



Caratterizzazione chimico-fisica morfologica ed elettrochimica di stese elettrodiche

M. Di Carli, L. Della Seta, A. Aurora, P.P. Prosini

CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA MORFOLOGICA ED ELETTROCHIMICA DI STESE ELETTRODICHE

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

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA ED ELETTROCHIMICA DEL NASTRO CATODICO PER LE BATTERIE AL LITIO	6
2.1.1 EFFETTO DEL PLASTIFICANTE	6
2.1.2 EFFETTO DELLA TIPOLOGIA DI SUPPORTO	8
2.1.3 EFFETTO DELLA METODOLOGIA DI MISCELAZIONE DEI COMPONENTI CHIMICI NELLA PREPARAZIONE DELLE SOSPENSIONI CATODICHE.	14
2.1.4 EFFETTO DELLA CALANDRATURA.....	17
2.1.5 EFFETTO DELLA DEPOSIZIONE ELETTRODICA MULTISTRATO.....	19
2.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA ED ELETTROCHIMICA DEL NASTRO ANODICO PER LE BATTERIE AL LITIO	22
2.2.1 VALUTAZIONE DELL'UTILIZZO DI GRAFITI DIFFERENTI.....	
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	27

Sommario

In questo rapporto si descrive il lavoro di caratterizzazione morfologica ed elettrochimica di stese elettrodiche preparate ed analizzate al fine di ottimizzare e rendere scalabile a livello semi-industriale il processo preparativo per le batterie al litio. Sono state apportate variazioni nella procedura di preparazione delle stese elettrodiche con l'obiettivo di migliorare le caratteristiche meccaniche e di adesione degli elettrodi sul supporto porta corrente, tipicamente costituito da fogli di alluminio o rame. Le superfici elettrodiche sono state valutate dal punto di vista morfologico e composizionale e le informazioni ottenute sono state correlate con le risposte elettrochimiche. Diversi aspetti tecnologici sono stati affrontati al fine di realizzare stese elettrodiche omogenee, compatte e senza crepe che permettessero di ottenere celle con alti valori di densità energetica. Le proprietà elettrochimiche sono state valutate su scala di laboratorio tramite ciclazione galvanostatica in semicelle con elettrolita liquido (LP30) per verificarne le potenzialità in termini di capacità e ciclabilità. Sono state ottenute informazioni sugli effetti del plastificante, sul tipo di supporto, sull'importanza dell'ordine di inserimento dei reagenti durante la procedura di preparazione dei nastri catodici, sull'efficacia di un primo strato adesivo conduttivo su cui depositare l'elettrodo al fine di aumentare lo spessore del nastro catodico, aspetto essenziale ai fini del processo semi-industriale. È stato utilizzato per la preparazione degli elettrodi un legante polimerico idrosolubile eco-compatibile e più economico rispetto all'impiego del tradizionale legante fluorurato. La scelta di un tale polimero, benché rappresenti il componente inattivo di una batteria, è fondamentale se si considera che il legante è in grado di influenzare tutto il ciclo di vita delle batterie e se si tiene conto sia dell'impatto ambientale della produzione degli elettrodi che della maggiore eco-compatibilità e riciclabilità dei prodotti a fine vita.

In particolare sono stati analizzati e caratterizzati catodi, depositati su foglio di alluminio, costituiti da LiFePO_4 come materiale attivo (70%), dal polimero idrosolubile Crilat (Vinavil s.p.a) (10%) come legante, dal carbone Super P (17%) come materiale conduttivo elettronico e da alcuni additivi funzionali come disperdenti e plastificanti (3%), Disperbyk 2015 e PEG 300, rispettivamente. Gli anodi preparati e poi analizzati elettrochimicamente sono invece a base di grafite e legante polimerico Crilat (Vinavil s.p.a) con e senza disperdente, Disperbyk 2015, depositati su foglio di rame. Come controelettrodo sono stati utilizzati dischetti di litio e come separatore dischetti di fibra di vetro. I nastri catodici ed anodici che hanno mostrato le migliori proprietà elettrochimiche sono stati quindi caratterizzati dal punto di vista morfologico con osservazioni al Microscopio a Scansione Elettronica (SEM). Sono stati ottenuti risultati ed informazioni interessanti sui quali focalizzarsi per raggiungere un'ottimizzazione del processo di preparazione degli elettrodi su scala semi-industriale/automatica di batterie al litio.

1 Introduzione

Negli ultimi anni il continuo aumento di richiesta di energia, non solo per le batterie di piccolo formato per dispositivi elettronici portatili, ma anche per l'elettromobilità e per la conservazione dell'energia stazionaria, ha accelerato lo sviluppo delle batterie al litio (LIB) [1]. Le batterie agli ioni litio, nettamente superiori alle altre batterie ricaricabili in termini di energia e potenza specifica, rappresentano ad oggi lo stato più avanzato della tecnologia dei sistemi ricaricabili. I tre elementi principali delle LIB, sono l'anodo che rappresenta la sorgente di ioni litio durante il funzionamento della cella, il catodo dove gli ioni litio si scaricano e l'elettrolita che assicura il trasporto ionico tra i due elettrodi. L'anodo è costituito tipicamente da un materiale carbonioso a base di grafite, in grado di intercalare litio ovvero di catturarlo all'interno della propria struttura a potenziali molto negativi, fino ad un massimo di un atomo di litio ogni 6 atomi di carbonio. I materiali catodici più utilizzati sono ossidi di manganese e cobalto, fosfati di metalli di transizione e cobaltiti; tra questi, il LiFePO_4 (LFP) - fonte di attrazione fin da quando è stato scoperto nello studio condotto nel 1997 da Goodenough *et al.* [2] rappresenta uno dei materiali più promettenti nelle batterie agli ioni litio. LFP presenta diversi vantaggi per lo stoccaggio di energia grazie alla sua capacità teorica (170 mAhg^{-1}), alla sua tensione operativa (3.4 V rispetto a Li^+ / Li), al suo basso costo, alla sua compatibilità ambientale ed eccellente stabilità intrinseca [3] e [4].

Sebbene le batterie agli ioni litio siano una realtà ben consolidata, sono ancora oggi oggetto di un'intensa attività di ricerca, sia in campo accademico che industriale, volta a migliorare gli aspetti tecnologici e di sicurezza. Per far fronte all'aumento di richiesta di energia le prestazioni elettrochimiche del LiFePO_4 sono state studiate estesamente. Sono stati evidenziati molti fattori che influenzano le rese elettrochimiche del LFP tra cui la granulometria, il drogaggio, il rivestimento di carbonio, il processo di sintesi, il carico di carbonio conduttivo e la procedura di miscelazione [5], [6], [7], [8], [9], [10]. Sono stati fatti studi in cui materiali a base di LiFePO_4 sono stati confrontati [11]. Le analisi sottolineano che la conduttività elettrica tra le polveri di LiFePO_4 ed il collettore di corrente svolge un ruolo fondamentale nelle prestazioni delle celle della batteria. Il rivestimento in carbonio sembra migliorare la capacità del LiFePO_4 in modo più efficace rispetto alla riduzione della dimensione delle particelle e al doping dei cationi; inoltre le prestazioni elettrochimiche del materiale che costituisce gli elettrodi, possono essere notevolmente migliorate a partire dal metodo di preparazione/miscelazione delle stese elettrodiche.

