



Ricerca di Sistema elettrico

## Ottimizzazione dei processi produttivi di sistemi litio-ione con leganti acquosi

P. P. Prosini, C. Cento, M. Di Carli, M. Carewska

## OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI PRODUTTIVI DI SISTEMI LITIO-IONE CON LEGANTI ACQUOSI

P. P. Prosini, C. Cento, M. Di Carli, M. Carewska

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi litio-zolfo o zolfo-ione e realizzazione di preserie industriali di celle/stack su linee di produzione pilota

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	
1 INTRODUZIONE .....	5
2 OTTIMIZZAZIONE DELLE PRESTAZIONE DEI MATERIALI TRAMITE STESE DA SOLUZIONI ACQUOSE.....	6
2.1 CARATTERIZZAZIONE DI POLIMERI VINILICI (POLIVINACETATI) DA UTILIZZARE CON IL $\text{LiFePO}_4$ .....	6
2.1.1. <i>Parte generale</i> .....	6
2.1.2 <i>Effetto del PEG</i> . ....	9
2.1.3 <i>Effetto dei disperdenti</i> .....	11
2.2 CARATTERIZZAZIONE DI POLIVINACETATI DA UTILIZZARE CON IL $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .....	12
2.2.1 <i>Parte generale</i> .....	13
2.2.2 <i>Valutazione della stabilità elettrochimica</i> .....	13
2.2.3 <i>Valutazione delle prestazioni delle batterie</i> .....	14
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	21

## Sommario

I due materiali quali il  $\text{LiFePO}_4$  ed il  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  per i quali sono stati ottimizzati i processi di sintesi, sono stati utilizzati per preparare delle stese elettrochimiche impiegando polimeri vinilici idrosolubili come leganti. Diverse metodiche per la preparazione della soluzione legante e delle sospensioni (slurry) sono state confrontate per ottimizzare le proprietà meccaniche ed elettrochimiche del film catodico. I migliori risultati sono stati ottenuti prolungando i tempi di mescolamento della preparazione dello slurry a 24 h nel mulino planetario e della soluzione legante a 12 h su agitatore magnetico. Come additivi i migliori sono risultati il PEG 600 e Reotan. Inoltre, le stese che hanno mostrato una maggiore resistenza meccanica dopo l'essiccamento sono risultate essere quelle ottenute colando una minore quantità di sospensione per centimetro quadro, aspetto questo che dovrà essere ottimizzato al fine di preparare catodi con la quantità di materiale attivo richiesto pari a 10- 12  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Il lavoro sui leganti idrosolubili è proseguito valutando un potenziale candidato adatto ad essere usato con materiali elettrodici ad alta tensione di lavoro. Come materiale attivo è stato scelto il  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  un materiale caratterizzato da un elevato valore della tensione di lavoro (circa 4,7 V rispetto ad un anodo di litio metallico) e che quindi rappresenta un valido test per valutare la stabilità del legante. Se il test risulta superato, è facile prevedere che il legante potrà essere usato con successo anche quando accoppiato con altri materiali elettrodici operanti a tensioni di lavoro inferiori (ad esempio con il  $\text{LiFePO}_4$  che ha una tensione di lavoro di 3.5 V). Sono stati testati quattro prodotti industriali a base di poliacetato di vinile. Dei quattro materiali testati solo due hanno mostrato una finestra elettrochimica relativamente ampia tale da poter essere usati come leganti in combinazione con il  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Le batterie assemblate con i due leganti hanno presentato ad alta tensione dei fenomeni di decomposizione che comunque si sono limitati al primo e secondo ciclo di scarica. Nei cicli successivi le batterie hanno ciclato senza problemi di decomposizione ma il coefficiente di carica risulta ancora troppo elevato. In futuro occorrerà concentrarsi sull'addizione al polimero di agenti filmanti e/o disperdenti che possano migliorare la filmabilità del polivinil-acetato in modo da stabilizzare l'elettrodo garantendone una prolungata ciclabilità.

## 1. Introduzione

Per un corretto funzionamento della batteria le caratteristiche del legante, benchè non abbia un ruolo attivo nel funzionamento dell'elettrodo, sono di vitale importanza. Infatti, se è pur vero che le proprietà di un elettrodo dipendono principalmente dal materiale attivo di cui l'elettrodo è costituito, è anche vero che il legante gioca un ruolo chiave nel far sì che il materiale attivo possa esprimere al meglio le proprie capacità. Il polimero tradizionalmente usato per la produzione di elettrodi per batterie agli ioni di litio è il poli-fluoruro di vinilidene-co-esafuoropropilene (PVdF-HFP) sia per l'anodo [1] che per il catodo [2]. I motivi del suo successo sono dovuti principalmente alla sua buona stabilità elettrochimica ed alla elevata adesione sia al materiale attivo che al collettore di corrente. La preparazione degli elettrodi è basata sulla dissoluzione del legante in un solvente organico (ad es. N-metil-2-pirrolidone, NMP) al quale poi si aggiungono il carbone ed il materiale attivo. L'elettrodo è ottenuto stendendo la miscela e permettendo al solvente di evaporare. Per ragioni di costo, sicurezza e di difesa dell' ambiente in questi ultimi anni, l'NMP tende ad essere sostituito da altri solventi più ecologici. Tra questi i processi che usano come solvente l'acqua sono preferiti soprattutto per ragioni ambientali [3-5]. Questi processi richiedono l'uso di leganti alternativi al PVdF, leganti che devono necessariamente essere solubili o disperdibili in acqua. In questo lavoro verranno esaminati dei leganti idrosolubili appartenenti alla famiglia dei polivinilacetati.

## 2. Ottimizzazione delle prestazioni dei materiali tramite stese da soluzioni acquose

### 2.1 Caratterizzazione di polimeri vinilici (polivinacetati) da utilizzare con il $\text{LiFePO}_4$

#### 2.1.1. Parte generale.

Diverse metodiche per la preparazione della soluzione legante e delle sospensioni (slurry) sono state confrontate per ottimizzare le proprietà meccaniche ed elettrochimiche del film catodico.

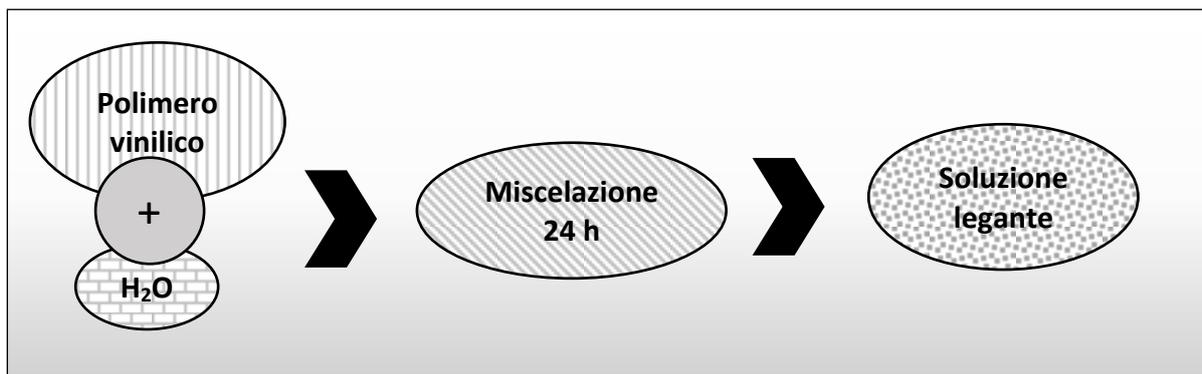


Figura 1. Schema di preparazione della soluzione legante.

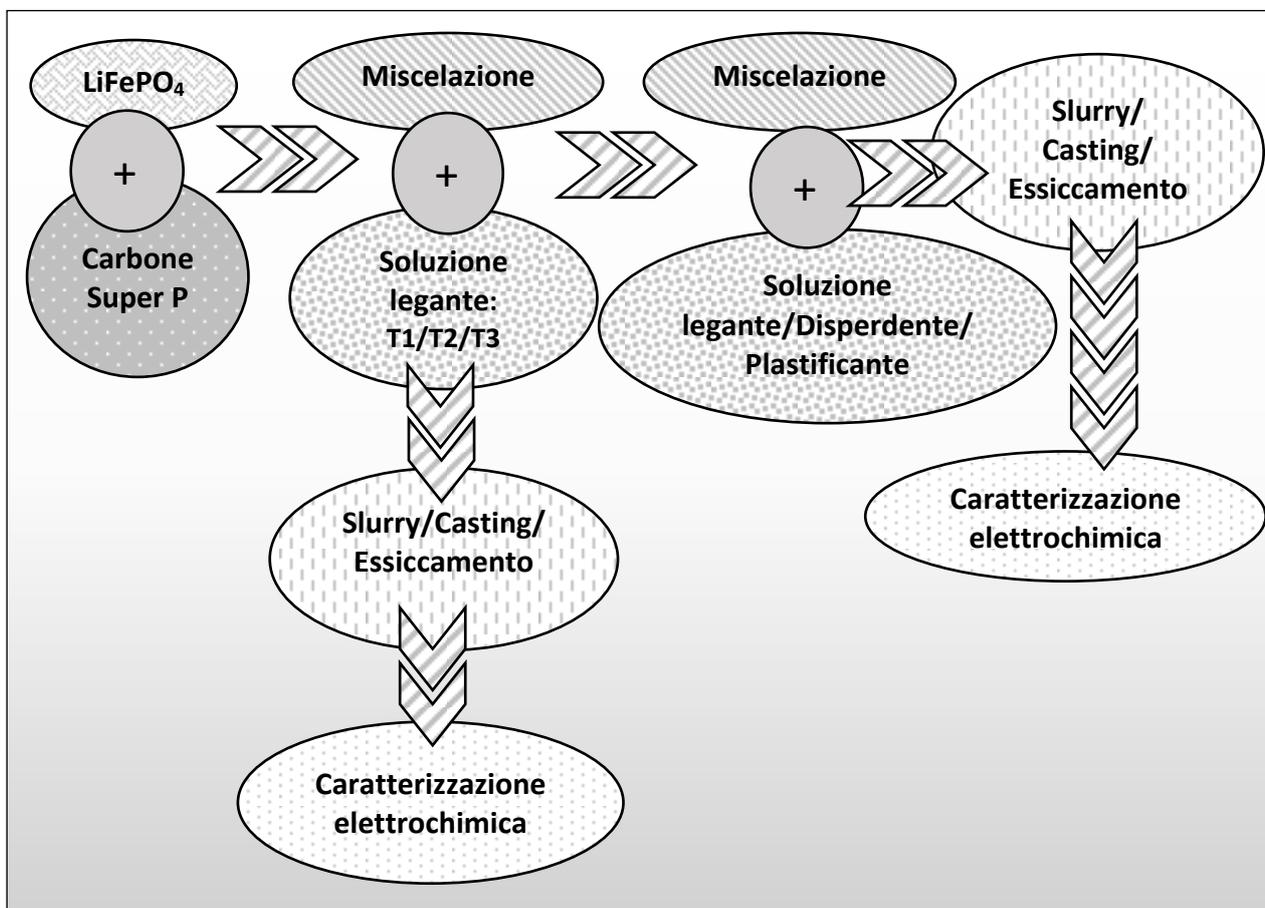


Figura 2. Schema di preparazione del nastro catodico.

