde mediamente 0,13 mAh rispetto alla carica, anche se la perdita è più consistente nei primi 50 cicli per poi attenuarsi al 100° ciclo.

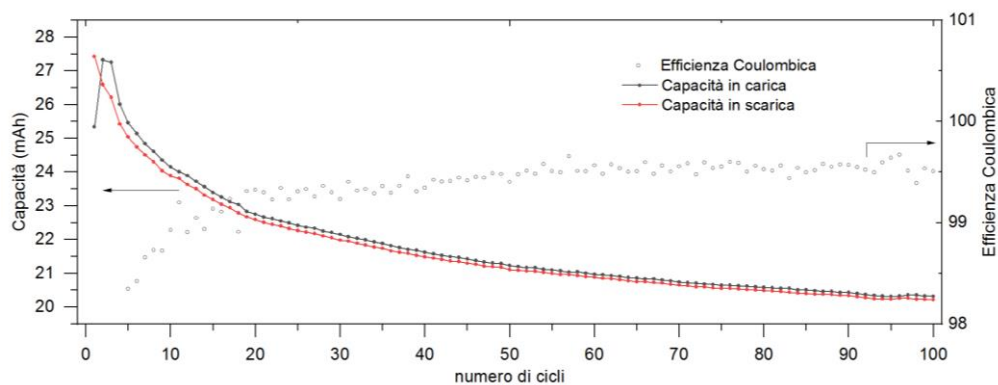


Figura 3: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC020 ed Efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli

In Figura 4 è riportato il profilo di potenziale della PC in funzione della capacità. I cicli mostrano un profilo regolare con un solo plateau di scarica e uno solo di carica con una isteresi piuttosto accentuata tra i due plateau il cui il valore medio è di 0,52 V.

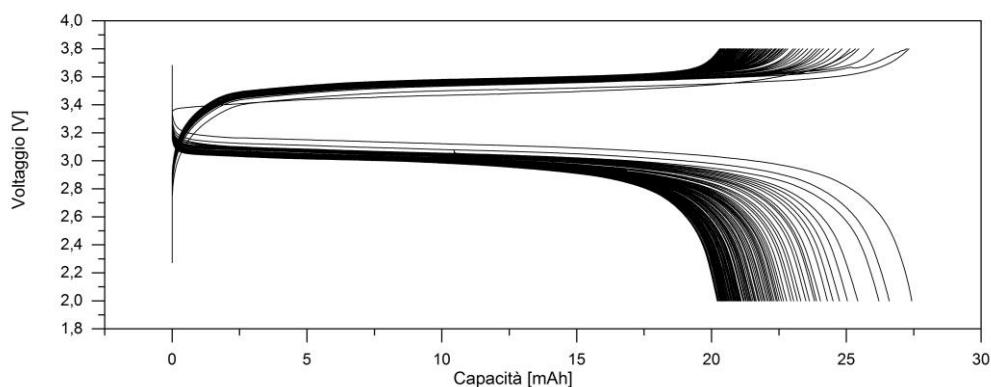


Figura 4: profilo di potenziale di cella PC020 in funzione della capacità

La cella PC020 non ha funzionato a velocità maggiori (da C/10 in su).

### Pouch Cell PC023

Il catodo è di tipo CMC. Il catodo e l'anodo che la costituiscono hanno una capacità rispettivamente di 31,9 mAh e 32,64 mAh. Per i cicli di carica e scarica la corrente usata è stata 31,9 mAh, quindi catodo limitata.

Durante il primo ciclo, effettuato a C/20, la cella ha caricato 19,5 mAh e ne ha scaricati 16,9 mAh. Nella successiva sessione di 100 cicli di carica-scarica a C/20 (Figura 5), è ancora evidente che il primo ciclo non è stato sufficiente a bagnare l'intero elettrodo; infatti, al ciclo successivo, la capacità di carica della cella continua a crescere e raggiunge il massimo di capacità (21,91 mAh in scarica e 21,80 mAh in carica). Il massimo valore di capacità raggiunto dalla cella corrisponde al 68,8% della corrente impostata. Anche in questo caso, come la cella precedente, la capacità di carica e scarica scende abbastanza velocemente, perdendo al 100° ciclo, il 19,7% della capacità iniziale. L'efficienza coulombica, calcolata escludendo il primo ciclo, si attesta a 99,7%. Come nel caso precedente, anche qui si osserva un andamento crescente con il procede dei cicli che si ferma attorno al 45° ciclo in cui il valore si stabilizza al suo massimo e assume una maggiore stabilità a 99,86% (Figura 5).

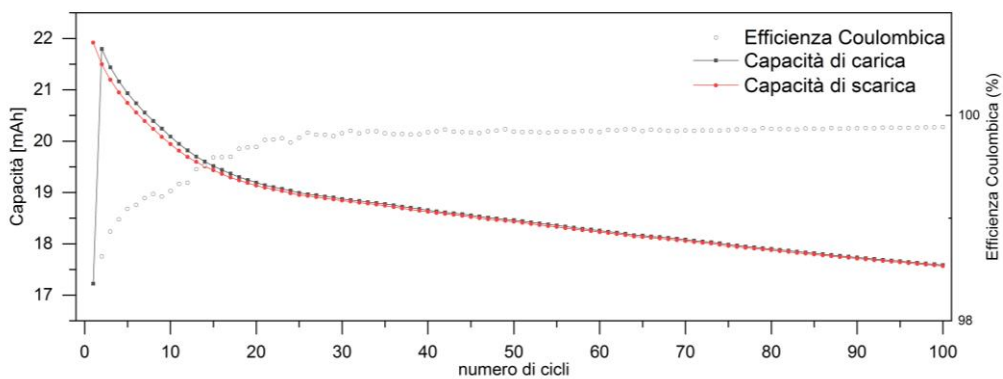


Figura 5: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC023 ed Efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli

Il profilo di carica e di scarica si presenta regolare e con un lungo plateau attorno a 3,4 V (Figura 6). Dalla figura si osserva anche in questo caso, un'isteresi tra i due plateau il cui valore, calcolato come la differenza tra i valori di V dei plateau a metà della capacità di carica/scarica, è di soli 0,1 V.