Uno degli aspetti critici da tenere in considerazione per ottenere prestazioni elettrochimiche promettenti è rappresentato dal corretto abbinamento dei materiali che costituiscono l'elettrodo: il materiale attivo, la matrice conduttiva carbone/grafite, il legante ed eventuali additivi funzionali. Un'efficace cooperazione tra materiale attivo, legante e carbonio conduttivo, gioca infatti un ruolo sottile che influenza le proprietà fisico-chimiche dell'elettrodo e quindi le prestazioni elettrochimiche della cella. Da tenere in considerazione, inoltre, sono anche le quantità di carbone/grafite aggiunti come conduttori elettronici, lo spessore dell'elettrodo ottenuto, la distribuzione dei componenti che costituiscono l'elettrodo e la qualità dello strato carbonioso formato. Importante è anche la scelta del legante che, nonostante rappresenti il componente inattivo di una batteria, è fondamentale se si considera quanto esso sia in grado di influenzare tutto il ciclo di vita delle batterie e se si tiene conto sia dell'impatto ambientale del processo produttivo degli elettrodi, che della maggiore eco-compatibilità e riciclabilità dei prodotti a fine vita [12], [13], [14]. In questo lavoro è stato utilizzato per la preparazioni degli elettrodi, sia anodici che catodici, un legante polimerico idrosolubile, Crilat 7829 prodotto dalla Vinavil s.p.a., eco-compatibile e più economico rispetto all'impiego del tradizionale legante fluorurato, PVDF (poliviliden fluoruro). Il Crilat 7829 è una dispersione acrilica, solubile in acqua, auto reticolante progettata per i rivestimenti esterni in legno, in impieghi di falegnameria. Il polimero dopo l'evaporazione dell'acqua forma un film continuo, trasparente e lucido. Alla luce delle sue caratteristiche chimico-fisiche in questo lavoro è stato valutato se il suo impiego potesse portare ad un miglioramento sia dell'adesione delle particelle del materiale attivo sulla matrice conduttiva sia dei contatti elettrici con il supporto porta corrente, e quindi ad un avanzamento generale delle prestazioni elettrochimiche del LFP. L'obiettivo finale di questo lavoro è quello di sviluppare un processo di preparazione di stese elettrodiche, anodo e catodo, che sia semplice, scalabile ed economico. In generale la sfida più grande è rappresentata dalla realizzazione di un processo preparativo con una tecnologia adatta ad essere utilizzata per applicazioni

semi-industriali [15] in quanto molto spesso i metodi che su scala di laboratorio producono risultati promettenti, se provati in grandi quantità possono diventare di difficile realizzazione o addirittura risultare fallimentari.

In questo rapporto tecnico sono esposte le variazioni apportate alla procedura di preparazione delle stese elettrodiche allo scopo di migliorare le caratteristiche meccaniche e di adesione degli elettrodi sul supporto porta corrente, tipicamente costituito da fogli di alluminio o rame. Successivamente le informazioni ottenute con l'analisi morfologica delle stese sono state correlate con le risposte elettrochimiche. Sono stati affrontati diversi aspetti tecnologici che permettessero di preparare stese omogenee, compatte e senza crepe con l'obiettivo di ottenere celle con alti valori di densità energetica. Sono state ottenute informazioni sugli effetti del plastificante, sul tipo di supporto, sull'importanza dell'ordine di inserimento dei reagenti durante la procedura di preparazione dei nastri catodici e sull'efficacia della stesa di un primo strato adesivo conduttivo su cui depositare il materiale attivo al fine di aumentare lo spessore del nastro catodico, aspetto essenziale per un successivo 'scale up' di processo. Sono stati confrontati morfologicamente ed elettrochimicamente i nastri anodici preparati con due grafiti commerciali differenti. Le proprietà elettrochimiche degli elettrodi sono state valutate su scala di laboratorio tramite ciclazione galvanostatica in celle con elettrolita liquido per verificarne le potenzialità in termini di capacità e ciclabilità.

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

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Caratterizzazione morfologica ed elettrochimica del nastro catodico per le batterie al litio

L'elettrodo catodico di una batteria al litio è costituito da alcuni elementi indispensabili come il materiale attivo, un conduttore elettronico, come il carbone, ed il legante. Questi elementi assieme agli additivi funzionali, presenti in piccole percentuali nelle sospensioni, sono depositati su un supporto conduttore di corrente, tipicamente il foglio di alluminio. Al fine di garantire una buona conducibilità ionica ed elettronica, il materiale attivo ed il conduttore elettronico devono essere non solo strettamente a contatto tra di loro ma anche perfettamente adesi sul supporto per poter garantire una buona stabilità elettrochimica. Per un corretto funzionamento della batteria, giocano un ruolo chiave le caratteristiche del legante, componente inerte, ma fondamentale affinché il materiale attivo possa esprimere al meglio le sue capacità intrinseche. In questo lavoro, sono stati caratterizzati catodi ottenuti mediante diverse procedure di preparazione, utilizzando come legante il polimero acrilico Crilat dispersibile in acqua, prodotto dalla Vinavil s.p.a.. Con l'obiettivo di migliorare le proprietà meccaniche e di conseguenza quelle elettrochimiche del film catodico, sono state apportate variazioni al processo di preparazione, mantenendo alte le percentuali di materiale attivo contenuto nell'elettrodo (70%) necessarie all'ottenimento di alte rese elettrochimiche.

Tenendo presente che i catodi realizzati devono essere capaci di sopportare grandi variazioni di volume durante il processo di funzionamento carica/scarica di una batteria senza assottigliarsi o deteriorarsi e causare cedimenti strutturali, sono stati studiati gli effetti della variazione di molteplici parametri chimici e fisici che influiscono sulla modalità produttiva degli elettrodi, come descritto nei paragrafi successivi.

2.1.1 Effetto del plastificante

L'efficienza e la durata delle batterie sono fortemente influenzate da molteplici fattori in fase produttiva. Gli aspetti principali che vanno considerati sono la composizione chimica e la concentrazione del materiale attivo, le caratteristiche reologiche della sospensione elettrodica, la sua omogeneità e la sua aderenza al supporto nella fase di preparazione delle stese; una volta ottenute le stese vanno considerate la loro plasticità e omogeneità, l'assenza di crepe e la resistenza alla manipolazione nella successiva fase di taglio degli

elettrodi e assemblaggio delle celle, questo nell'ottica dell'applicabilità a processi industriali/automatici di produzione. Per questa ragione, oltre al materiale attivo e al materiale conduttore è necessario aggiungere alla sospensione degli additivi funzionali in grado di conferire le caratteristiche richieste, nello specifico: il disperdente (vedi rapporto tecnico Aurora *et al.*, 2017), il plastificante ed il legante. Sono stati valutati così gli effetti dovuti all'aggiunta di additivi funzionali che favorissero una migliore fluidità, omogeneità e aderenza della sospensione elettrodica al supporto.

Durante il processo di preparazione dei catodi, per migliorare le proprietà meccaniche e ridurre la formazione di crepe è stato aggiunto il plastificante PEG 300. Le stese ottenute hanno mostrato una migliore omogeneità ed un'ottima aderenza al supporto porta corrente ed una migliore stendibilità da parte dell'operatore.

Al fine di distinguere il contributo alle reazioni elettrochimiche del plastificante come additivo funzionale, celle a base di elettrodi contenenti LiFePO_4 con e senza plastificante PEG 300, sono state fatte ciclare a corrente costante C/10. I nastri catodici preparati su foglio di alluminio dopo essere stati essiccati per 12 h a temperatura ambiente in camera secca (R.H. $0.1 \leq \%$ a 20°C), sono stati ritagliati in modo da ottenere dei dischi di 10 mm di diametro. Il peso degli elettrodi era compreso tra 3 mg e 6 mg, corrispondente ad un carico specifico di materiale attivo compreso tra 2 mg cm^{-2} e 4 mg cm^{-2} . Il catodo ottenuto è stato analizzato in celle a bottone tipo-2016 utilizzando l'elettrolita liquido LP30 costituito da LiPF_6 1 M in una soluzione di etilen carbonato:dimetil carbonato (EC/DMC) 1:1. Le semi celle sono state assemblate poi in camera secca. I test di carica e scarica sono stati eseguiti a 20°C , utilizzando il ciclatore Maccor 4000.