**Tabella 1. Caratteristiche dei nastri catodici. Agitatore magnetico: AM; Agitatore meccanico A; Mulino Planetario: M; Setaccio: S;Gira-giare:GG. Consistenza slurry: ++ buona; + troppo densa; - troppo liquida; Aderenza al supporto: + buona, ± scheggiamento al taglio, - distacco dal supporto dopo l'essiccamento.**

n. campioni	Additivi	Tempo/ modalità mescolamento polveri	Tempo/ modalità mescolamento slurry	Consistenza slurry	Aderenza supporto
1	no	5 min/A	5 min/A	-	-
2	80% PEG 600 polivinilalcol 5%	5 min/A	5 min/A	+	±
3	Colla vinavil Lic 01 (20 %)	5 min/A	5 min/A	+	-
4-5-6	80% PEG 600	S/GG 12 h	3 h; 24 h;48 h/AM	++;+++;++	-;+;±
7	8,6% PEG 600	S/GG 12 h	12 h/AM	++	+
8	8,6% PEG 600	S/GG 12 h	6 gg /AM	+	±
9-10-11	7 % PEG 600	S/GG 12 h	3 h;24 h;28 h /M	-;+;+	-;±;±
12-13-14	7 % PEG 600	S/GG 12 h	24 h;24 h+6 h;24 +24 h /AM	++;+++	-;+;±
15	7 % PEG 300	S/GG 12 h	24 h /M	++	+
16	7 % PEG 600 + Triton (0.2%)	S/GG 12 h	24 h /M	++	+
17	7 % PEG 600 + Triton (0.1%)	S/GG 12 h	24 h/ M	++	+
18-19	7 % PEG 600 + Reotan (0.1 %)	S/GG 12 h	12 h ;24 h/ M	++;++	±;+
20-21	6 %PEG 600	S/GG 12 h	12 h; 36 h/ M	++;++	±;±

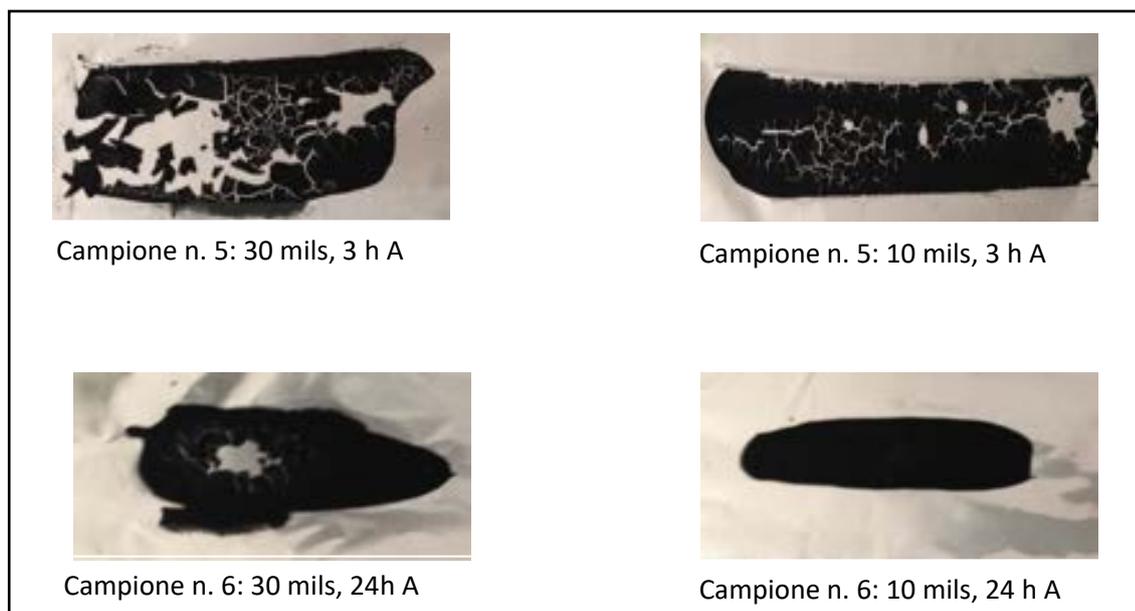
Le procedure hanno previsto l'utilizzo di agitatori magnetici, il gira-giare a rulli della General Control ed i mulini planetari della Retsch. Nella stesa dei catodi sono stati utilizzati ottavini della RK Print-Coat Instruments Ltd. Il polimero vinilico è stato sciolto in H<sub>2</sub>O sia nel rapporto 1:20 che 1:10, a diversi tempi di miscelazione 5 min (T1), 12 h (T2), 24 h (T3), 4 giorni (T4) in una bottiglia di vetro fino ad ottenere una soluzione omogenea (figura 1). La soluzione migliore è stata ottenuta dopo 24 h di mescolamento, su agitatore magnetico, in H<sub>2</sub>O (1:20). La soluzione di polimero vinilico è stata aggiunta ad una miscela costituita dal materiale attivo e carbone, precedentemente passata 3 volte al setaccio e quindi mescolata

per 12 ore in un gira-giare a rulli. La sospensione così ottenuta è stata miscelata fino ad ottenere uno slurry omogeneo utilizzando sia una giara in teflon, posta successivamente in un mulino planetario, sia una bottiglia di vetro posta su agitatore magnetico (figura 2).

La composizione del catodo ottenuto dallo slurry è:  $\text{LiFePO}_4$ , polimero vinilico, carbone (10:1,25:2). Poiché le proprietà meccaniche del nastro catodico dipendono strettamente dalle caratteristiche dello slurry in termini di omogeneità, viscosità e stabilità nel tempo, è stato necessario ottimizzare la consistenza della sospensione al fine di evitare crateri e spaccature sulla superficie del catodo durante la fase di essiccamento e distacco dal supporto nella fase di assemblaggio della batteria.

Le caratteristiche meccaniche sono state valutate a diversi tempi di mescolamento e a diverso contenuto di materiale catodico. Lo slurry è stato steso mediante un ottavino a fessure calibrate da 10 e 30 mils (250 e 750  $\mu\text{m}$ ) su un supporto in alluminio, quindi essiccato per 12 h a temperatura ambiente. Catodi con la migliore resistenza meccanica sono stati scelti per le caratterizzazioni elettrochimiche. È stato necessario aggiungere additivi come plastificanti e disperdenti per migliorare l'omogeneità e l'aderenza dello slurry al supporto. Nella tabella 1 sono riportate le informazioni riguardanti l'ottimizzazione delle proprietà meccaniche del nastro catodico.

La maggior parte dei catodi preparati con tempi veloci di miscelazione sia della soluzione legante che dello slurry hanno mostrato scarsa aderenza al supporto ed evidenti difetti di superficie come mostrato nel campione 5 e 6 (figura 3). Inoltre è stato impossibile ottenere catodi con proprietà meccaniche ed aderenza accettabili aumentando lo spessore della stesa fino a 30 mils come mostrato nel campione 6 (figura 3). Infatti, le stese mostravano degli sgretolamenti a 'zolle', con superficie non omogenea caratterizzata dal distacco del catodo dal supporto, che è risultato proporzionale allo spessore di slurry disposto sull'alluminio impedendone la successiva analisi elettrochimica.



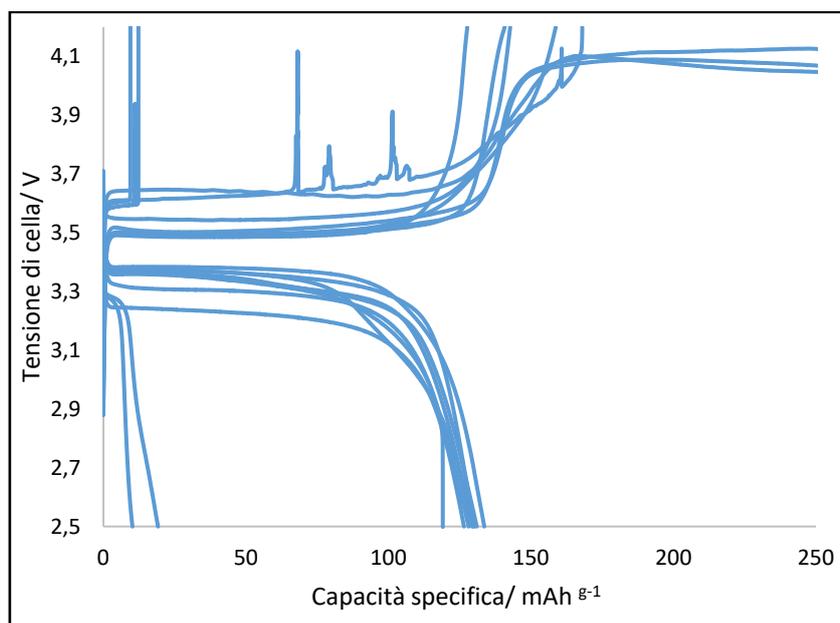
**Figura 3. Difetti causati da un'inadeguata miscelazione e solchi dovuti all'aumento della quantità di sospensione colata.**

Risultati promettenti, anche se evidentemente migliorabili, sono stati ottenuti con il campione n.6 (10 mils-24 h mescolamento su agitatore magnetico) che ha presentato una buona aderenza al supporto, superficie liscia, uniforme e senza difetti, con elevato contenuto del polimero PEG 600 (80%). L'aggiunta del PEG 600, grazie alle proprietà plastificanti, di stabilità e di solubilità in  $\text{H}_2\text{O}$  dei polietilenglicoli, ha consentito di migliorare l'aderenza e la consistenza della sospensione, riducendo la rigidità del film catodico. Il nastro catodico è stato essiccato 12 h a temperatura ambiente e successivamente sotto vuoto a 100 °C per 12 h, quindi sono stati ritagliati mediante l'apposita fustella i dischi per la determinazione del carico e per la preparazione delle batterie. Gli elettrodi sono stati preparati ritagliando dalla stesa dei dischi con un

diametro di 12 mm. Il peso degli elettrodi era compreso 10,7 mg e 7,5 mg, corrispondente ad un carico specifico di materiale attivo compreso tra 7,7 e 5,4 mg cm<sup>-2</sup>. Il catodo ottenuto è stato analizzato in celle a bottone tipo-2032 utilizzando il litioesafluorofosfato come elettrolita liquido.