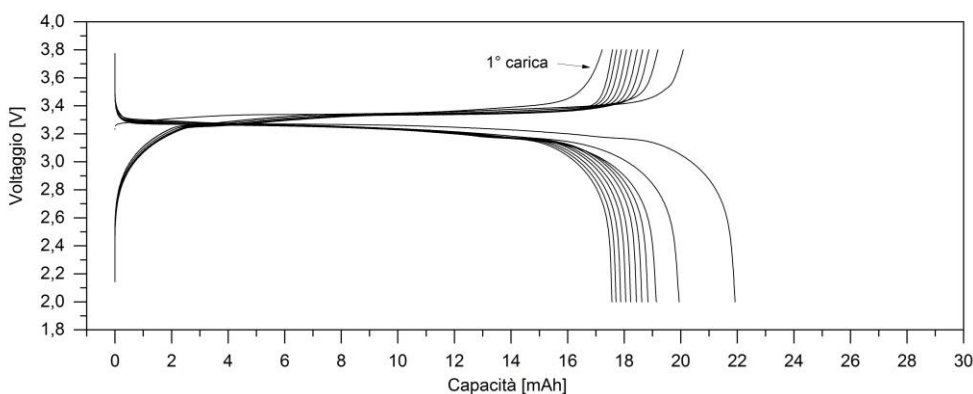


Figura 6: profilo di potenziale di cella PC023 in funzione della capacità



La cella è stata anche testata a più alti C rate, dimostrando di lavorare alla capacità di circa 16 mAh alla velocità di C/10, e di circa 13 mAh a C rate pari a 5. I valori di carica e scarica in funzione del numero di cicli sono riportati in Figura 7. A C ha raggiunto la capacità di 4 mAh e a 2C la capacità è circa 0. La cella, dopo 1160 cicli ha tuttavia mantenuto la capacità di 13 mAh A C/5.

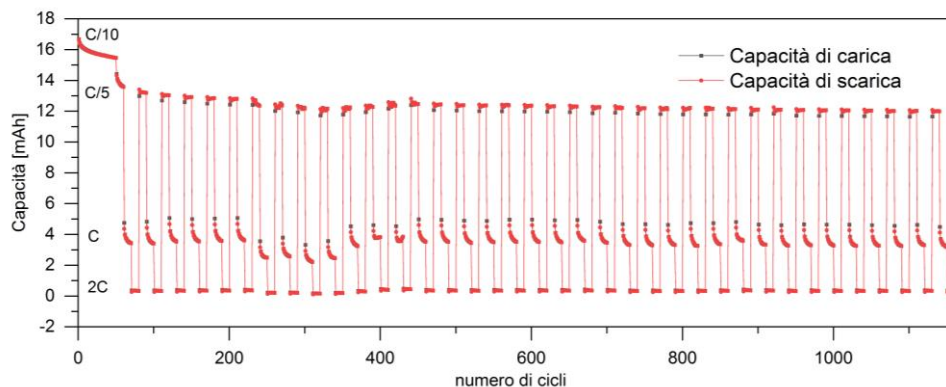


Figura 7: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC023 di cicli a C/10, C/5, C e 2C.

### Osservazioni

Dalle due celle a confronto, che hanno stesso rapporto elettrolita - volume dei pori, si evidenzia ancora una volta il miglior comportamento della cella CMC (PC023) rispetto alla cella CRILAT (PC020). La cella PC023, infatti, mostra un fading inferiore perdendo meno del 20 % della carica rispetto alla cella PC020 e una isteresi tra carica e scarica ridottissima. L'efficienza coulombica è superiore e più stabile.

### Pouch Cell PC024

Il catodo della cella PC024 ha la stessa di composizione della PC023 (CMC) ma un carico di materiale attivo maggiore. Il catodo, infatti, ha una capacità di 35,8 mAh. L'anodo accoppiato ha la stessa capacità.

Durante il primo ciclo, la cella carica 20,8 mAh di capacità e ne scarica 15,7 mAh.

La sequenza successiva di 100 cicli a C/20 in Figura 8, evidenzia ancora una volta che un ciclo di carica e scarica non è sufficiente ad imbibire l'intero elettrodo. La cella, infatti, al primo ciclo carica 24,0 mAh e ne scarica 23,74 mAh che corrispondono circa al 68,8% della capacità teorica calcolata dal carico del materiale attivo. La capacità scende drasticamente nei primi 3 cicli e poi in modo più graduale.

Dopo 100 cicli la cella ha perso il 31,7% della capacità che aveva al primo ciclo.

L'efficienza coulombica, esclusi i primi tre cicli che hanno un andamento anomalo, è piuttosto stabile ed ha un valor medio di 99,7 %. Anche in questo caso è piuttosto bassa all'inizio ma si assesta dal 40° ciclo in poi (Figura 8).

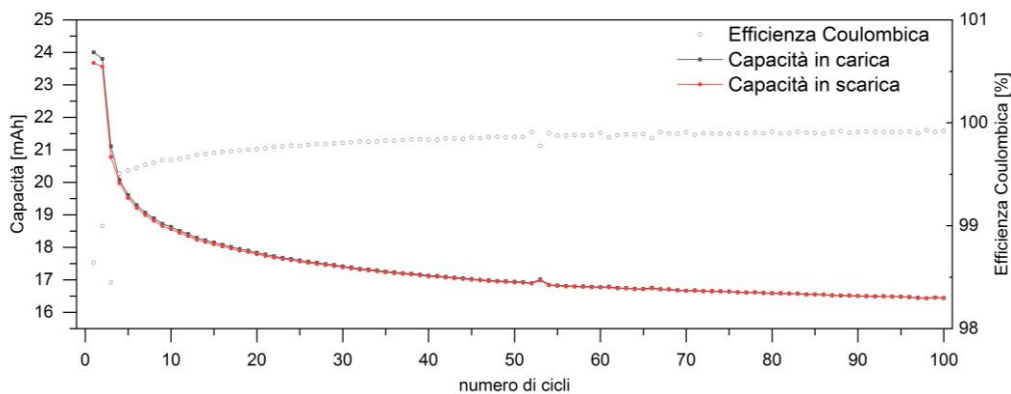


Figura 8: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC024 ed Efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli a C/20

In Figura 9 è riportato il profilo di potenziale della PC che risulta pulito, con un solo lungo plateau e con una isteresi di 0,16 V, un valore leggermente superiore a quello della cella più sottile e che si ipotizza sia attribuibile proprio al maggior spessore dell’elettrodo.