Confrontando le osservazioni dell'operatore durante la preparazione, le immagini al SEM (non mostrate) e le misure elettrochimiche è stato evidenziato che, se da un lato l'aggiunta del PEG 300 ha favorito un miglioramento delle proprietà meccaniche e di maneggiabilità della stesa, dal punto di vista elettrochimico non sono stati rilevati miglioramenti in termini di capacità e di durata della cella nell'intervallo di potenziale tra 2.5 V e 4 V, valore oltre il quale tuttavia il PEG 300 ha mostrato una instabilità elettrochimica (**Figura 1 e 2**).

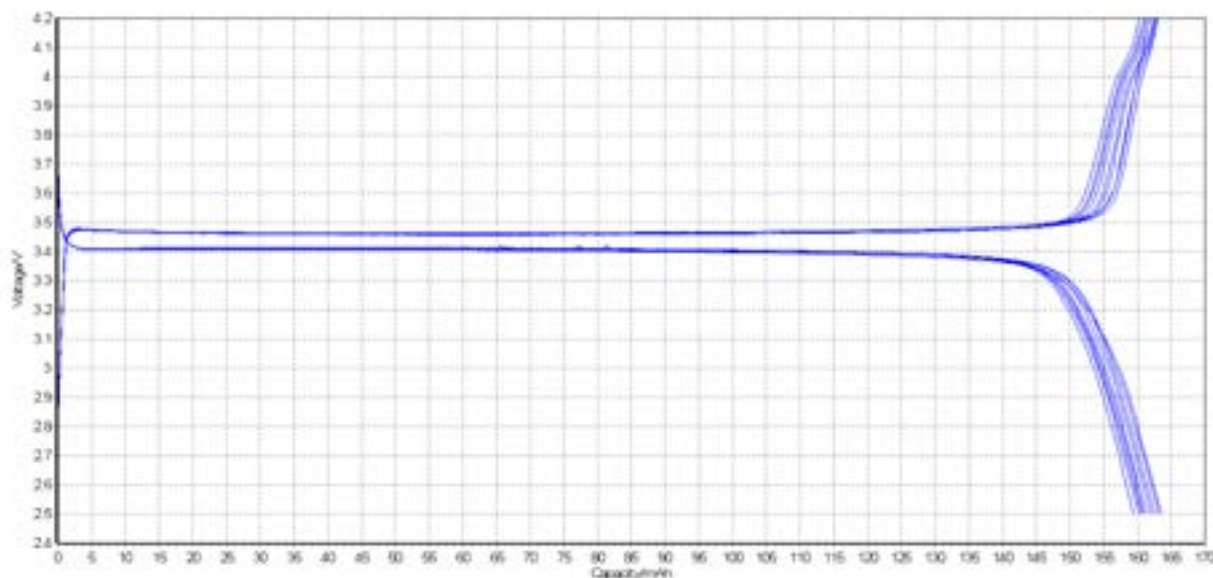


Figura 1. Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi dieci cicli delle celle contenenti elettrodi a base LiFePO_4 come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, e disperdenti Byk 2015/2016, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

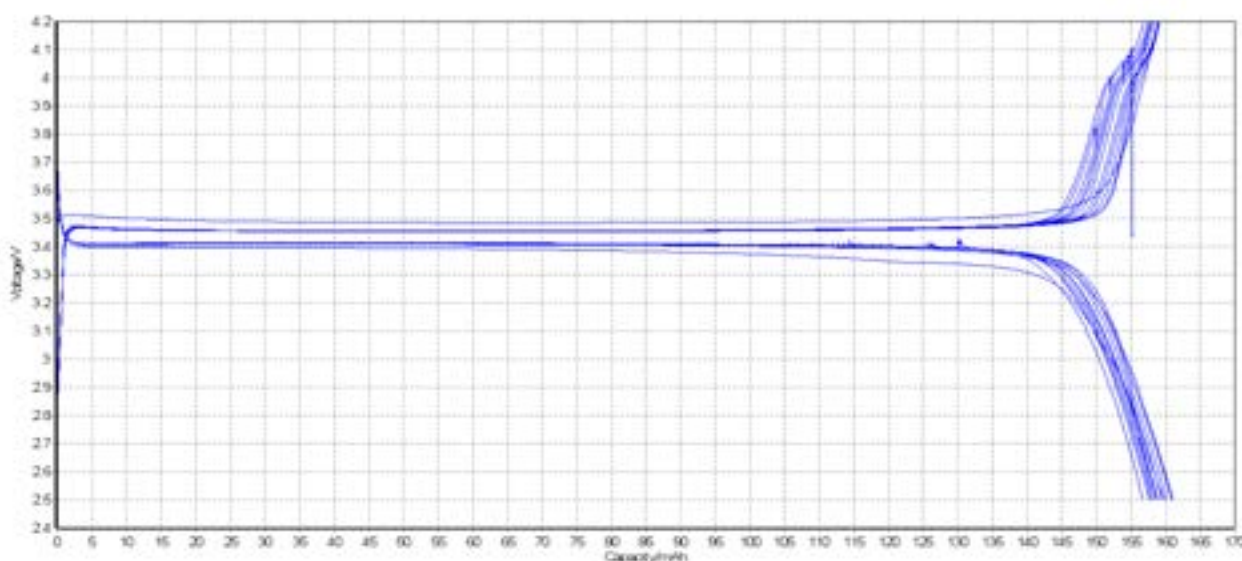
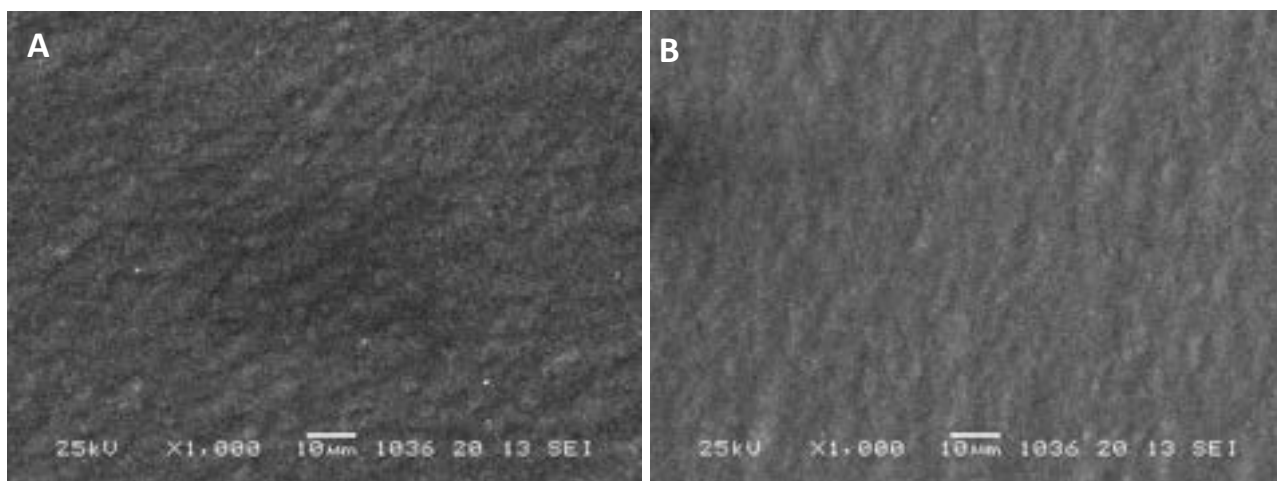


Figura 2. Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi dieci cicli delle celle contenenti elettrodi a base LiFePO_4 come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, plastificante PEG 300 e disperdenti Byk 2015/2016, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

2.1.2 Effetto della tipologia di supporto

Durante il processo di preparazione dei catodi si è notato come le stese elettrodiche, nonostante l'aggiunta di additivi funzionali, presentassero ampie crepe, sgretolandosi alla minima manipolazione, a causa di una scarsa aderenza al supporto di alluminio. Sono stati confrontati due fogli di alluminio commerciale diversi, il classico foglio da alimenti liscio ed una varietà "rugosa" caratterizzata da una microscopica goffratura che lo rende scabroso alla vista e al tatto, valutandone le caratteristiche microscopiche ed elettrochimiche; i due fogli hanno questa unica differenza ma il medesimo spessore pari a 10 micron.