Le celle così assemblate, sono state investigate mediante cicli di carica/scarica condotti tra 5 V (limite in carica) e - 5 V (limite in scarica) a C/10 . Ciascun elettrodo è stato testato su 2 celle analoghe al fine di garantire la riproducibilità dei risultati. Le semicelle catodiche sono state assemblate all'interno della camera secca (dry room) mentre i test elettrochimici sulle semicelle sono stati condotti mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000.

I risultati dell'analisi elettrochimica per il campione n. 6 non sono stati soddisfacenti come evidenziano gli andamenti delle curve presentate nella figura 4.



**Figura 4. Analisi elettrochimica del campione n.6.**

### 2.1.2 Effetto del PEG.

E' stato quindi ridotto il contenuto del polimero PEG 600 passando da 80 % a 8,6 % e valutando due diversi tempi di miscelazione: 12 h e 6 gg. Le proprietà meccaniche di aderenza e consistenza si sono mantenute invariate rispetto al campione n.6, permettendo invece di ottenere un parziale miglioramento della stabilità elettrochimica come mostrato in figura 5. La capacità specifica raggiunta (115 mAh g<sup>-1</sup>) per i due campioni n.7 e n.8 si è dimostrata paragonabile per entrambi, così come anche i due diversi tempi di miscelamento non hanno determinato un miglioramento della qualità delle proprietà meccaniche e delle caratteristiche elettrochimiche. Si è tuttavia osservata un'isteresi non trascurabile tra le curve di carica e scarica. Al fine di migliorare quest'aspetto ed aumentare la capacità specifica, è stato ulteriormente ridotto il contenuto di PEG 600 al 7% valutando due diverse modalità di miscelamento che hanno previsto l'utilizzo dell'agitatore magnetico (figura 6) e del mulino planetario (figura 8).

Se da un lato nel campione 14 è migliorato il fenomeno dell'isteresi (figura 7), abbiamo di contro osservato una diminuzione della capacità specifica ed un peggioramento delle proprietà meccaniche della stesa dopo essiccamento a causa di fratture del nastro catodico. Nei campioni 10 e 11 se da un lato migliora l'aderenza e la stabilità della stesa dopo l'essiccamento ed un raggiungimento della capacità specifica paragonabile a quella teorica del LiFePO<sub>4</sub> (170 mAhg<sup>-1</sup>), è stato osservato un aumento del fenomeno di isteresi (figura 9).

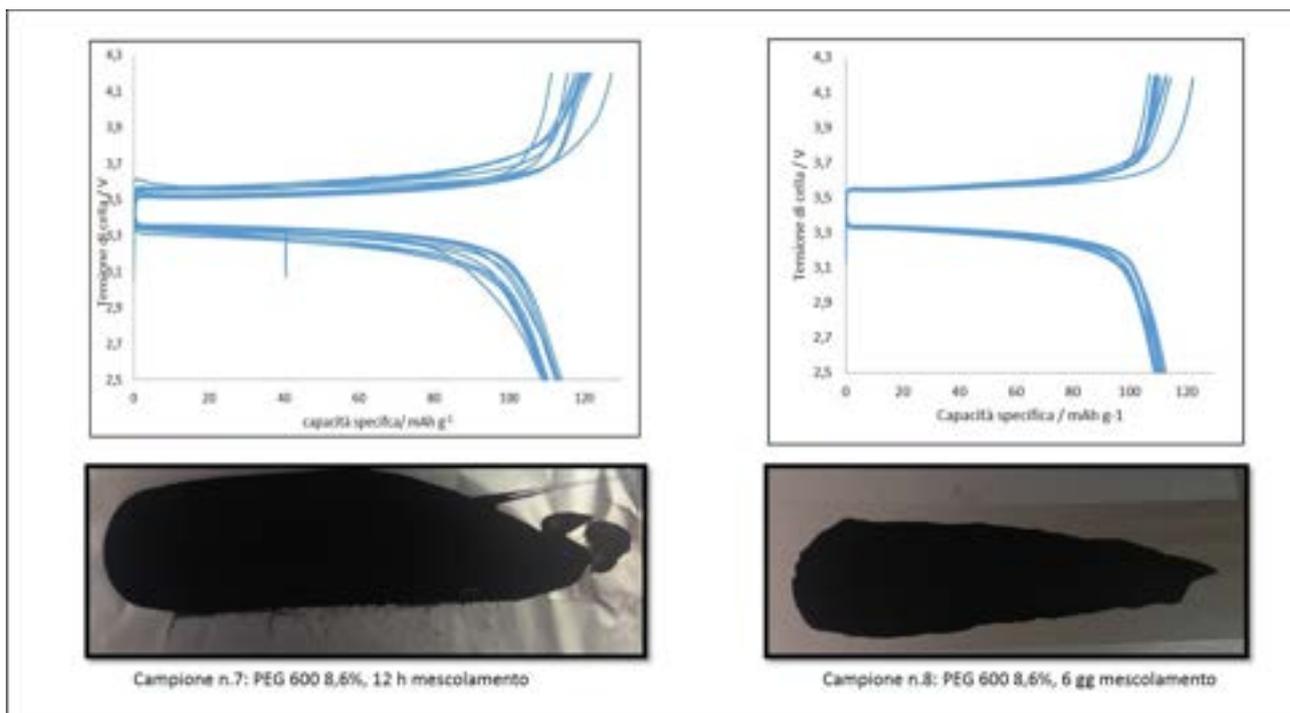


Figura 5. Analisi elettrochimica e nastro catodico ottenuto per i campioni n.7 e n.8



Figura 6. Proprietà meccaniche dei campioni n. 12, 13, 14: 7 % PEG 600: 24 h, 24 h +6 h, 24 h + 24 h di mescolamento su agitatore magnetico.

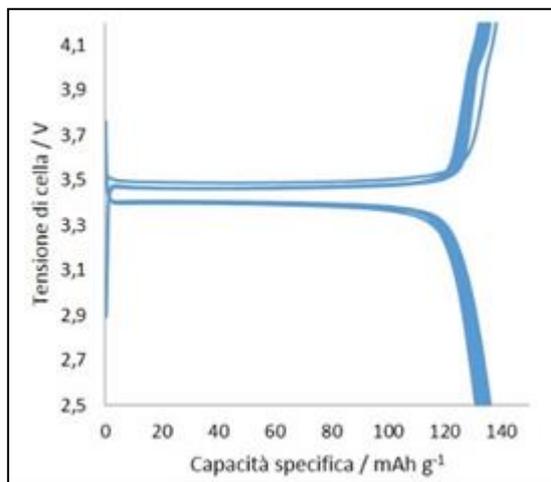


Figura 7. Proprietà elettrochimiche del campione n. 14: 7 % PEG 600, 24 h + 24 h di mescolamento su agitatore magnetico.



Figura 8. Proprietà meccaniche dei campioni n.9, n.10, n.11: 7 % PEG 600: 3 h, 24 h, 28 h mescolamento nel mulino planetario.

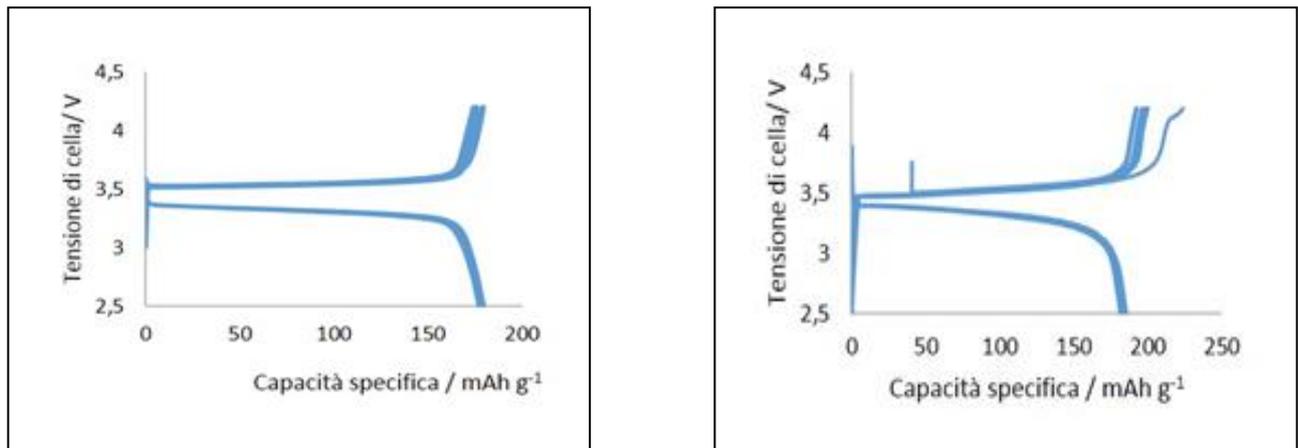


Figura 9. Proprietà elettrochimiche dei campioni n.10, n.11: 7 % PEG 600: 3 h, 24 h, 28 h mescolamento nel mulino planetario.

E' stato così valutato quanto la lunghezza del polimero potesse influire sugli aspetti meccanici del film catodico, sostituendo il PEG 600 con un polimero più corto come il PEG 300, dopo 24 h di mescolamento nel mulino planetario. Tuttavia, difetti superficiali del film catodico erano ancora evidenti e nessun miglioramento per quanto riguarda la capacità specifica raggiunta è stata evidenziata (figura 10).