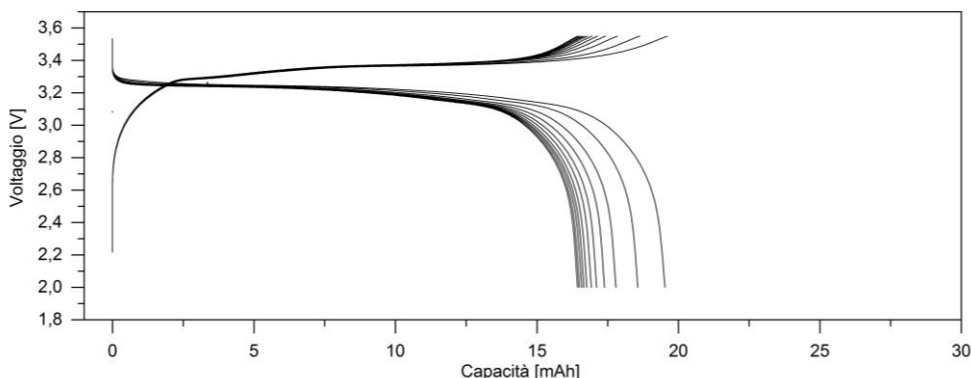


Figura 9: profilo di potenziale di cella PC024 in funzione della capacità a C/20

La cella è stata testata anche a velocità superiori, C/10, C/5, C e 2C. A C/10 (Figura 10) la capacità media si attesta attorno al 16,5 mAh e ha una efficienza coulombica con valori stabili con la media del 99,9%. Per quanto riguarda le velocità maggiori, la cella ha lavorato a C/5 con una capacità massima di 14,6 mAh ma non ha caricato e scaricato né a C né a 2C (Figura 11).

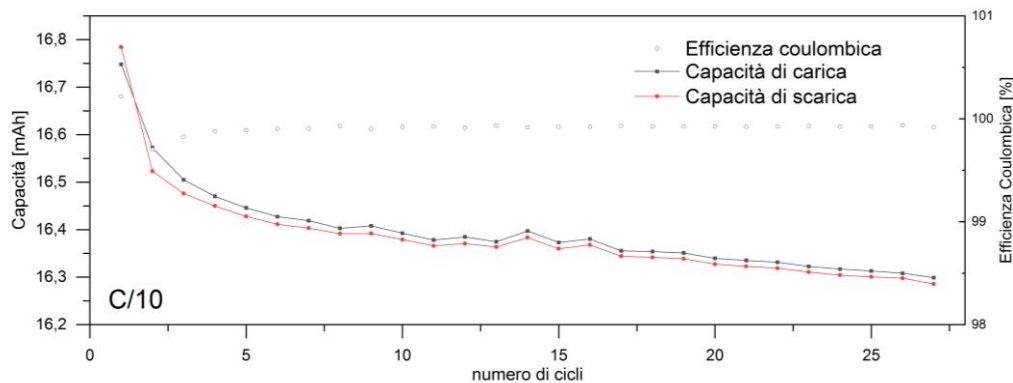


Figura 10: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC024 ed Efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli a C/10

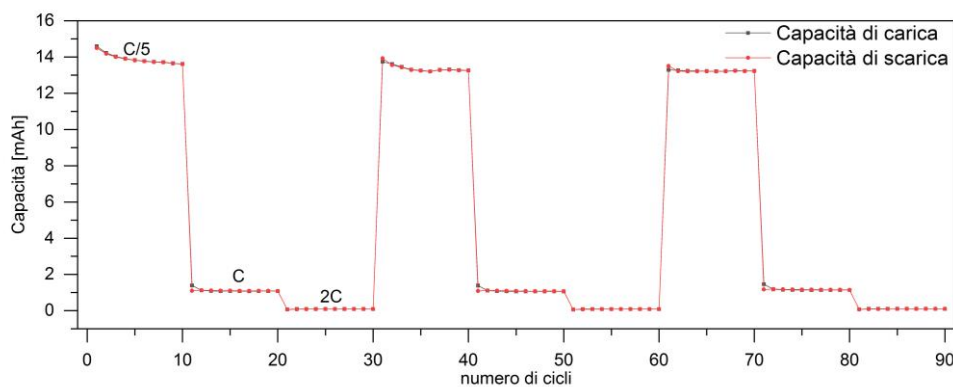


Figura 11: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC024 di cicli a C/5, C e 2C

Il comportamento è analogo alla cella PC023 fino a C/5, ma a velocità più alta come C il comportamento è peggiore perché in questo caso la capacità scende drasticamente attorno al 1mAh.

### Pouch Cell PC029

Il catodo ha la stessa composizione chimica delle ultime due celle ma è stata aumentata la quantità di CMC con l'obiettivo di aumentare il carico dell'elettrodo (CMC\*).

La cella è stata realizzata con un anodo di capacità teorica di 37,5 mAh e un catodo di 38,3 mAh. La cella è stata fatta ciclare con la C rate corrispondente al valore minimo tra i due elettrodi, cioè a 37,5 mAh quindi è anodo limitata.

Nel primo test, eseguito a C/20 per 100 cicli, la cella è in grado di caricare 29,4 mAh a scaricare 25,7 mAh al primo ciclo. Durante il secondo ciclo la capacità crolla e la cella carica 26,4 mAh e ne scarica 25,3 mAh. Nel corso del cycling la capacità continua a scendere ma in modo meno sensibile rispetto alle altre celle precedentemente analizzate, con un fading al 100° C rispetto ai valori di carica e scarica al II ciclo, del solo 8 % (Figura 12).

Come atteso, la prima evidente differenza è che i catodi con questa formulazione risultano essere mediamente più spessi e quindi con un maggior carico di  $\text{LiFePO}_4$ . L'efficienza coulombica è pari al 99,7%.

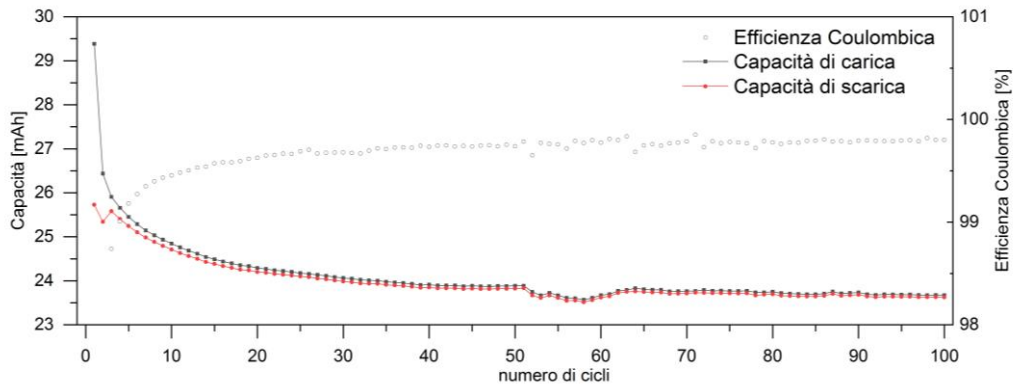


Figura 12: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC029 ed Efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli a C/20

Il carico di materiale attivo è paragonabile a quello della PC con CRILAT e quindi molto alto ma il profilo di potenziale mostra un valore di isteresi piuttosto basso, di circa 0,12 V, allineato con tutte le celle i cui catodi sono stati preparati con CMC (Figura 13).