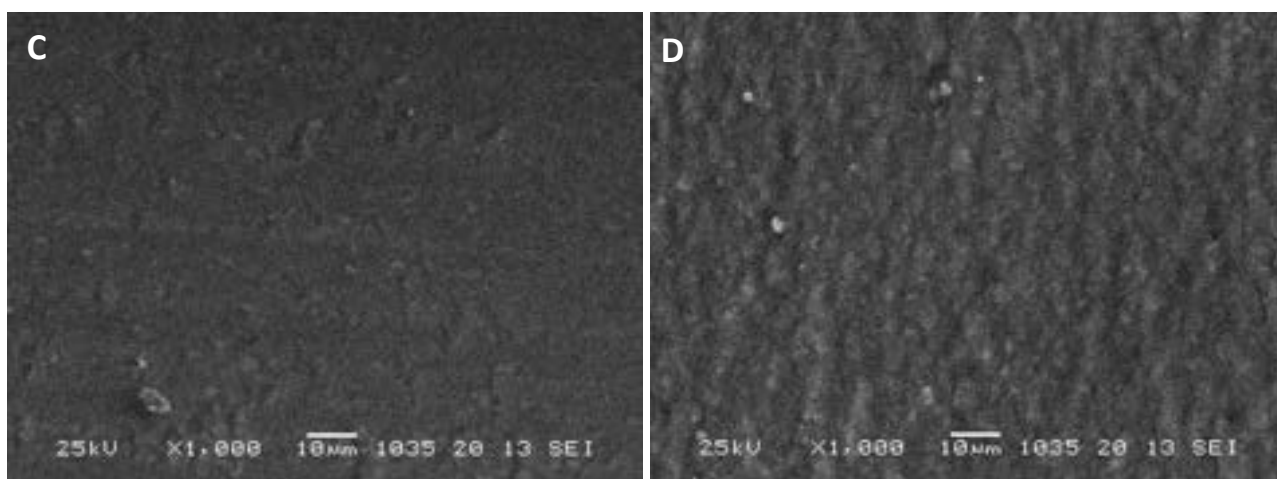


Figura 3. Campioni di alluminio liscio (A e B) e goffrato (C e D), rispettivamente il lato lucido ed il lato opaco a 1000x.

I due substrati di alluminio sono stati osservati da entrambi i lati differenti all'occhio nudo (lucido e opaco) per verificare se vi fossero differenze morfologiche o di composizione dovute al processo produttivo (**Figura 3**).

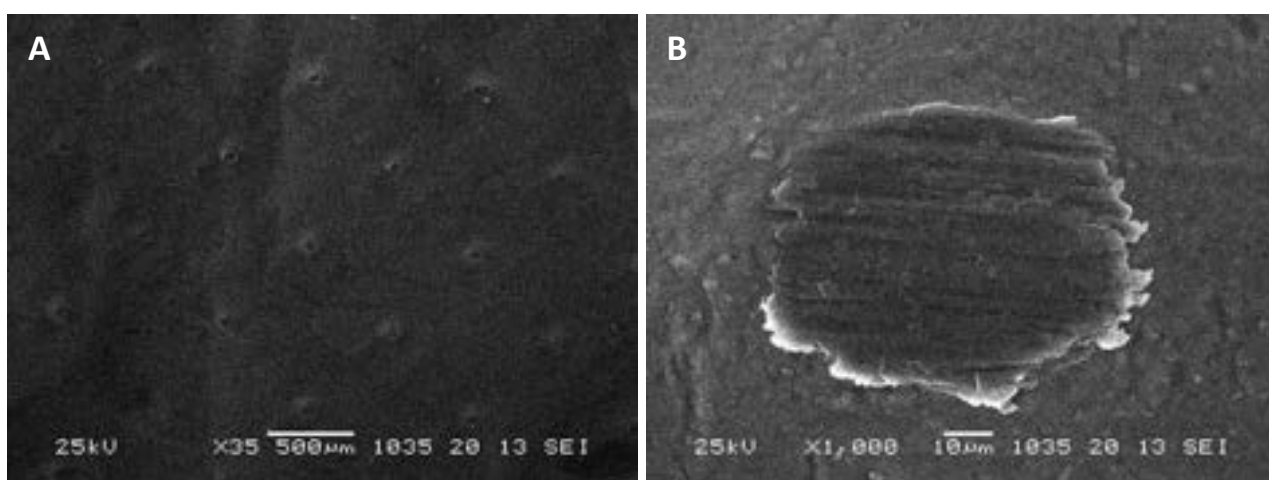


Figura 4. Immagine del substrato di alluminio rugoso (A) a 500x e dettaglio dei punti di goffatura (B) a 1000x.

Le immagini al SEM non hanno evidenziato differenze significative. È stata osservata una piccola presenza di ferro dovuta al processo di calandratura industriale del materiale presente su entrambi i lati. Si è quindi constatato che le due facce del substrato fossero equivalenti dal punto di vista morfologico tranne che nei punti localizzati di goffatura che si trovano a distanza di circa 500 micron l'uno dall'altro (**Figura 4**). Il comportamento dei substrati durante la deposizione delle sospensioni elettrodiche invece si è differenziato ed ha mostrato come la presenza della goffatura provocasse una deposizione più irregolare del coating e favorisse il distacco della stesa invece di favorirne l'adesione al substrato. Le informazioni ottenute dalla microscopia elettronica hanno mostrato come gli elettrodi siano omogenei dal punto di vista composizionale (dati non mostrati) ma con crepature più o meno ampie indipendenti dalla natura del supporto. Tuttavia, l'elettrodo che presenta le fratture maggiori e più diffuse è anche quello che ha dato migliori risultati dal punto di vista elettrochimico. Gli elettrodi depositati rispettivamente su alluminio liscio e rugoso sono stati valutati elettrochimicamente. I nastri catodici depositati su alluminio liscio e rugoso dopo essere stati essiccati per 12 h a temperatura ambiente in camera secca, sono stati ritagliati in modo da ottenere dei dischi di 10 mm di diametro. Il peso degli elettrodi era compreso tra 3.9 mg e 5.5 mg, corrispondente ad un carico specifico di materiale attivo compreso tra 2.7 mg cm⁻² e 3.9 mg cm⁻². Il catodo ottenuto è stato analizzato in celle a bottone tipo-2016 utilizzando l'elettrolita LP30. L'anodo era costituito da dischetti di Li metallico del

diametro di 12 mm ed il separatore da dischetti di fibra di vetro di 14 mm. Le semi celle sono state assemblate poi in camera secca (R.H. $0.1 \leq \%$ a 20°C). I test di carica e scarica sono stati eseguiti a 20°C utilizzando il ciclatore Maccor 4000.