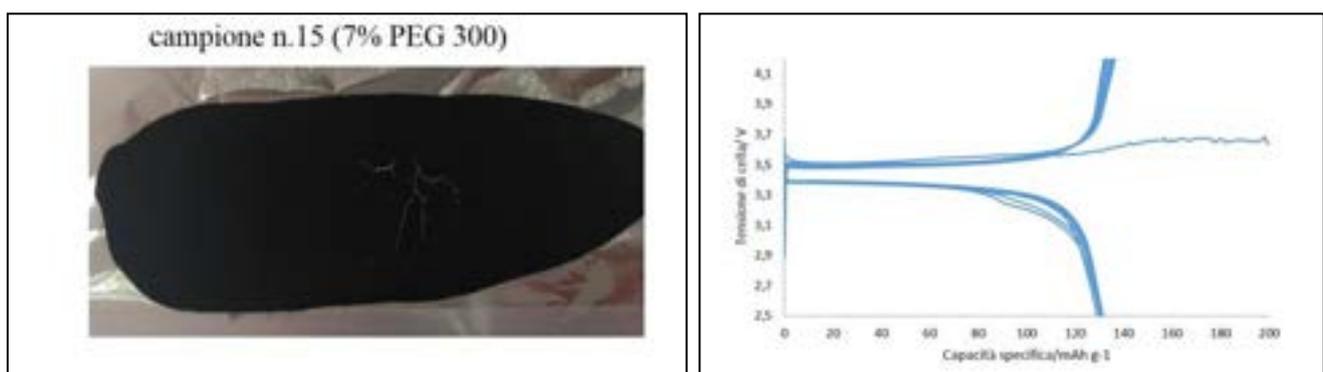
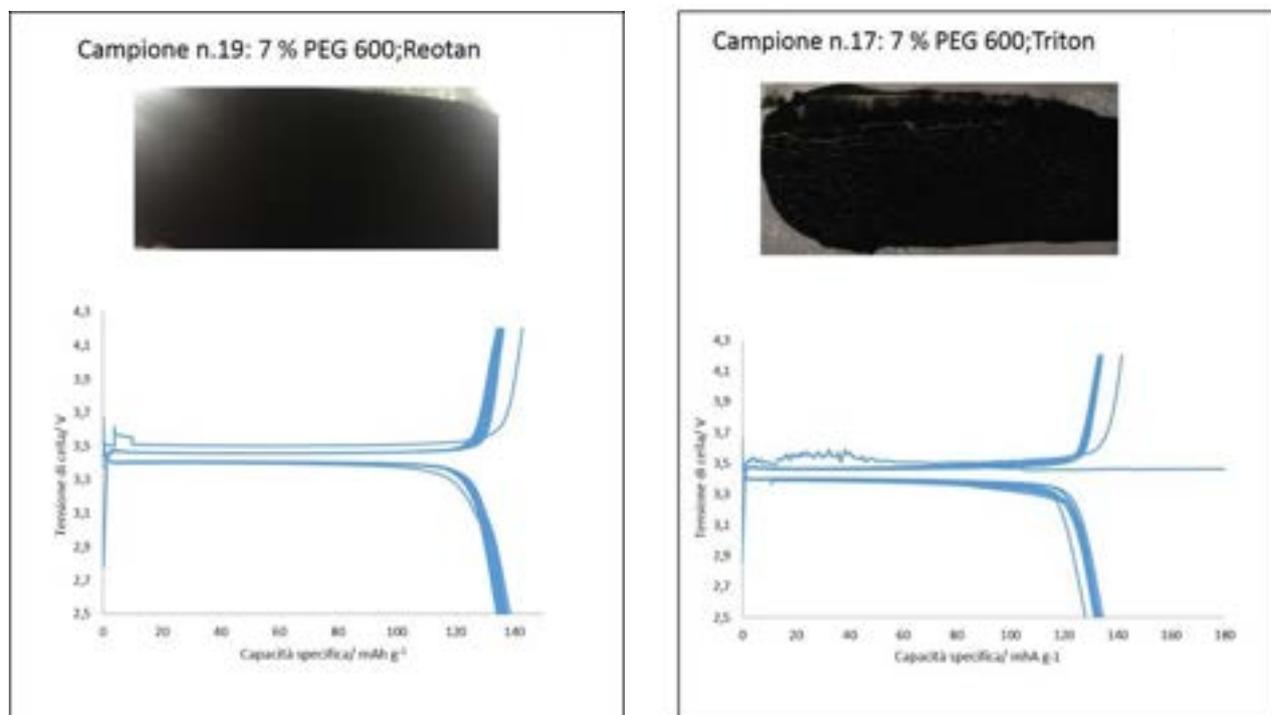


Figura 10. Proprietà meccaniche ed elettrochimiche del campione n.15 (7% PEG 300).

### 2.1.3 Effetto dei disperdenti.

Sulla base dei risultati ottenuti, mantenendo costanti quei parametri che avevano permesso di ottenere consistenze accettabili dello slurry ed una discreta stabilità elettrochimica (7 % PEG 600 e 24 h di mescolamento nel mulino) sono stati aggiunti disperdenti quali il Reotan e il Triton. In particolare, un notevole miglioramento per quanto riguarda sia le proprietà meccaniche che elettrochimiche, consentendo

di ridurre al minimo il fenomeno dell'isteresi tra carica/scarica, è stato ottenuto con l'aggiunta del disperdente Reotan (0,1 %) mescolando la sospensione del nastro catodico nel mulino planetario per 24 h (campione n.17 e n.19) (figura 11).



**Figura 11. Analisi elettrochimica e nastro catodico ottenuto per il campione n.19 (7% PEG 600, 0,1 % Reotan) e per il campione n.17 (7 % PEG 600, 0,1 % Triton).**

## 2.2 Caratterizzazione di polivinacetati da utilizzare con il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Per poter lavorare con leganti elettrodici per batterie al litio i polimeri devono presentare una elevata stabilità elettrochimica. Per valutare la stabilità di un materiale si fa comunemente ricorso alla valutazione della finestra elettrochimica, definita come l'intervallo di potenziale all'interno del quale una certa sostanza non è né ridotta né ossidata. Tramite la valutazione della finestra elettrochimica è possibile individuare i limiti di tensione entro i quali è possibile operare senza che il materiale subisca processi degradativi. La finestra elettrochimica viene determinata eseguendo una polarizzazione lineare dell'elettrodo di lavoro, impiegando una cella a due elettrodi in cui un dischetto di litio metallico funge sia da contro elettrodo che da elettrodo di riferimento interno. Impiegando tale configurazione, il brusco incremento della risposta del sistema, in termini di corrente in funzione del potenziale applicato, fornisce una misura del potenziale di decomposizione del materiale. In precedenza erano stati condotti studi per valutare l'efficacia di leganti a base di polivinil acetato sia in combinazione con materiali elettrodici a bassa [6] che ad alta tensione di lavoro [7]. In questo lavoro abbiamo testato quattro leganti lavorabili in ambiente acquoso. Per comodità, in quanto non sono ancora commercializzati, questi leganti polimerici sono stati codificati con la sigla LIC seguita da un numero identificativo (da 1 a 4).

LIC 01 Omopolimero vinilico al 60% di solido e viscosità 3000 m.Pa.sec.

LIC 02 Copolimero Vinilversatico al 50% di solido e viscosità 1000 m.Pa.sec.

LIC 03 Copolimero Stirol/Acrilico al 50% di solido e viscosità 2000 m.Pa.sec.

LIC 04 Copolimero acrilico autoreticolante al 44% di solido e viscosità 250 m.Pa.sec.

Innanzitutto è stato preparato un elettrodo contenente solo il legante ed il carbone per valutare la stabilità elettrochimica del legante. Quindi è stato aggiunto il materiale elettrochimicamente attivo e le prestazioni dell'elettrodo sono state valutate a differenti velocità di scarica. Come materiale attivo è stato scelto il  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) un materiale caratterizzato da un elevato valore della tensione di lavoro (circa 4,7 V rispetto ad un anodo di litio metallico) e che quindi rappresenta un valido test per misurare la stabilità del legante. Se il test risulta superato, è facile prevedere che il legante potrà essere usato con successo anche quando accoppiato con altri materiali elettrodici operanti a tensioni di lavoro inferiori (ad esempio con il  $\text{LiFePO}_4$  che ha una tensione di lavoro inferiore ai 4.0 V).

### 2.2.1 Parte generale

La stabilità elettrochimica è stata valutata preparando degli elettrodi contenenti il 50% di carbone ed il 50% di legante. I due componenti sono stati amalgamati e diluiti con acqua fino ad ottenere una miscela fluida che è stata deposta con il pennello su fogli di alluminio. La stesa è stata fatta asciugare e l'operazione ripetuta alcune volte fino ad ottenere uno strato elettrodico consistente sul foglio di alluminio. Dalla stesa sono stati ritagliati degli elettrodi circolari da 8 mm di diametro che sono stati usati come elettrodi di lavoro in celle a due elettrodi. Come contro-elettrodo è stato utilizzato un foglio di litio metallico e come separatore un disco di fibra di vetro. La cella elettrochimica è stata riempita con una soluzione 1 M di litio esafluorofosfato come elettrolita in miscela etilen carbonato/dietil carbonato 1:1. La finestra elettrochimica è stata determinata eseguendo una lenta polarizzazione lineare dell'elettrodo di lavoro rispetto al contro-elettrodo di litio che fungeva anche come elettrodo di riferimento. Si è partiti dalla tensione di Open Circuit Voltage (OCV) e si è aumentata la tensione con una velocità di 0.1 mV/sec fino a quando la corrente che fluiva nel sistema superava il valore soglia di 100 microA.

L'elettrodo contenente il legante LIC 01 è stato preparato su stese di alluminio (5x5 cm) sulle quali è stato spalmato uno slurry contenente il 0,5 g di  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , 0.077 g di carbone e 0,128 g di LIC 01. Gli elettrodi contenenti i leganti 2, 3 e 4 sono stati preparati anch'essi su stese di alluminio (5x5 cm) sulle quali è stato spalmato uno slurry contenente 0,5 g di  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , 0.077 g di carbone e 0,3 di colla LIC. La maggior quantità di colla si è resa necessaria in quanto i prodotti LIC 02-03 e 04 risultavano essere più diluiti.

Sono state preparate 4 celle a T utilizzando una soluzione 1 M di litio-esafluorofosfato come elettrolita in miscela etilene carbonato/dietil carbonato 1:1. Le caratteristiche delle celle sono riportate in tabella 2.

Le celle sono state ciclizzate tra 4.87 V in carica e 3.0 V in scarica a correnti pari a C/10.