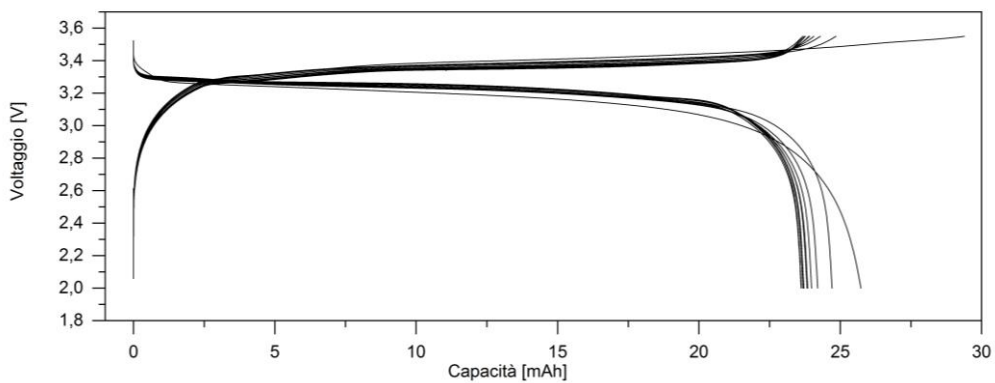


Figura 13: profilo di potenziale di cella PC029 in funzione della capacità a C/20

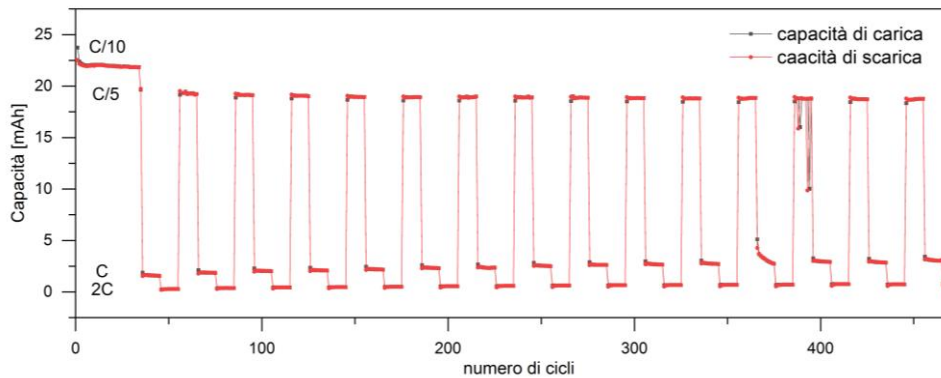


Figura 14: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC029 di cicli a C/10, C/5, C e 2C

Testando la cella a più alte velocità si osserva che la cella ha lavorato oltre 450 cicli per poi essere interrotta, mantenendo a C/10 una capacità di 22mAh, per scendere nel range 19.3 mAh – 18,7 mAh a C/5 e meno di 3 mAh di capacità a C e 2C.

### Conclusioni

La Tabella 4 sintetizza i principali parametri di valutazione delle celle: il tipo di binder, il valore dell'efficienza coulombica, la percentuale di capacità raggiunta rispetto alla capacità teorica calcolata sulla base del carico di materiale attivo del catodo, il fading della cella al 100° ciclo di carica e scarica a C/20, la differenza tra il V medio dei plateau di carica e scarica ( $V_C - V_D$ ), il rapporto tra il volume dei pori e la quantità di elettrolita inserito nella cella ( $V_p / V_{LP30}$ ) e la C rate.

Tabella 4: descrizione sintetica dell'attività delle celle

cella	Tipo di catodo	Efficienza Coulombica	Percentuale carica	Fading	$V_C - V_D$	$V_p / V_{LP30}$	C rate
PC020	CRILAT	99,5 %	62,0 %	26,0 %	0,52	4,0	38,4
PC023	CMC	99,7 %	68,8 %	19,7%	0,1	3,9	31,9
PC024	CMC	99,7 %	68,8 %	31,7%	0,16 V	3,2	35,8
PC029	CMC*	99,7 %	70,4 %	8%	0,12 V	3,1	37,5

Si osserva che l'elettrodo CRILAT, sebbene garantisca la realizzazione di elettrodi a più alta capacità, usa solo il 62% della sua capacità, ha una alta isteresi tra carica e scarica e una bassa efficienza coulombica. La capacità decade anche piuttosto velocemente in modo importante. La CMC come binder migliora la qualità del cycling fornendo celle a bassa isteresi, buona efficienza coulombica ma la capacità media degli elettrodi è più bassa rispetto a quelli con il CRILAT, a meno che non inserisca una quantità maggiore di binder (PC029). In questo caso si ottiene la cella con il miglior comportamento tra le 4 tipologie analizzate perché, rispetto alle celle PC023 e PC024 si aggiunge un fading bassissimo rispetto alle altre e una alta percentuale di corrente caricata e scaricata rispetto a quello impostata nel test.

La quantità di elettrolita, oltre il rapporto 3,1, non sembra influenzare il comportamento della cella.

Le celle con CMC e CMC\* hanno lavorato discretamente anche a velocità più alte (fino a C/5), mentre le celle CRILAT si sono rotte già a C/10.

### 2.2.6 Effetto del loading di materiale attivo

In questo paragrafo si descrive uno studio comparativo tra 4 pouch cell che differiscono tra loro per avere catodi con diverso carico di materiale attivo. Tutti i catodi utilizzati in questo set di esperimenti sono di tipo CMC\*. La quantità di elettrolita inserito nelle celle è quella necessaria a rispettare il rapporto quantità di elettrolita/Volume dei pori pari a 3,5. Le 4 celle, dopo un periodo di rest di 12 ore, sono state sottoposte a 5 cicli a C rate pari a C/25. Le celle sono catodo limitate, la C rate di lavoro è stata calcolata per ciascuna cella sulla base capacità del catodo. La differenza di carico tra gli elettrodi mostrati non è molta ma è sufficiente per evidenziare alcune differenze di comportamento elettrochimico.

Tabella 5: caratteristiche delle celle sottoposta a 5 cicli a C/25

	C rate	$C_V$ ciclo	$C_V$ ciclo/C rate
PC030	35,0 mAh	23,1 mAh	66 %
PC031	36,3 mAh	4,3 mAh	13 %*
PC032	36,9 mAh	18,8 mAh	51 %
PC034	38,5 mAh	17,3 mAh	45 %

Nella Tabella 5 sono riportati il loading dei catodi che costituiscono le celle, i valori di C rate di ogni singola cella, il valore di capacità registrato al V ciclo e, infine, il rapporto tra la capacità registrata alla fine della quinta carica e la C rate usata per il test.