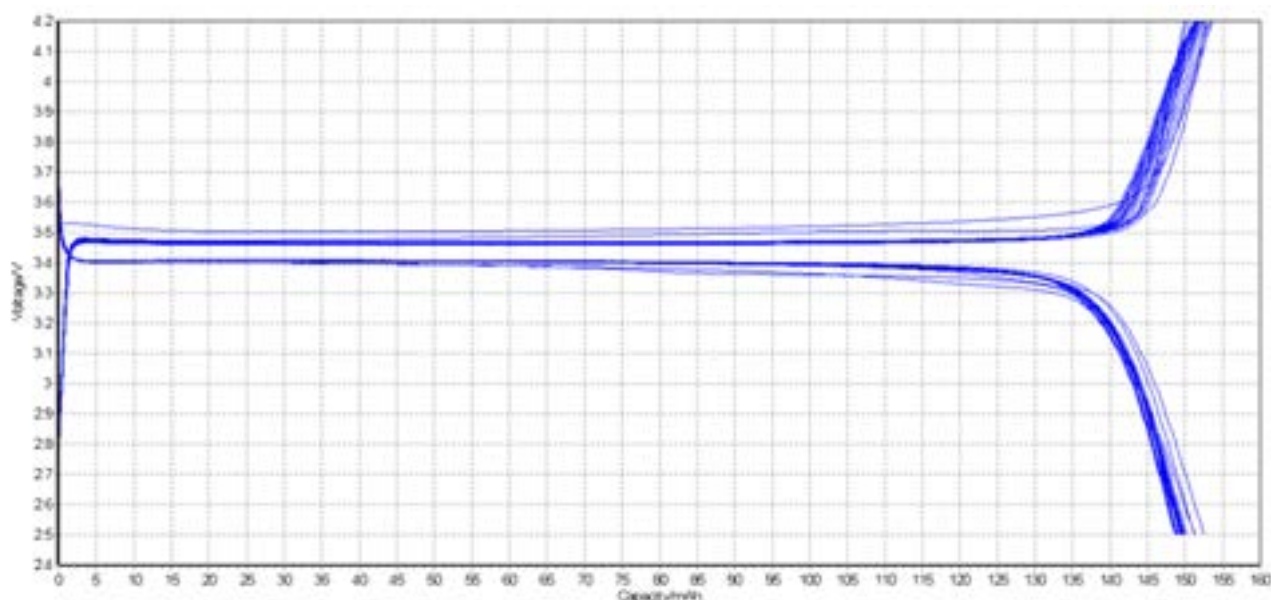


Figura 5. Profili di tensione (2.5 V- 4.2 V) per i primi dieci cicli delle celle contenenti elettrodi a base LiFePO_4 come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, plastificante PEG 300 e disperdenti Byk 2015/2061, mescolati con il carbone Super P, depositati su alluminio liscio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

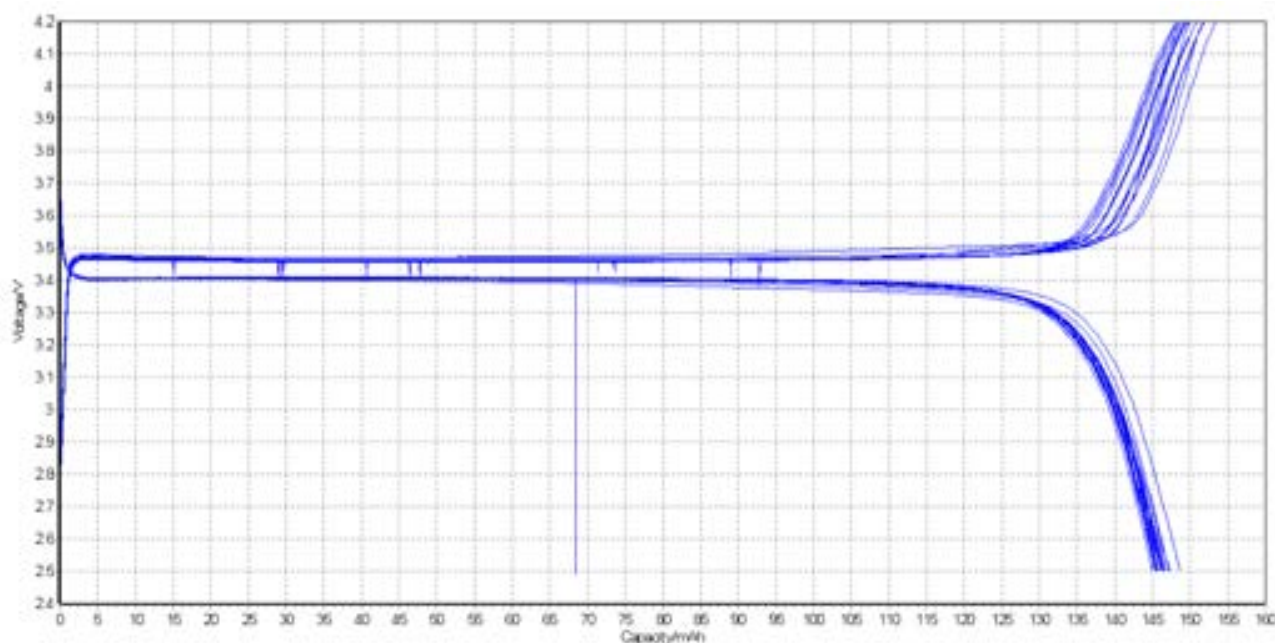


Figura 6. Profili di tensione (2.5 V- 4.2 V) per i primi dieci cicli delle celle contenenti elettrodi a base LiFePO_4 come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, plastificante PEG 300 e disperdenti Byk 2015/2061, mescolati con il

carbone Super P, depositati su alluminio rugoso. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

In particolare, le celle assemblate con gli elettrodi depositati su alluminio liscio hanno mostrato prestazioni più elevate in termini di capacità specifica (150 mA h g^{-1}) ed efficienza Coulombica (98.3 %) rispetto a quelle con elettrodi depositati su alluminio rugoso (145 mA h g^{-1}) (**Figure 5 e 6**).

L'analisi di spettroscopia di impedenza è stata effettuata sulle due batterie assemblate con gli elettrodi, caratterizzati dalla stessa composizione chimica, ma depositati sui due differenti supporti portacorrente, alluminio liscio e rugoso.

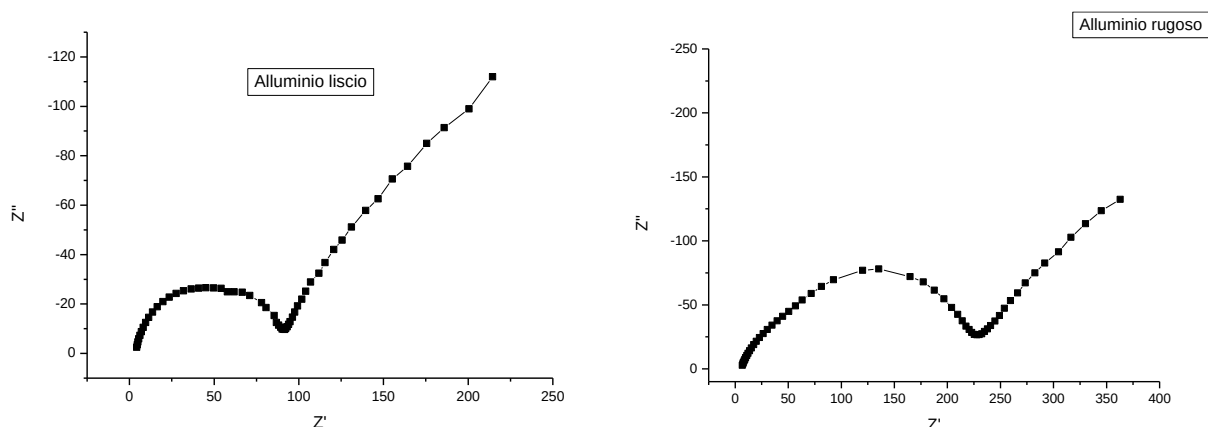


Figura 7. Analisi di spettroscopia di impedenza effettuata sulle celle assemblate con gli elettrodi depositati su alluminio liscio (sn) e su alluminio rugoso (ds).

Nella **Figura 7** sono riportati i diagrammi di Nyquist relativi alle celle con il materiale catodico (LiFePO_4) depositato sul foglio di alluminio liscio e su alluminio rugoso, rispettivamente. Nel caso dell'alluminio liscio la resistenza al trasferimento di carica risulta di 100 Ohm inferiore rispetto ai 230 Ohm di quello rugoso. Questo genere di analisi tuttavia, non fornisce un'informazione determinante per discriminare quale tipo di supporto portacorrente risulti più indicato. Infatti la resistenza al trasferimento di carica si riferisce ad un trasferimento di tipo ionico mentre il contributo del porta corrente riguarda un trasferimento elettronico che non è possibile distinguere.