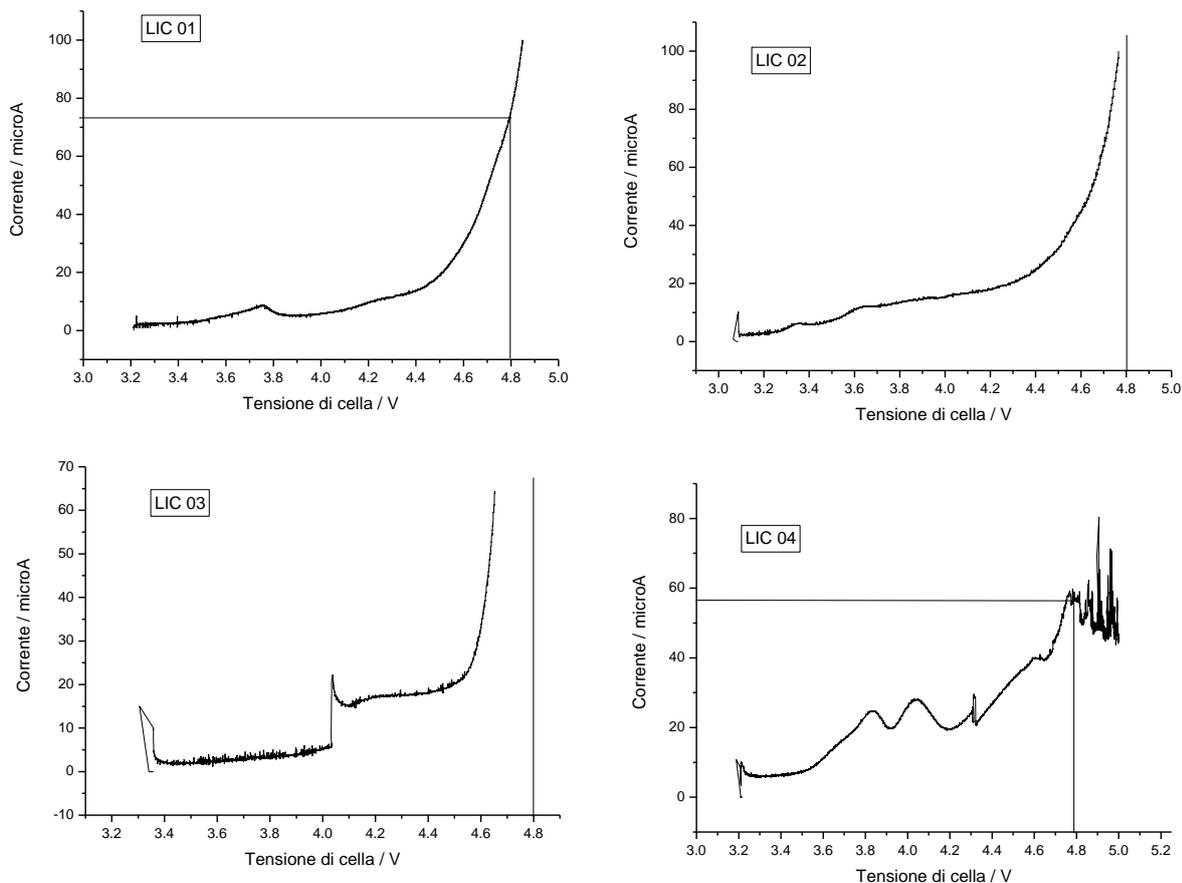
Le celle A e B contenenti LIC 01 e 02, dopo la ciclizzazione a C/10 sono state fatte ripartire con un nuovo programma caratterizzato da cicli di scarica a vario rate corrispondenti a C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

**Tabella 2. Caratteristiche delle batterie assemblate con i diversi leganti polimerici.**

Cella	Legante	peso elettrodo / mg	peso materiale attivo /mg	Percentuale materiale attivo / %	Capacità elettrodica / mAh	Nome file
A	LIC 01	3,8	2,964	78	0,41	4233-26-2440.043
B	LIC 02	5,9	4	68	0,55	4233-26-2341.040
C	LIC 03	6,7	4,55	68	0,62	4233-26-2387.041
D	LIC 04	3,8	2,58	68	0,35	4233-26-2483.046

### 2.2.2 Valutazione della stabilità elettrochimica.

La figura 12 riporta la finestra elettrochimica valutata per i quattro leganti testati. Tra tutti il LIC 01 mostra la migliore stabilità elettrochimica: la corrente si mantiene bassa fino a 4.5 V quindi inizia ad aumentare portandosi a circa 72 microA a 4.8 V. Il LIC 02 si comporta analogamente al LIC 01 ma a 4.7 V la corrente ha già raggiunto il limite imposto dei 100 micro A. Il LIC 03, a parte un salto in corrente intorno ai 4.0 V non riesce a raggiungere la soglia dei 4.8 V in quanto già a 4.6 V una corrente piuttosto elevata inizia a fluire nel sistema. Il LIC 04 presenta due onde di ossidazione a tensioni relativamente basse, inferiori ai 4.2 V e per tensioni superiori a 4.8 V la corrente inizia ad oscillare, sintomo di un processo di degradazione che porta a repentini variazioni della corrente.

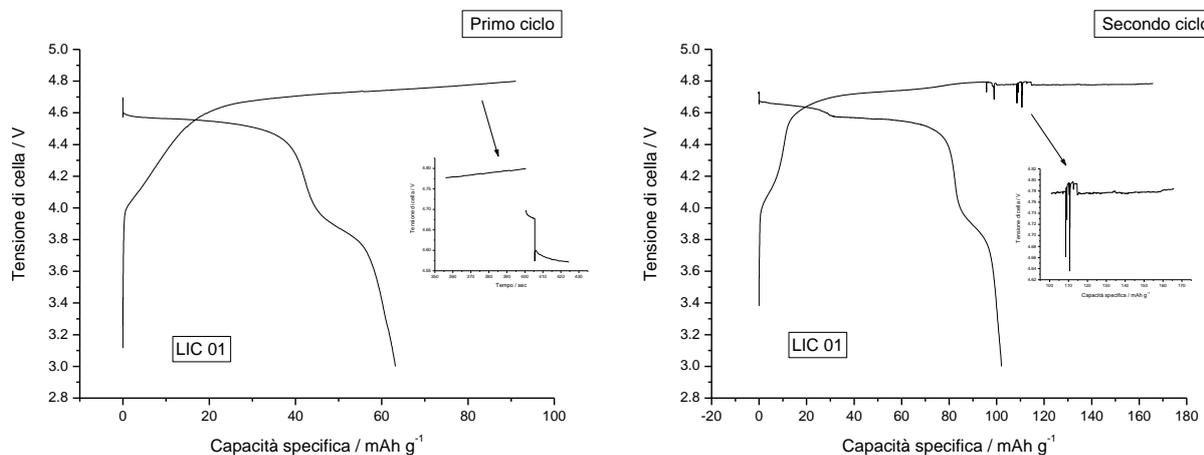


**Figura 12. Finestre di stabilità per i quattro polimeri. Il polimero è stato mescolato con carbone ed utilizzato come elettrodo in una cella al litio a due elettrodi. La scansione di tensione è stata operata partendo dalla tensione corrispondente alla OCV con una velocità di 0.1 mV al secondo fino a che la corrente non supera i 100 microA.**

### 2.2.3 Valutazione delle prestazioni delle batterie.

Le batterie sono state assemblate come descritto in tabella 2. Il primo test effettuato è una ciclazione galvanostatica condotta sia in carica che in scarica a correnti pari a C/10. La figura 13 mostra il primo e secondo ciclo di carica per la batteria contenente come legante il LIC 01. Si può notare come durante il primo ciclo (figura 13 a sinistra) la carica proceda abbastanza regolare. La tensione di cella sale rapidamente fino a portarsi a circa 4.0 V quindi lentamente raggiunge i 4.6 V. Questo processo è legato alla presenza di  $Mn^{3+}$  che si ossida a  $Mn^{4+}$ . Quindi la tensione ricomincia a salire molto lentamente fino a raggiungere i 4.8 V, dove vi è l'ossidazione del nichel, senza che si osservino spike o altri fenomeni che potrebbero essere ricondotti a degradazione del legante. Al termine della carica sono stati accumulati circa

90 mAh per grammo, una quantità minore della teorica, corrispondente a 146 mAh per grammo calcolata assumendo di rimuovere tutto il litio dal materiale catodico. L'inserto nella figura mostra il passaggio dalla fase di carica a quella di scarica. Tra la carica e la scarica era stato inserito un periodo di riposo di 5 minuti. Al termine della carica si osserva come la tensione cada bruscamente. Poi durante il periodo di riposo si osserva un lento rilassamento mentre una ulteriore caduta di potenziale è osservata all'inizio della scarica.



**Figura 13. A sinistra: primo ciclo di carica e scarica per la batteria assemblata con il legante LIC 01. L'inserto mostra il passaggio dalla fase di carica a quella di scarica. A destra: secondo ciclo di carica e scarica per la batteria assemblata con il legante LIC 01. L'inserto mostra l'instabilità registrata quando la tensione di carica era prossima a 4.8 V, limite imposto come condizione di fine carica.**

Tale comportamento è meglio illustrato in figura 14. La caduta di tensione è di circa 115 mV. Considerando che la corrente di carica e di scarica era di 0.041 mA dalla legge di Ohm segue che la resistenza di cella è pari a  $115 \text{ mV} / 0.041 \text{ mA} = 2804 \Omega$ , un valore molto elevato per questo tipo di batteria. Probabilmente la bassa capacità accumulata è da correlare al fatto che la caduta ohmica della cella non ha permesso al materiale di caricarsi completamente in quanto i valori di tensione raggiunti non hanno permesso di rimuovere completamente il litio dal materiale. La scarica successiva procede abbastanza regolarmente con un plateau centrato intorno ai 4.5 V cui segue una spalla corrispondente al processo di scarica del manganese. Quindi rapidamente la tensione si porta a 3.0 V, cui corrisponde la condizione di fine scarica. A questo punto la capacità scaricata è di soli 63 mAh per grammo, che corrisponde a circa il 70% della capacità fornita durante il processo di carica. Quindi circa il 30% della capacità fornita durante la carica è stata consumata da un fenomeno parassita che potrebbe aver coinvolto il legante polimerico. La figura 13 a destra mostra i profili di tensione durante il secondo ciclo. Rispetto al primo ciclo di carica la spalla a bassa tensione cui corrisponde l'ossidazione del manganese è più breve e meglio definita. La tensione raggiunge rapidamente i 4.7 V ma prima che sia raggiunto il valore di fine carica, si osservano una serie di spike e tremolii probabilmente dovuti all'ossidazione del legante. Questo comportamento è meglio evidenziato all'interno dell'inserto. L'ossidazione del legante determina una carica sovradimensionata in quanto parte della corrente non è utilizzata per caricare la batteria ma è dissipata dal processo parassita. Al termine della carica sono stati accumulati circa 170 mAh per grammo. Anche durante la prima parte della scarica è possibile osservare una alterazione del profilo ad alta tensione che sparisce poi quando la tensione di cella si porta sotto i 4.57 V. Quindi da questo punto in poi la scarica procede in maniera regolare erogando, al termine della stessa, oltre 100 mAh per grammo.