Si osserva che più il carico della cella è minore e più riesce a sfruttarlo tutto. PC030, infatti, carica fino a quasi il 70 % della sua capacità teorica. Questa percentuale diminuisce con l'aumentare del loading fino ad arrivare al 45 % per la PC034. PC031, nei primi 5 cicli a C/25, non ha funzionato, diversamente dalle altre che hanno mostrato un profilo pulito., infatti ha caricato solo il 13% della sua capacità teorica. Quest'ultima a seguito del test, ha mostrato un rigonfiamento più pronunciato delle altre che ha provocato il distaccamento tra le componenti elettrodiche e quindi un cattivo funzionamento. Tutte le celle, poi, sono state riaperte ed è stato ricreato il vuoto al loro interno senza aggiunta di ulteriore elettrolita prima di eseguire i test successivi.

Prima e dopo il test a C/25, è stata misurata l'impedenza delle celle. Step 0 si riferisca alla misura di impedenza eseguita a 12 ore dal montaggio della stessa senza che sia stata fatta ciclare, mentre step 1 alla misura eseguita dopo aver effettuato i 5 cicli a C/25, prima di ripristinare il vuoto al loro interno.

### ***Misure di impedenza***

Sulle celle, 12 ore dopo essere state assemblate, è stata effettuata una misura di spettroscopia di impedenza per valutare le resistenze in gioco. Una delle celle, la PC034 mostra valori di resistenza notevolmente più alti delle altre. La resistenza dell'elettrolita ( $R_e$ ), individuata dall'intersezione della curva con l'asse delle ascisse è di circa 5 ohm. La curva forma poi un semicerchio notevolmente schiacciato la cui intersezione con l'asse delle ascisse è da mettere in relazione con la resistenza al trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ). Il semicerchio tenderebbe a chiudere intorno ai 22 ohm se prima non intervenisse la diffusione che determina un aumento dei valori della parte immaginaria dell'impedenza. In accordo con l'interpretazione teorica del processo diffusivo le variazioni della componente reale e di quella immaginaria procedono con la stessa velocità e questo determina un'inclinazione della retta pari a circa 45 gradi. Rispetto questa cella, le altre esibiscono valori di resistenza notevolmente più bassi: la cella PC032 mostra una  $R_e$  di circa 0.5 ohm mentre la resistenza al trasferimento di carica è di circa 2.5 ohm. Le altre due celle mostrano valori di  $R_e$  dello stesso ordine di grandezza mentre non si osserva il semicerchio che individua la  $R_{ct}$  in quanto subentra il fenomeno diffusivo che si sovrappone alla resistenza legata al processo di inserzione degli ioni all'interno del materiale attivo: mentre nella cella PC031 si osserva una piccola deviazione della curva che tende a chiudere su se stessa, nella cella PC030 il processo diffusivo maschera totalmente quello legato al processo di trasferimento di carica e si osserva solo il processo di diffusione degli ioni all'interno delle particelle del materiale attivo. La variazione della componente immaginaria procede con una velocità superiore rispetto alla componente reale e questo determina un'impennata nella curva che tende a salire molto rapidamente. Questo comportamento potrebbe essere spiegato considerando che il materiale elettrodico, nonostante siano trascorse 12 ore dall'inserimento dell'elettrolita, non è ancora ben imbibito dallo stesso, per cui si comporta quasi come un elettrodo bloccante. Dopo aver effettuato la misura di spettroscopia di impedenza, le celle sono state sottoposte a cinque cicli di carica e scarica, condotti a C/25. Dopo aver effettuato il test di ciclazione galvanostatica, è stata effettuata una nuova misura di spettroscopia di impedenza, il risultato della quale è mostrato in figura 16. Dopo il processo di ciclazione galvanostatica, che ha preso diversi giorni, il profilo delle curve di impedenza si è modificato notevolmente. In particolare, la cella PC034 ha visto diminuire notevolmente tutti i valori di resistenza: la  $R_e$  scende a circa 10 ohm mentre la  $R_{ct}$  arriva a circa 50 ohm mentre non si osserva più il processo diffusivo. Al contrario la cella PC031 ha visto aumentare tutti i valori di resistenza e modificare in maniera sostanziale la sua forma. Infine, le celle PC030 e PC032 sono molto simili tra loro e mostrano bassi valori di resistenza: la  $R_e$  è di circa 3 ohm mentre la  $R_{ct}$  è inferiore ai 10 ohm.

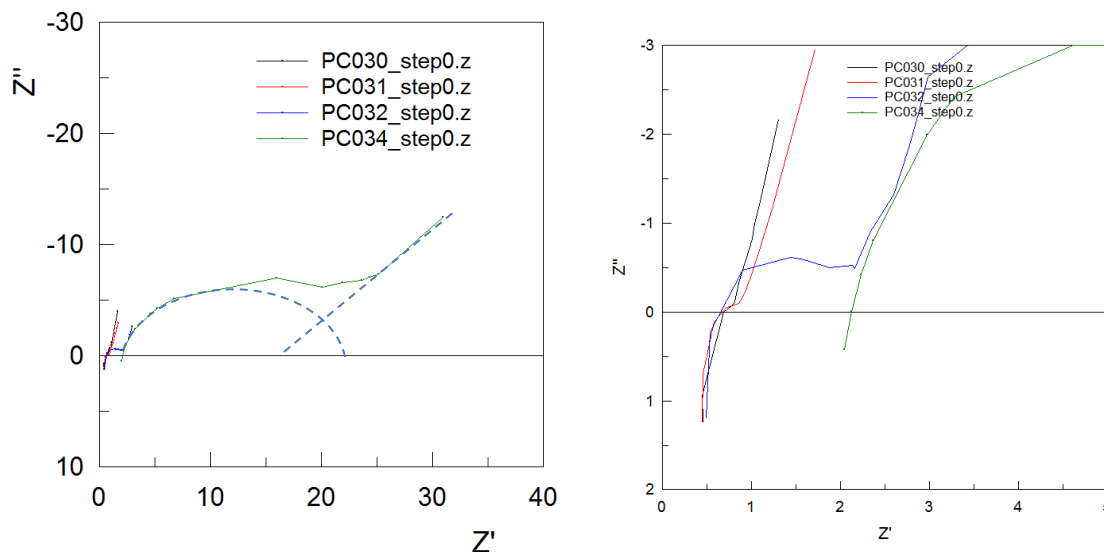


Figura 15: misure di impedenza allo step 0 delle celle PC030, PC031, PC032 e PC034 a confronto