Le misure elettrochimiche in termini di capacità specifica ed efficienza Coulombica insieme alle osservazioni visive ed al microscopio hanno indicato come il substrato migliore sia l'alluminio liscio. In entrambi i casi le sospensioni elettrodiche non aderiscono in modo soddisfacente ad esso e si presume che una migliore adesione dello strato elettrodico porterebbe ad un incremento delle prestazioni. In questa ottica la superficie di alluminio è stata trattata con un agente chimico, attaccando l'eventuale copertura protettiva di lavorazione e creando una scabrosità di dimensioni inferiori a quella meccanica creata dalla punzonatura per verificare se questo trattamento modificasse microscopicamente la morfologia del substrato e portasse ad un incremento dell'adesione del materiale attivo. L'alluminio è stato quindi trattato con una soluzione di NaOH a tempi crescenti (5 e 10 minuti e 20g / L) e successivamente con acido formico (5' e 10' 20ml/L da acido formico ACS grade)

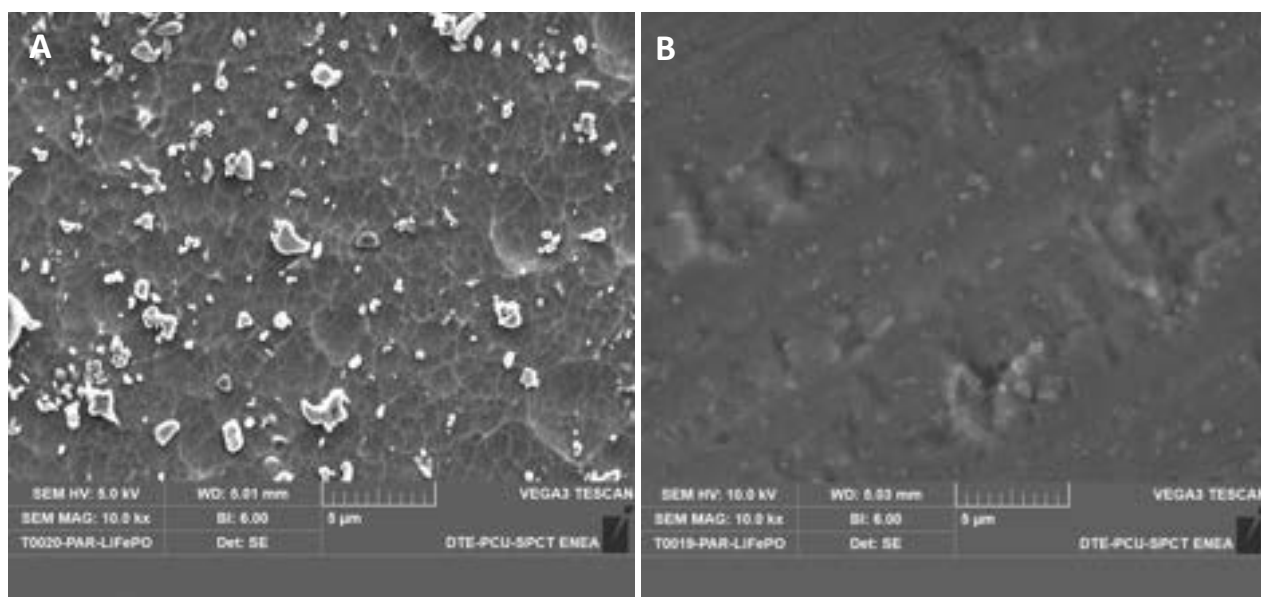
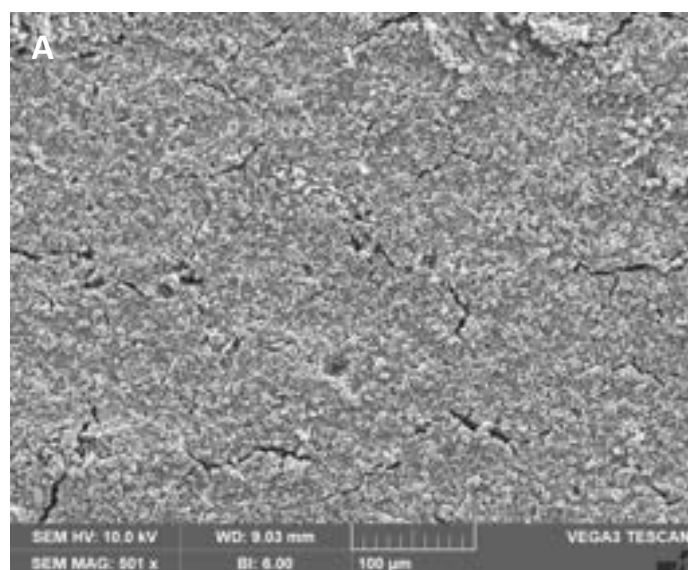


Figura 8. Substrato di alluminio liscio tal quale (A) e trattato con NaOH e acido formico (B) immagini a 10000x.

Le immagini al SEM ad ingrandimento elevato (**Figura 8**) non hanno mostrato differenze significative, sono stati evidenziati effetti di bordo grano come riportato nel rapporto tecnico Aurora *et al.* (2017). Successivamente i substrati di alluminio tal quale e pretrattati sono stati utilizzati per stendere le sospensioni di materiale attivo che sono state osservate a bassi ingrandimenti 500x (**Figura 9**).



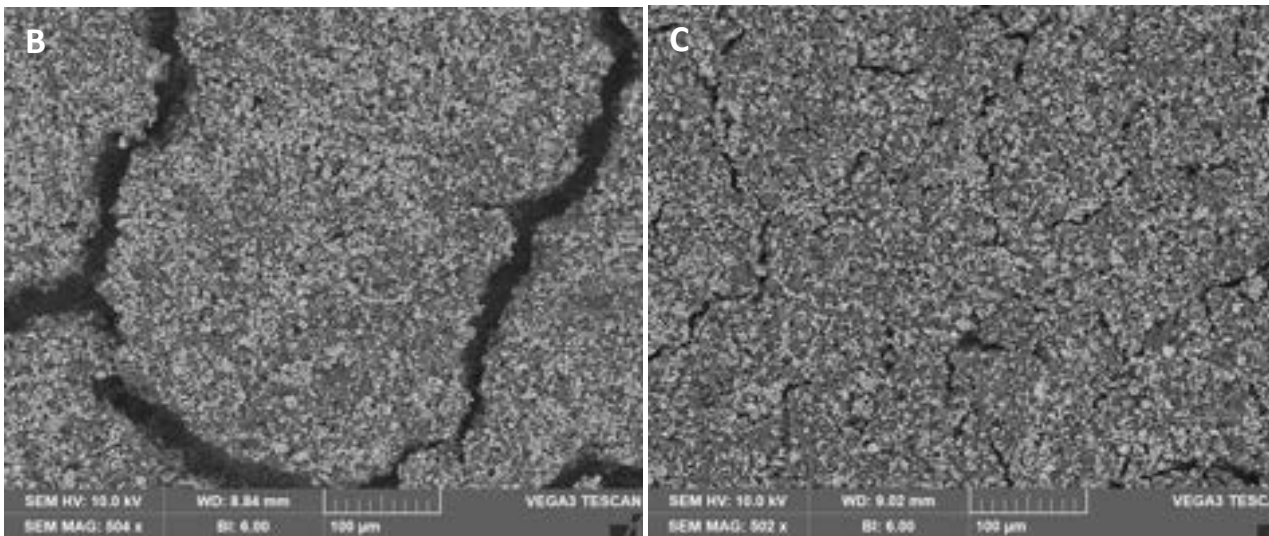


Figura 9. Stesa su Al liscio non trattato (A), Al liscio trattato con NaOH per 5' (B) e per 10' (C) a 500x.