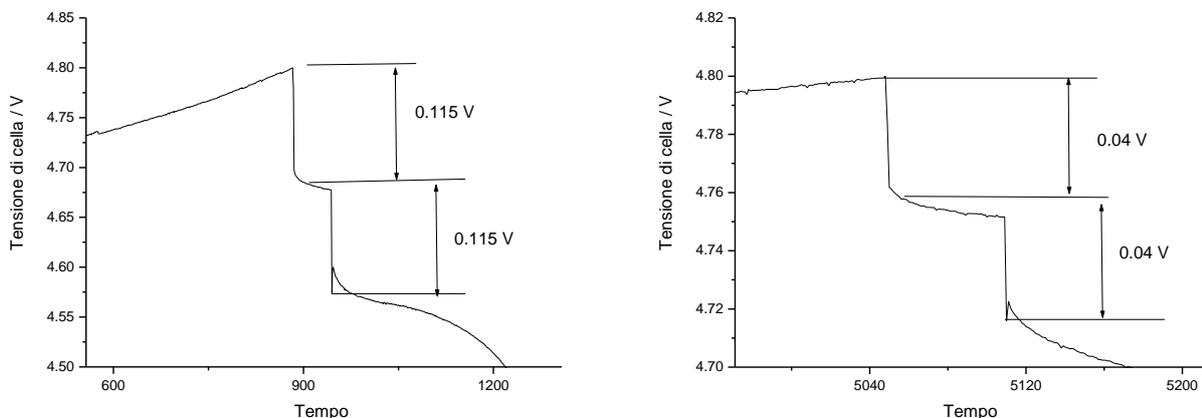


Figura 14. A sinistra: variazione della tensione di cella tra il processo di carica e di scarica durante il primo ciclo. A destra: variazione della tensione di cella tra il processo di carica e di scarica durante il terzo ciclo.

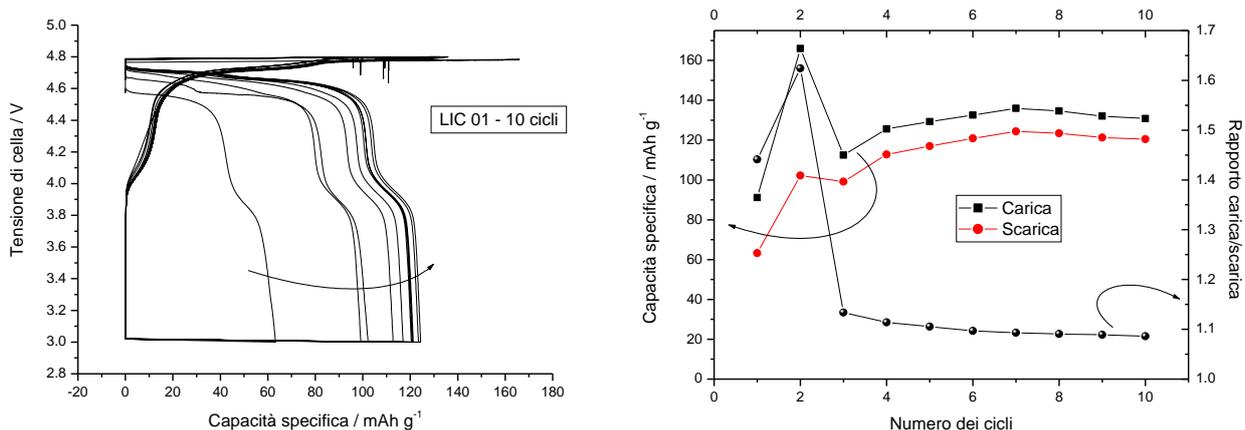
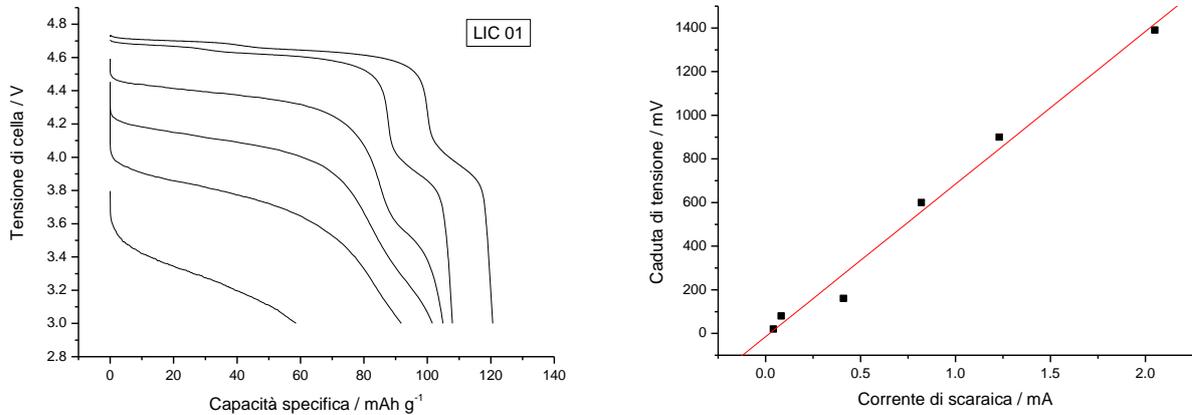


Figura 15. A sinistra: profili di tensione durante i primi 10 cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a C/10 rate. A destra: capacità specifica in carica e scarica e rapporto tra le capacità in funzione del numero dei cicli.

La figura 15 a sinistra mostra i profili di tensione durante i primi 10 cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a C/10 rate. Dal terzo ciclo in poi i profili di scarica assumono un andamento regolare e la capacità erogata in scarica tende ad aumentare con il progredire del numero dei cicli. Questo è meglio illustrato nella figura 15 a destra dove è riportata la capacità specifica in carica e scarica e il rapporto tra le capacità in funzione del numero dei cicli. I primi due cicli mostrano entrambi un valore alterato del rapporto carica/scarica mentre a partire dal terzo questo si stabilizza ad un valore inferiore a 1.15. Questo valore tende a diminuire con il progredire del numero dei cicli e diventa inferiore a 1.1 al decimo ciclo. La capacità in scarica aumenta probabilmente a causa di una diminuzione della resistenza della cella. Infatti a partire già dal terzo ciclo si osserva una notevole diminuzione del salto di tensione a fine carica. La figura 14 a destra mostra la variazione della tensione di cella tra il processo di carica e di scarica durante il terzo ciclo. La caduta di tensione si è ridotta a soli 40 mV. Considerando che la corrente di carica e di scarica è sempre 0.041 mA dalla legge di Ohm segue che la resistenza di cella è pari a  $40 \text{ mV} / 0.041 \text{ mA} = 975 \Omega$ , un valore più consono per questo tipo di batteria. Negli ultimi cicli il materiale è capace di erogare circa 120 mAh grammo.

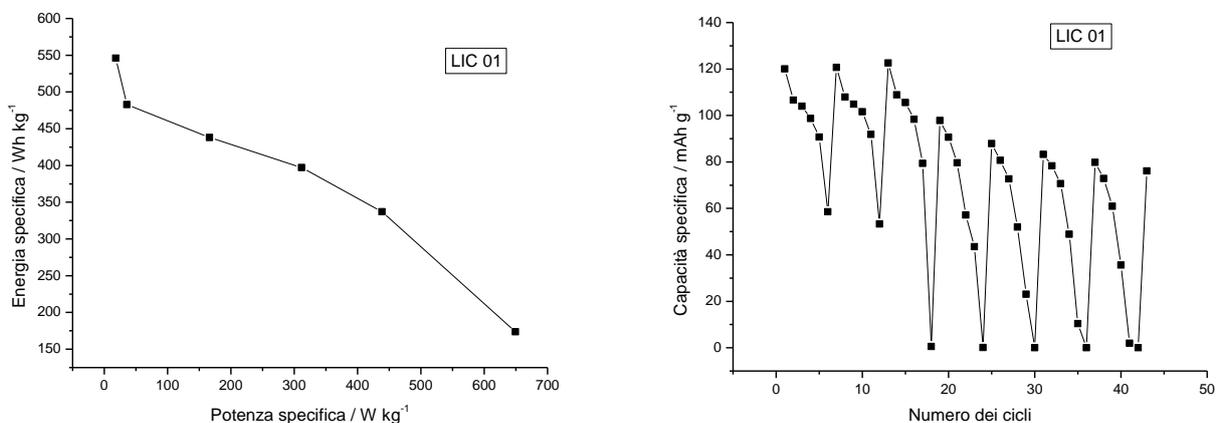
Dopo i primi dieci cicli di carica e scarica la cella è stata utilizzata per valutare le prestazioni del materiale a varie velocità di scarica. La carica è stata sempre effettuata a C/10 rate mentre sono state effettuate

scariche a velocità progressivamente crescenti. La figura 16 a sinistra mostra i profili di tensione di cella ai vari rate di scarica.



**Figura 16. A sinistra: profili di tensione di cella ai vari rate di scarica. La cella è stata scaricata a C/10, C5, 1C, 2C, 3C e 5C rate mentre le cariche sono state effettuate sempre a C/10 rate. A destra: caduta di tensione in funzione della corrente di scarica.**

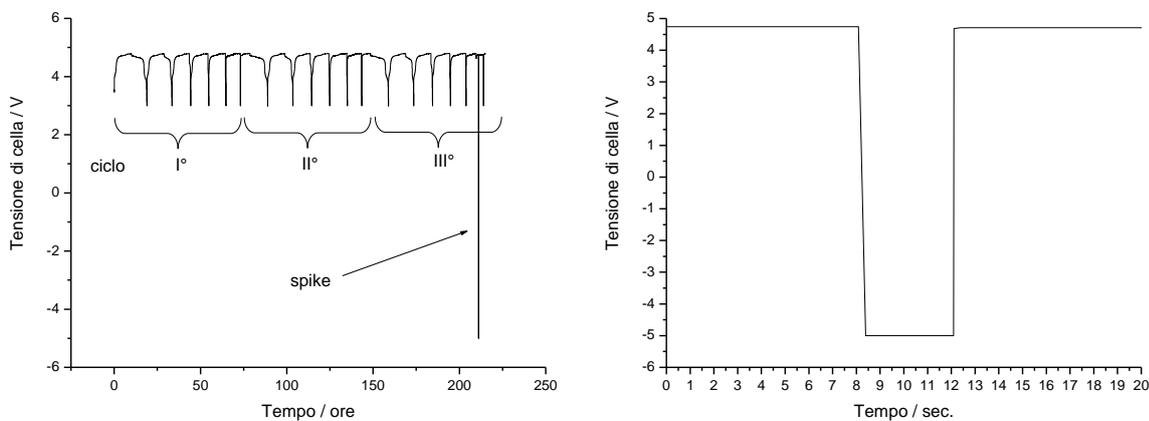
Come già valutato nella prova precedente, per la scarica condotta a C/10 il materiale è capace di erogare 120 mAh per grammo. All'aumentare della velocità di scarica si osserva una diminuzione della capacità erogata e della tensione media di scarica. La spalla a bassa tensione tende ad annullarsi a causa della caduta ohmica e nella scarica a 5C rate anche il plateau dovuto alla riduzione del nichel non riesce ad essere completo.