A seguire si nota poi il processo diffusivo in cui la componente reale dell'impedenza cresce più lentamente di quella immaginaria per cui la pendenza della curva risulta inferiore ai canonici 45 gradi. Il comportamento anomalo registrato per la cella PC031 può essere giustificato considerando che, come detto in precedenza, la stessa si è rigonfiata dopo la ciclazione galvanostatica e questo ha determinato un distacco degli elettrodi dal separatore, incrementando tutte le resistenze. Al contrario, la cella PC034 ha visto diminuire le resistenze probabilmente a causa dell'imbibizione da parte dell'elettrolita del materiale attivo, avvenuta nel tempo trascorso durante i cicli galvanostatici. Anche la cella PC032 è leggermente migliorata mentre la cella PC030, che già mostrava bassi valori di impedenza dopo solo 12 ore dall'aggiunta dell'elettrolita, ha leggermente modificato il profilo della curva di impedenza mostrando la classica forma di un semicerchio leggermente schiacciato seguito da una retta inclinata a meno di 45 gradi. Per questa cella, l'impedenza registrata alla più bassa frequenza adoperata non supera in valore assoluto i 13 ohm.

Le capacità esibite dalle celle nel quinto ciclo a C/25 riflettono i valori di resistenza misurati con la spettroscopia. La cella per la quale si è registrato il maggiore utilizzo di materiale attivo (66%) è la stessa che ha mostrato il valore più basso di resistenza totale, la PC030, la PC032 che presenta un valore di impedenza leggermente più alto ha avuto una utilizzazione del 51%, mentre la PC034, che mostra un'impedenza sostanzialmente più alta, è riuscita a far lavorare 45% del materiale attivo. L'utilizzazione del materiale attivo della cella che ha mostrato il più alto valore di impedenza è stata solo del 13%.



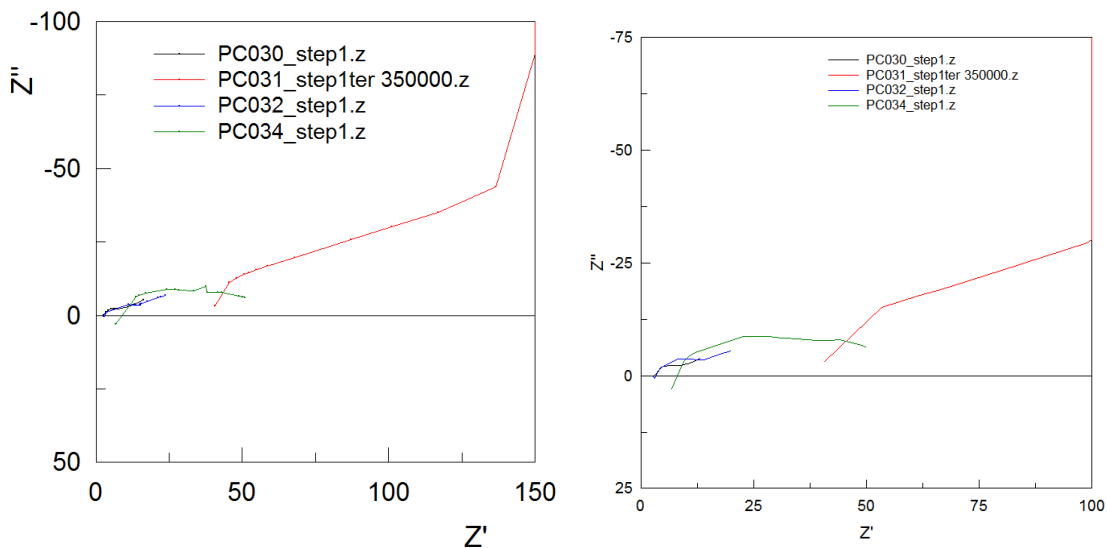


Figura 16: misure di impedenza allo step 0 delle celle PC030, PC031, PC032 e PC034 a confronto

Dopo l'imbibizione, le celle sono state fatte ciclare a diverse velocità secondo la sequenza così composta: 30 cicli carica-scarica a C/10, 10 cicli a C/5, 10 cicli a C e 10 cicli a 2C. La sequenza è stata ripetuta 4 volte.

In Figura 17 sono riportati gli andamenti della capacità di carica e scarica delle 4 celle finora descritte, in funzione del numero di cicli. Per ogni cella sono state messe a confronto le serie di ciclazioni in modo da evidenziare l'andamento delle performance con il procedere dei cicli. Le immagini che compongono la Figura 17 si riferiscono alla PC030 (a), PC031 (b), PC032 (c) e PC034 (d), sono quindi messe in ordine di spessore, dall'alto verso il basso. Tutte le celle evidenziano che all'aumentare della velocità, la loro capacità di carica e di scarica si riduce come anche tende a diminuire con il procedere dei cicli. Quanto maggiore è il carico dell'elettrodo, tanto la cella lavora male.

Il fenomeno di degradazione è molto evidente nelle celle PC032 e PC034 (Figura 17 c) e d)), che sono quelle a maggior loading, e che mostrano una bassissima capacità già sin dal primo ciclo a C/10 e una degradazione veloce. Si rompono alla prima sequenza di cicli. Inoltre, PC030 mantiene, a C/10, la stessa capacità mostrata C/25 e PC031, che invece non aveva lavorato per via del rigonfiamento, cicla abbastanza bene, con una capacità massima, al primo ciclo di 19,9 mAh che corrisponde al 55% della sua capacità teorica. Quest'ultima, a C e 2C, ha un comportamento peggiore rispetto alla PC030, perché rimane a capacità attorno a 1 mAh.