Il profilo morfologico ha evidenziato che un trattamento chimico più prolungato sembrerebbe ridurre le dimensioni delle crepe che risultano infatti più piccole rispetto al substrato trattato chimicamente per 5 minuti. Tuttavia la solidità del substrato è stata compromessa dalla fragilità indotta dalla formazione dell'ossido al punto che non hanno sviluppato processi elettrochimici. Gli elettrodi depositati su alluminio liscio trattato chimicamente per 5' (**Figura 10**) è stata selezionata come migliore dal punto di vista elettrochimico rispetto al trattamento chimico di 10'.

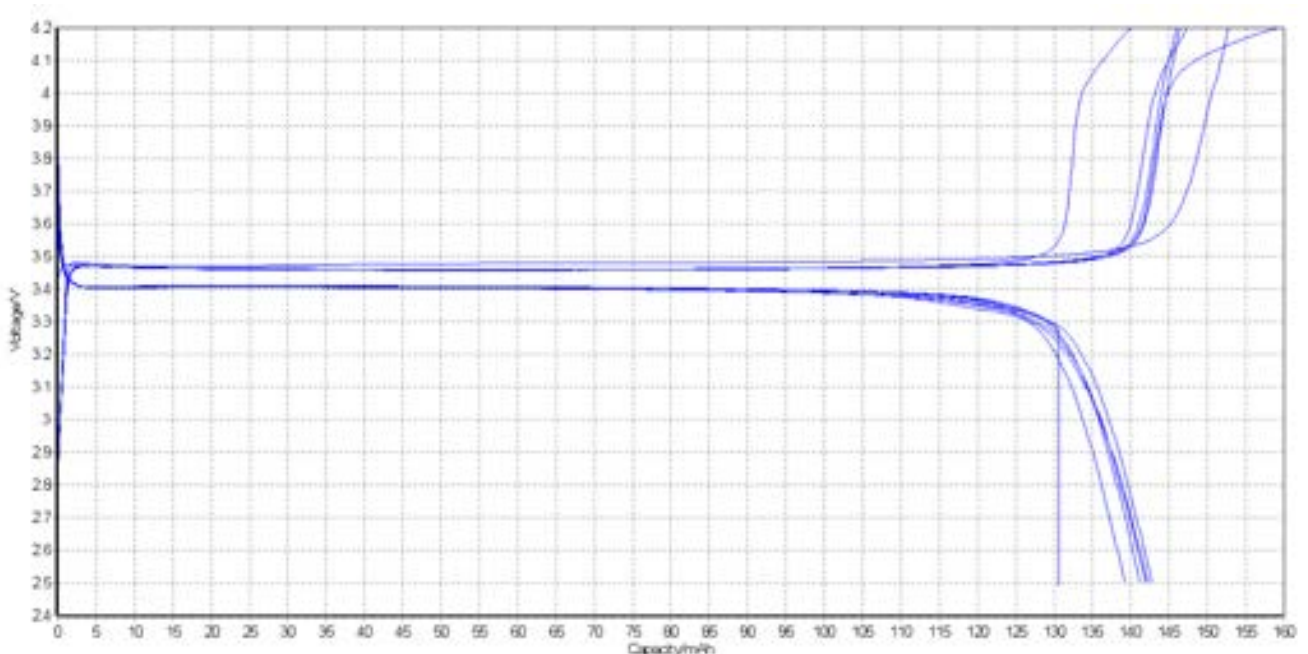


Figura 10. Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi dieci cicli delle celle contenenti elettrodi a base LiFePO_4 come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, plastificante PEG 300 e disperdenti Byk 2015/2016, mescolati con il carbone Super P, depositati su alluminio liscio trattato chimicamente per 5 min con NaOH e acido formico. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Dal confronto delle prestazioni in termini di numero di cicli stabili, capacità teorica ed efficienza Coulombica (**Tabella 1**), il trattamento chimico del substrato di alluminio con NaOH e acido formico tuttavia, non ha

permesso avanzamenti nelle rese elettrochimiche. Riepilogando i risultati relativi ai differenti tipi di substrato, il supporto a base di alluminio liscio è stato scelto per le successive procedure di preparazioni elettrodiche (**Tabella 1**).

Tabella 1. Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di LiFePO₄/Super P/Crilat in presenza di additivi BYK 2015/2061 e PEG 300, depositati su alluminio liscio, su alluminio liscio pretrattato chimicamente con NaOH ed acido formico e su alluminio rugoso con aggiunta dell'elettrolita LP30, in termini di numero di cicli stabili a corrente costante C/10, di capacità teorica (%) ed efficienza Coulombica (%).

LiFePO ₄ /Crilat/SuperP/ PEG 300/BYK2015/2061	Alluminio liscio	Alluminio liscio pretrattato 5'	Alluminio rugoso
Numero dei cicli stabili @ C/10	20	10	10
Capacità teorica (170 mAh/g)	88%	84%	85%
Efficienza Coulombica	98.3%	96.7%	96.6%

2.1.3 Effetto della metodologia di miscelazione dei componenti chimici nella preparazione delle sospensioni catodiche

Una volta stabilito il tipo di supporto ed i componenti essenziali della sospensione elettrodica, l'attività si è concentrata nella produzione di nastri catodici che rispettassero i parametri di omogeneità e riproducibilità al fine di avere stese di spessore costante. È stato quindi valutato quanto l'effetto dell'ordine di inserimento dei componenti chimici incidesse sulle proprietà fisiche della sospensione e successivamente sulle prestazioni elettrochimiche. Sono state prodotte stese elettrodiche variando la sequenza con cui sono stati aggiunti gli additivi funzionali, il legante, le polveri di LiFePO₄ ed il carbone. Varie combinazioni sono state provate ma le sospensioni catodiche che hanno mostrato una migliore compattezza e riproducibilità sono quelle in cui le fasi liquide (H₂O, legante e disperdenti) e le fasi solide (LiFePO₄ e carbone Super P) sono state miscelate separatamente tra loro per poi essere riunite insieme, mescolate accuratamente ed infine tramite ottavino depositate sul supporto di alluminio (miscelazione modificata) (**Figura 11**).