**Figura 17. A sinistra: plot di Ragone che riporta l'energia specifica in funzione della potenza specifica. A destra: capacità specifica ai diversi rate di scarica in funzione del numero dei cicli.**

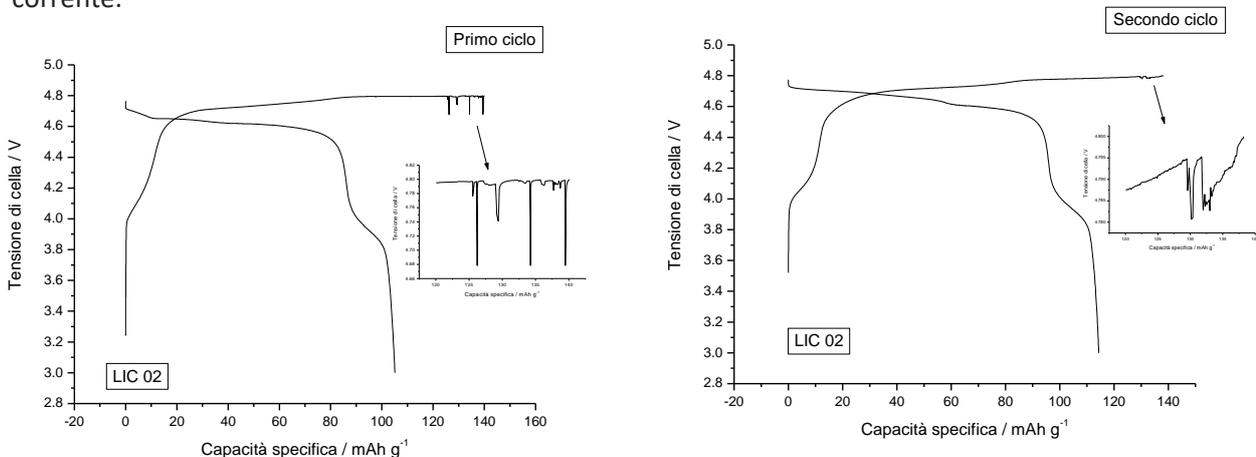
La caduta ohmica della cella rapportata alla corrente di scarica ci permette di calcolare con una migliore approssimazione il valore della resistenza della cella. Nella figura 16 a destra è riportata la caduta di tensione in funzione della corrente di scarica: dalla pendenza della retta di interpolazione è possibile calcolare il valore della resistenza di cella che è pari a 700 ohm. Moltiplicando la capacità specifica per la tensione media di cella è possibile calcolare il valore dell'energia specifica e la figura 17 a sinistra riporta questo valore in funzione della potenza specifica alla quale la cella è scaricata. A basso regime di scarica (C/10) il materiale è capace di scaricare circa 550 Wh per kg. Passando dal regime di scarica C/10 a quello C/5 si assiste ad una pronunciata perdita di energia, legata soprattutto alla diminuzione della capacità della cella. In seguito, all'aumentare della potenza erogata, si assiste ad una diminuzione quasi lineare

dell'energia specifica. Quando la cella è scaricata a 650 W per kg la cella eroga circa 170 Wh per kg che corrisponde a circa il 30% dell'energia erogata a basso regime di scarica. L'andamento della capacità erogata a differenti regimi di scarica ed in funzione del numero dei cicli è riportato in figura 17 a destra. Nelle prime tre ripetizioni la cella risponde in maniera praticamente identica alle variazioni di corrente ma durante l'ultimo ciclo della terza ripetizione si registra una brusca perdita di capacità che porta la capacità erogata a valori prossimi a zero. Nella quarta ripetizione la cella perde circa 20 mAh per grammo rispetto alla capacità registrata nei cicli precedenti mentre a 5C non è più in grado di erogare energia. Osservando i profili di tensione durante i primi tre cicli di scarica condotti a diverso rate (figura 18 a sinistra) si nota che durante il terzo ciclo è presente uno spike di corrente, probabilmente di origine strumentale. Nella figura 18 a destra si nota come lo spike sia durato 3.5 secondi ed ha portato all'inversione della polarità della cella.



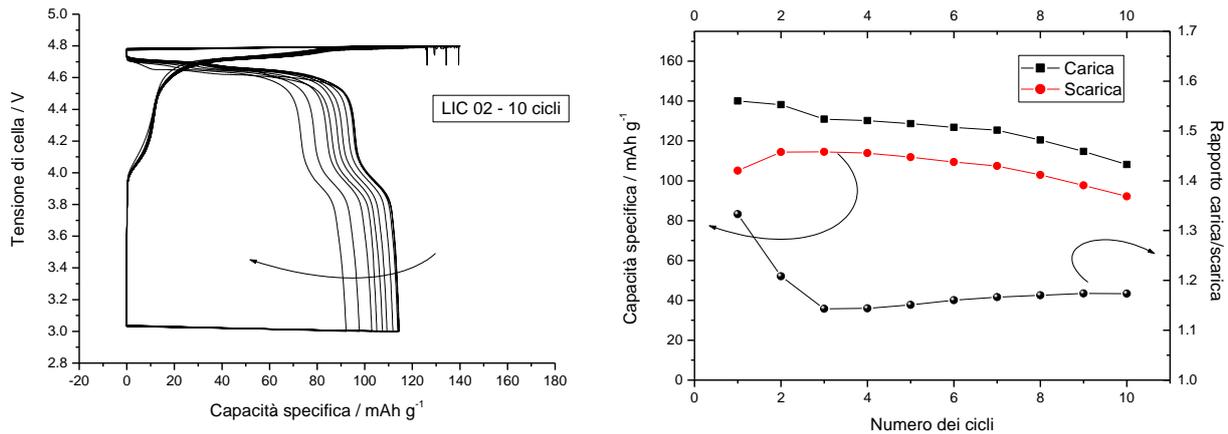
**Figura 18. A sinistra: profili di tensione durante i primi tre cicli di scarica a diverso rate; si nota lo spike strumentale di corrente occorso durante il terzo ciclo. A destra: ingrandimento dello spike di corrente che ha provocato l'inversione della tensione di cella.**

Questo spike che ha portato la cella ad invertire bruscamente la polarità per alcuni secondi ha probabilmente danneggiato la cella determinando un problema di stabilità che si è poi ripercosso nei cicli successivi determinando il peggioramento delle proprietà della cella sia a bassa ma soprattutto ad alta corrente.



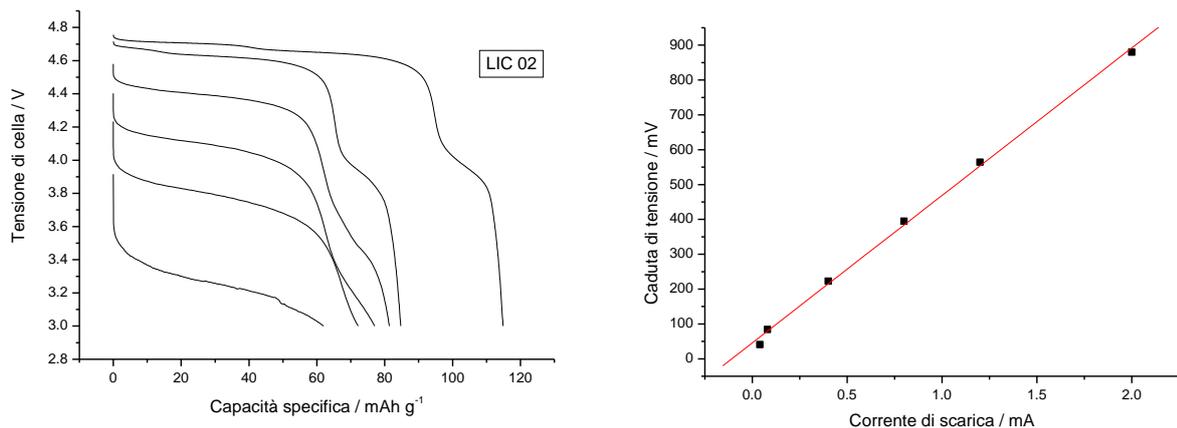
**Figura 19. A sinistra: primo ciclo di carica e scarica per la batteria assemblata con il legante LIC 02. L'inserto mostra l'instabilità registrata verso la fine della carica. A destra: secondo ciclo di carica e scarica per la batteria assemblata con il legante LIC 02. L'inserto mostra l'instabilità registrata quando la tensione di carica era prossima a 4.8 V , limite imposto come condizione di fine carica.**

La figura 19 mostra il primo e secondo ciclo di carica per la batteria assemblata con il legante denominato LIC 02. Durante il primo ciclo di carica la cella si comporta in maniera regolare fino a che la tensione raggiunge il valore di 4.78 V. A questo punto la tensione rimane costante nonostante la corrente continui a fluire e verso la fine della carica si manifestano delle irregolarità probabilmente correlate alla degradazione del legante. Al termine della carica il materiale aveva accumulato oltre 140 mAh per grammo. La scarica procede regolarmente ma restituisce solo 105 mAh per grammo. La successiva carica (figura 19 a destra) è più regolare e l'instabilità che si manifesta in prossimità della fine della carica è molto limitata. La capacità in scarica sale leggermente portandosi a 112 mAh per grammo



**Figura 20. A sinistra: profili di tensione durante i primi 10 cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a C/10 rate. A destra: capacità specifica in carica e scarica e rapporto tra le capacità in funzione del numero dei cicli.**

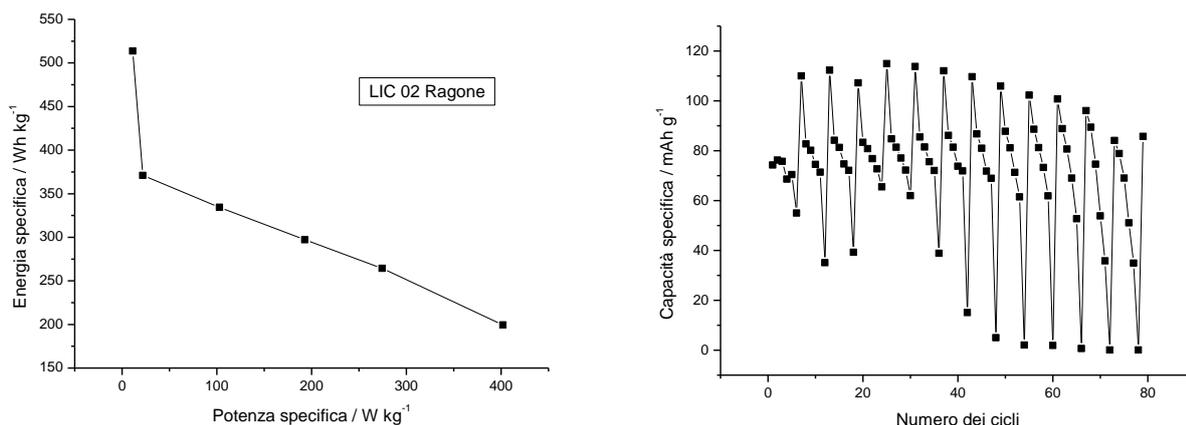
La figura 20 a sinistra mostra i profili di tensione durante i primi 10 cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a C/10 rate.