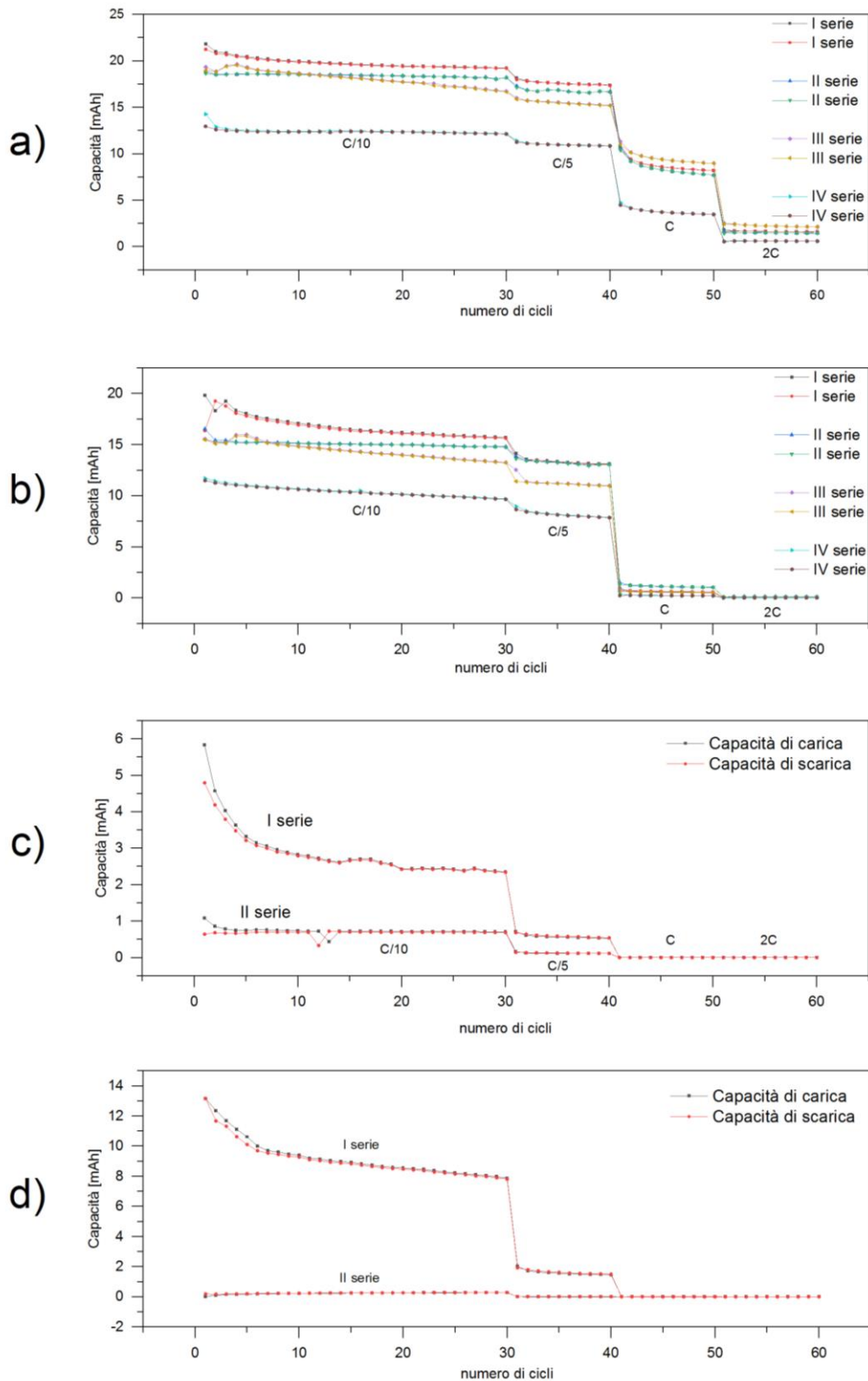


Figura 17: andamento della capacità di carica e scarica delle celle a) PC030; b) PC031, c) PC032 e d) PC034 a C/10, C/5, C e 2C.

Dal confronto è evidente che un maggior loading porta ad un peggioramento delle attività della cella. Il motivo risiede probabilmente nel fatto che, poiché i catodi sono stati

realizzati con la stessa formulazione, ad un maggior loading corrisponde un maggior spessore dell'elettrodo, in linea con le misure di impedenza.

### 2.3 Realizzazione della cella da 50mAh

Per raggiungere l'obiettivo di realizzare una cella da 50 mAh è stato necessario montare due coppie di elettrodi, realizzando quindi una batteria.

Sono stati realizzati due tentativi i cui dettagli sono qui di seguito descritti:

#### PC036

La cella è costituita da 2 anodi di grafite e 2 catodi di tipo CMC\* ed è stata fatta ciclare ad un C rate di 85 mAh.

La cella è stata testata a C/25 e ha riportato valori di capacità in carica e scarica rispettivamente di 40,7 mAh e 40,16 mAh. A causa di un rigonfiamento la ciclazione è stata interrotta per rifare il vuoto nella cella e poi fatta ripartire. Nella seconda serie di ciclaggi, come si vede nella Figura 18 la capacità è aumentata fino ad arrivare a 45,95 mAh in scarica e 46,22 mAh in carica (Figura 18).

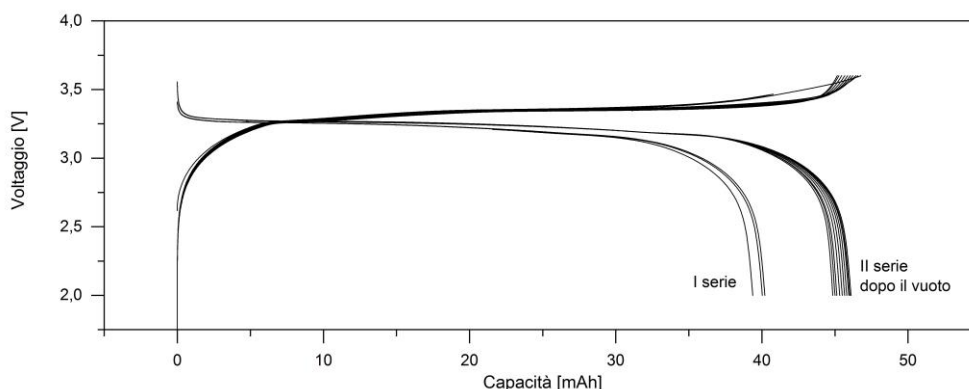


Figura 18: profilo di potenziale di cella PC036 in funzione della capacità a C/25

Il profilo di potenziale si mostra pulito e con una isteresi tra il plateau di carica e di scarica piuttosto contenuta, di 0,12 V.

Il test a più alti C rate mostra che la batteria lavora abbastanza bene fino a C/5 mantenendo 35 mAh di capacità ma a C e 2 C la capacità scende drasticamente fino ad essere nulla (Figura 19).