**Figura 21. A sinistra: profili di tensione di cella ai vari rate di scarica. La cella è stata scaricata a C/10, C5, 1C, 2C, 3C e 5C rate mentre le cariche sono state effettuate sempre a C/10 rate. A destra: caduta di tensione in funzione della corrente di scarica.**

A partire dal terzo ciclo si osserva una progressiva perdita di capacità in scarica. Questo comportamento è meglio evidenziato nella figura 20 a destra che riporta capacità specifica in carica e scarica in funzione del numero dei cicli. Nella stessa figura è anche riportato il rapporto tra le capacità in carica e scarica. Mentre

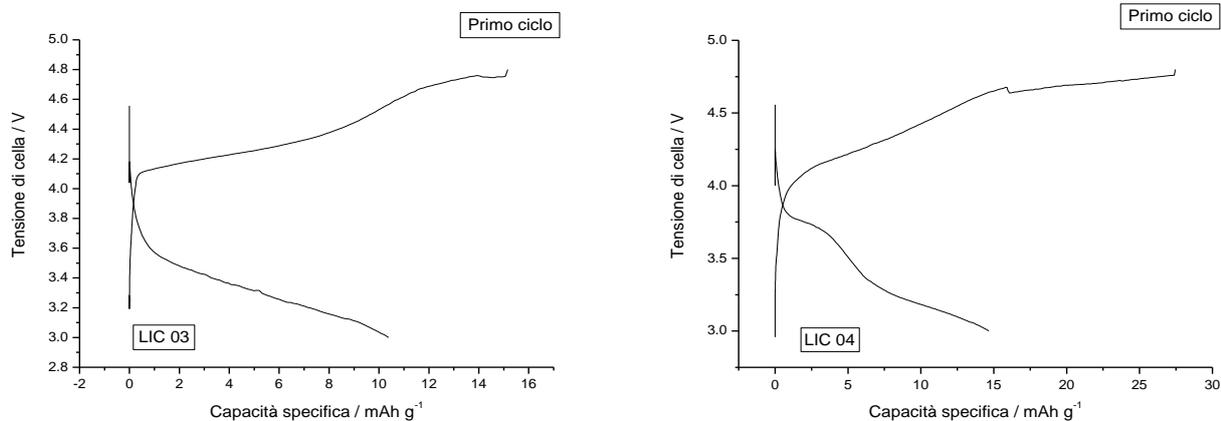
nei primi tre cicli si ha un aumento della capacità in scarica ed una diminuzione del rapporto carica/scarica, a partire dal terzo ciclo si nota una diminuzione della capacità in scarica ed un aumento del rapporto carica/scarica. Questi due fattori sono entrambi negativi in quanto mostrano una tendenza della cella a diminuire le prestazioni del processo di accumulo sia in capacità che in reversibilità. Osservando che la tensione alla quale la cella inizia a scaricare rimane praticamente la stessa, questa perdita di prestazioni non è imputabile ad un aumento della resistenza di cella. Dopo i dieci cicli di carica e scarica la cella è stata utilizzata per valutare le prestazioni del materiale a varie velocità di scarica. La carica è stata sempre effettuata a C/10 rate mentre sono state effettuate scarica a velocità progressivamente crescenti. La figura 21 a sinistra mostra i profili di tensione di cella ai vari rate di scarica. Rispetto alla prova precedente, per la scarica condotta a C/10 il materiale ha recuperato un po' ed è capace di erogare 115 mAh grammo. All'aumentare della velocità di scarica si osserva una diminuzione della capacità erogata e della tensione media di scarica. La spalla a bassa tensione tende ad annullarsi a causa della caduta ohmica mentre il plateau dovuto alla riduzione del nichel rimane pressoché inalterato in estensione. La caduta ohmica della cella rapportata alla corrente di scarica ci permette di calcolare il valore della resistenza della cella. Nella figura 21 a destra è riportata la caduta di tensione in funzione della corrente di scarica: dalla pendenza della retta di interpolazione è possibile calcolare il valore della resistenza di cella che è pari a 423 ohm. Anche in questo caso è stata valutata l'energia specifica in funzione della potenza erogata e l'andamento della capacità specifica in funzione del numero dei cicli; questi valori sono riportati in figura 22.



**Figura 22. A sinistra: plot di Ragone che riporta l'energia specifica in funzione della potenza specifica per il legante LIC 02. A destra: capacità specifica ai diversi rate di scarica in funzione del numero dei cicli.**

Il plot di Ragone è simile a quello visto in precedenza. Si nota una grande differenza in energia specifica passando dal regime C/10 a quello C/5, anche qui dovuto alla grande variazione in capacità specifica. In seguito l'energia specifica diminuisce linearmente con l'aumentare della potenza erogata. Mentre a bassa potenza l'energia è leggermente inferiore rispetto a quella valutata con il LIC 01, ad alta potenza, l'energia è superiore rispetto a quella erogata dal LIC 01, probabilmente a causa della più bassa resistenza di cella. La figura 22 a destra riporta la capacità specifica ai diversi rate di scarica in funzione del numero dei cicli. Il primo set di prove è leggermente anomalo in quanto la capacità a C/10 è più bassa del normale. Nelle successive cinque ripetizioni il materiale si comporta molto bene. Dopo la sesta ripetizione la capacità al regime pari a 5C comincia a diminuire e tende a portarsi a zero mentre la perdita di capacità agli altri rate di scarica è relativamente contenuta.

Le celle preparate con i leganti LIC 03 e LIC 04 si sono comportate in maniera del tutto insoddisfacente e la figura 23 riporta i profili in carica e in scarica relativi al primo ciclo.



**Figura 23. Profili di tensione durante il primo ciclo di carica e scarica. A sinistra: materiale con il legante LIC 03. A destra: materiale con il legante LIC 04.**

### 3. Conclusioni

E' stata messa a punto una procedura di preparazione del nastro catodico per le batterie al litio a base di  $\text{LiFePO}_4$  che prevede l'utilizzo del polimero vinilico come legante. Sono state testate diverse procedure di mescolamento ed è stato valutato l'effetto dovuto all'aggiunta di alcuni additivi funzionali come i polimeri PEG 300 e PEG 600 e disperdenti come il Triton e il Reotan, al fine di migliorare le proprietà meccaniche e di conseguenza quelle elettrochimiche del film catodico. I migliori risultati si sono ottenuti prolungando i tempi di mescolamento della preparazione dello slurry a 24 h nel mulino planetario e della soluzione legante a 12 h su agitatore magnetico, aggiungendo PEG 600 e Reotan. Inoltre, le stese che hanno mostrato una maggiore resistenza meccanica dopo l'essiccamento sono risultate essere quelle ottenute colando una minore quantità di sospensione per centimetro quadro, aspetto questo che dovrà essere ottimizzato al fine di preparare catodi con la quantità di materiale attivo richiesto pari a 10- 12  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Si è poi cercato un adatto legante vinilico per realizzare catodi ad alta tensione di lavoro. Sono stati testati quattro prodotti industriali a base di poliacetato di vinile. Dei quattro materiali testati solo il LIC 01 ed il LIC 02 hanno mostrato una finestra elettrochimica relativamente ampia tale da poter essere usati come leganti in combinazione con il LNMO. Tra i due il LIC 01 sembra più stabile del LIC 02. Le batterie assemblate con i due leganti hanno presentato ad alta tensione dei fenomeni di decomposizione che si sono però limitati al primo e secondo ciclo di scarica. Nei cicli successivi le batterie hanno ciclato reversibilmente anche se le cariche erano di un 10% più elevate delle scariche. La batteria preparata con il LIC 01 ha mostrato una resistenza superiore a quella preparata con il LIC 02, ma questo potrebbe essere dovuto a problemi non inerenti il legante. Le prestazioni a correnti progressivamente crescenti hanno mostrato che entrambe le batterie diminuiscono linearmente l'energia all'aumentare della potenza di scarica. In conclusione è possibile affermare che le prestazioni delle batterie sono praticamente sovrapponibili ma inferiori a quelle ottenute quando è stato utilizzato il polivinil-acetato puro come legante. In futuro occorrerà concentrarsi sull'aggiunta di agenti filmanti e/o disperdenti che possano migliorare la filmabilità del polivinil-acetato in modo da stabilizzare l'elettrodo garantendone una prolungata ciclabilità.

### 4. Riferimenti bibliografici

1. B. Markovsky, M.D. Levi, D. Aurbach, "The basic electroanalytical behavior of practical graphite-lithium intercalation electrodes", *Electrochim. Acta*, 43(1998), 2287-2304.

2. L. Fransson, T. Eriksson, K. Edstrom, T. Gustafsson, J.O. Thomas, " Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries " J. Power Sources 101 (2001) 1-9.
3. W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, " Optimizing the surfactant for the aqueous processing of LiFePO<sub>4</sub> composite electrodes ", J. Power Sources 195 (2010) 2835-2843.
4. S.F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, " Low Cost, Environmentally Benign Binders for Lithium-Ion Batteries ", J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A320-A325.
5. J.H. Lee, H.H. Kim, D.S. Zang, Y.M. Choi, H. Kim, D.K. Yi, W.M. Sigmund, U. Paik, " Evaluation of Surface Acid and Base Properties of LiFePO<sub>4</sub> in Aqueous Medium with pH and Its Electrochemical Properties ", J. Phys. Chem. C 114 (2010) 4466-4472.
6. P.P Prosini, M. Carewska, C. Cento, A. Masci, "Poly vinyl acetate used as a binder for the fabrication of a LiFePO<sub>4</sub>-based composite cathode for lithium-ion batteries", Electrochim. Acta, 150 (2014) 129-135.
7. P.P Prosini, M. Carewska, A. Masci, "A high voltage cathode prepared by using polyvinyl acetate as a binder", Solid State Ionics Volume: 274 (2015) 88-93.