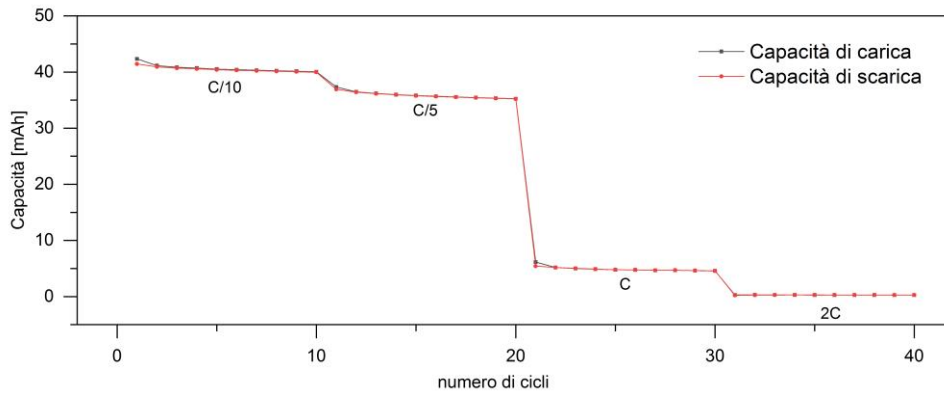


Figura 19: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC036 di cicli a C/10, C/5, C e 2C

### PC037

La cella è costituita da 2 anodi di grafite e 2 catodi di tipo CMC\* ed è stata fatta ciclare ad un C rate di 80 mAh perché gli elettrodi hanno un carico minore rispetto alla precedente. La cella è stata testata a C/25 e ha riportato valori di capacità in carica e scarica rispettivamente di 63,4 mAh e 50,16 mAh al primo ciclo.

Dal secondo ciclo i valori si assestano a 54,7 mAh e 53,6 mAh in carica e scarica per poi degradare lentamente. Il profilo di potenziale si mostra pulito e con una isteresi tra il plateau di carica e di scarica piuttosto contenuta, di 0,11 V (Figura 20).

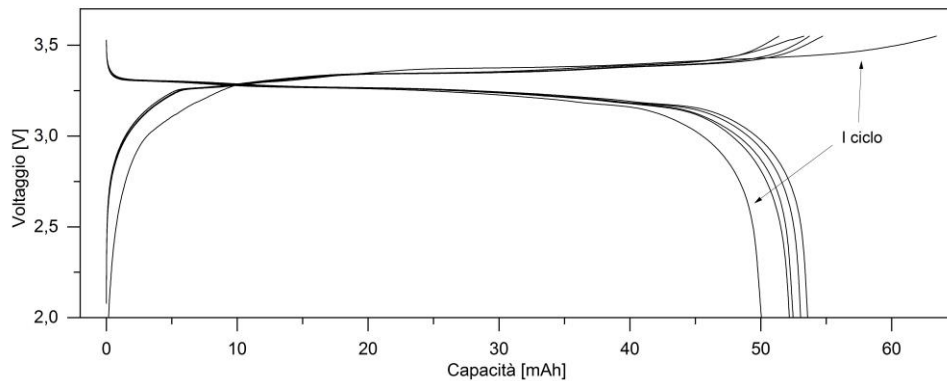


Figura 20: profilo di potenziale di cella PC037 in funzione della capacità a C/25

Il test a più alti C rate, riportato in Figura 21 mostra che la batteria lavora abbastanza bene mantenendo 48 mAh a C/10 e 41 mAh a C/5. Anche in questo caso, a C e 2 C la capacità scende drasticamente fino ad essere nulla.

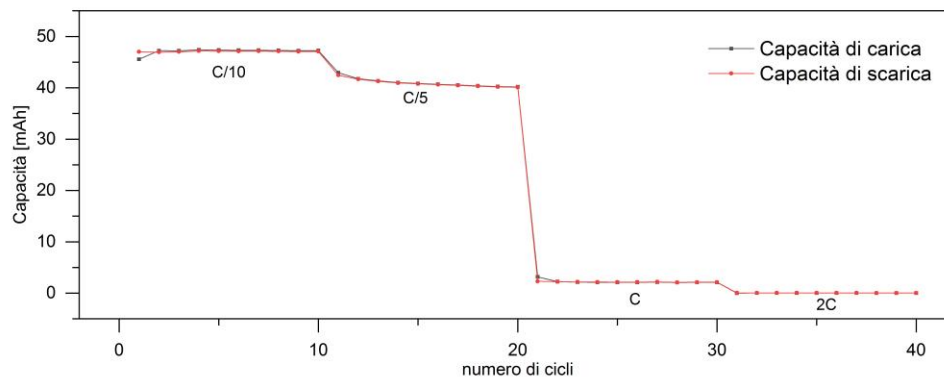


Figura 21: andamento della capacità di carica e scarica della cella PC037 di cicli a C/10, C/5, C e 2C

La PC037 ha funzionato meglio della PC036 forse anche perché realizzata con catodi meno spessi che, come visto anche nella sessione precedente, sono maggiormente in grado di sfruttare la quantità di materiale attivo che hanno.

## 2.4 Conclusioni

Il III anno di attività è stato incentrato esclusivamente sulla produzione di pouch cell complete  $\text{LiFePO}_4$ -grafite realizzate con elettrodi con un'area di circa  $26 \text{ cm}^2$  con l'obiettivo di realizzare una cella completa di 50 mAh di capacità. Poiché il lavoro di ottimizzazione degli inchiostri era stato fatto principalmente l'anno precedente attraverso lo studio dei nastri elettrodici in coin cell, il terzo anno si è lavorato sul trasferimento delle conoscenze acquisite verso una tecnologia più avanzata di maggiore dimensione che prevede l'uso di elettrodi con maggiore capacità.

Attraverso test elettrochimici galvanostatici, le celle sono state provate a diverse velocità di carica e scarica. Le misure di impedenza, in taluni casi, sono state di aiuto per la comprensione delle problematiche riscontrate in sede di montaggio delle pouch cell. Come richiesto dagli obiettivi del terzo anno, sono state realizzate due pouch cell costituite da due anodi e due catodi, che hanno superato la capacità di 50 mAh a C/25 sia in scarica che in carica.

### 3 Riferimenti bibliografici

1. J. Li, C. Daniel, D. Wood, *J. Power Sources* 196 (2011) 2452-2460
2. J. Li, B.L. Armstrong, J. Kiggans, C. Daniel, D.L. Wood, *Langmuir* 28 (2012) 3783-3790
3. S.F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A320-A325
4. H. Maleki, G. Deng, I. Kerzhner-Haller, A. Anani, J.N. Howard, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4470-4475.
5. J. Li, B. Armstrong, J. Kiggans, C. Daniel, D. III Wood, "Optimization of LiFePO<sub>4</sub> nanoparticle suspensions with polyethyleneimine for aqueous processing", *Langmuir*, 28 (2012), 3783–3790.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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
10. 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.
11. K. Zaghib, M. Dontigny, P. Charest, J.F. Labrecque, A. Guerfi, M. Kopec, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, "Aging of LiFePO<sub>4</sub> upon exposure to H<sub>2</sub>O", *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<sub>4</sub> nano-particles 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<sub>4</sub> subjected to air exposure", *Electrochem. Comm.*, 12 (2010), 238–241.
12. W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, "Design of Aqueous Processed Thick LiFePO<sub>4</sub> Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery", *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009), A133–A144; A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghib, "LiFePO<sub>4</sub> 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.