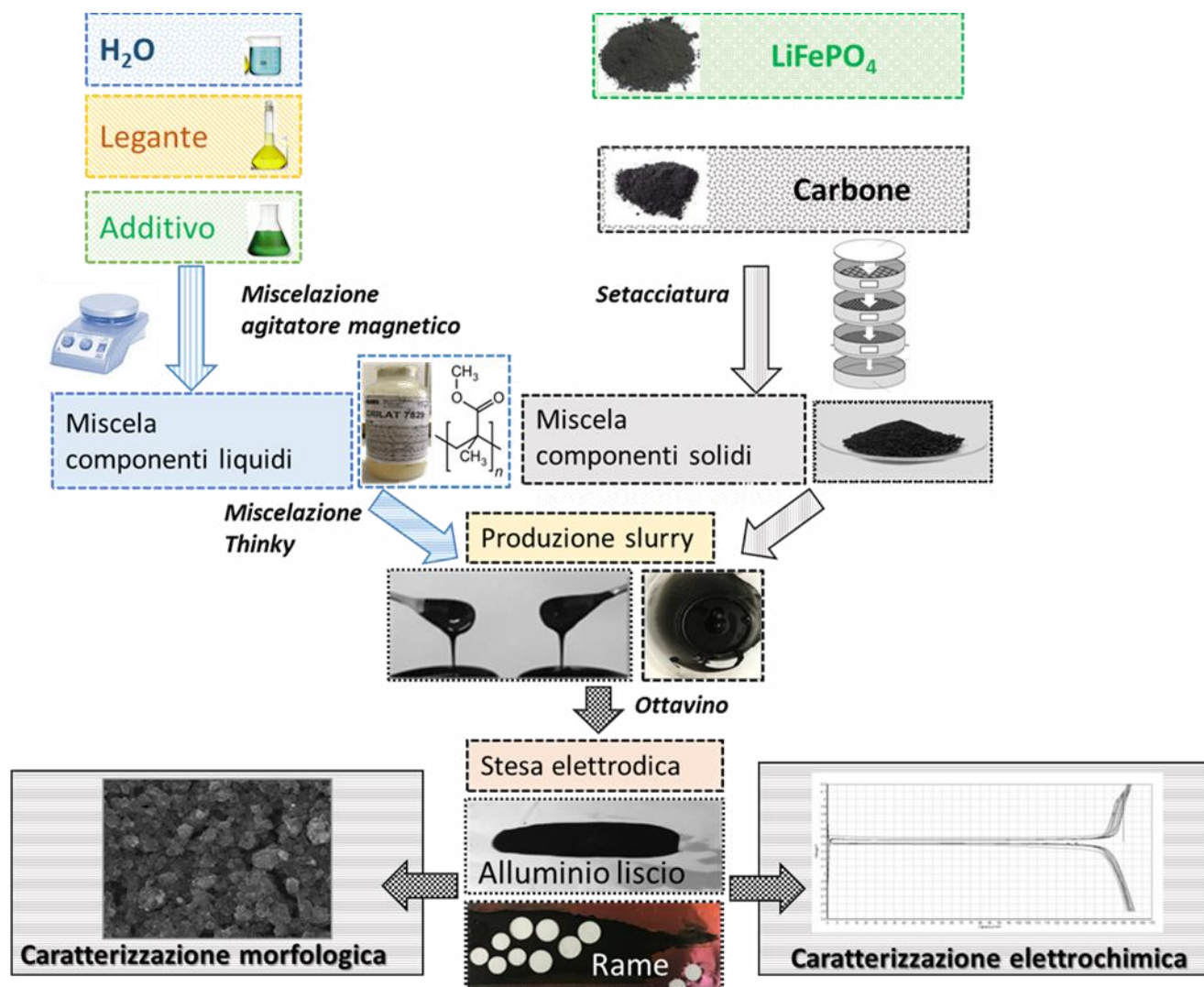


Figura 11. Schema riassuntivo della procedura di preparazione del nastro catodico selezionata per le successive analisi elettrochimiche e di caratterizzazione morfologica. I nastri catodici a base di $LiFePO_4$ /Super P/legante Crilat, in presenza di additivi funzionali, PEG 300 e il Disperbyk 2015/2061 sono stati ottenuti per miscelazione indipendente delle fasi liquide e delle polveri, che poi sono state riunite e mescolate accuratamente insieme per poi essere depositate sul supporto di alluminio liscio tramite ottavino.

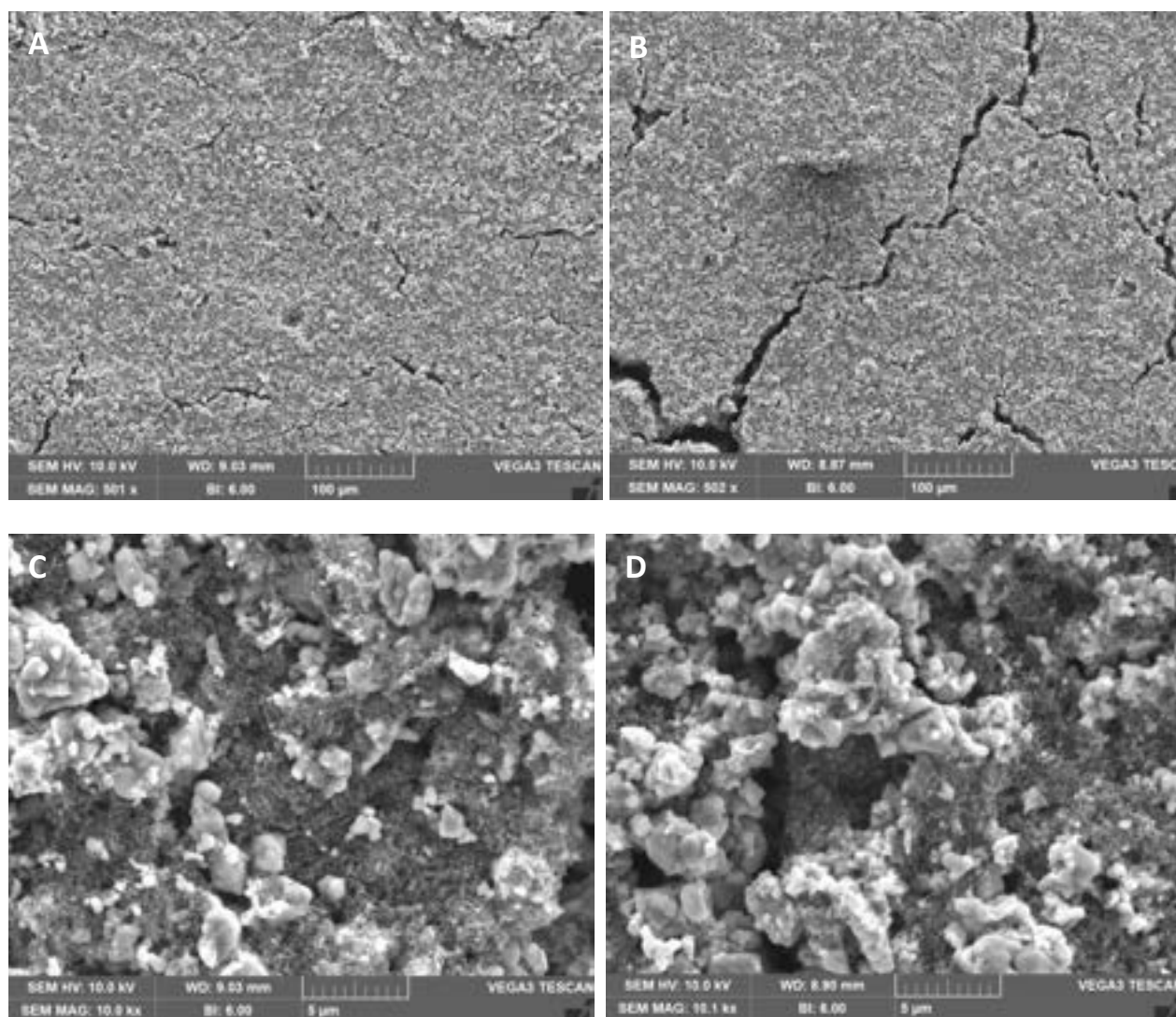


Figura 12. Immagini SEM degli elettrodi realizzati mediante miscelazione tradizionale (A-C) confrontati con quelli ottenuti mediante miscelazione modificata (B-D) a 500x (A-B) e 10000x (C-D).

L'osservazione al SEM e le misure EDX (non mostrate) non hanno evidenziato differenze macroscopiche nella morfologia (**Figura 12**) o nella composizione mentre le prestazioni elettrochimiche sono risultate significativamente influenzate dalle modalità di miscelazione, aspetto che verrà approfondito ulteriormente. I nastri catodici realizzati mediante le due tipologie di miscelazione sono stati essiccati per 12 h a temperatura ambiente in camera secca e ritagliati in modo da ottenere dei dischi di 10 mm di diametro. Il peso degli elettrodi era compreso tra 3.7 mg e 4.0 mg, corrispondente ad un carico specifico di materiale attivo compreso tra 2.6 mg cm^{-2} e 2.8 mg cm^{-2} . Il catodo ottenuto è stato analizzato in celle a bottone tipo-2016 utilizzando l'elettrolita LP30. L'anodo era costituito da dischetti di Li metallico del diametro di 12 mm ed il separatore da dischetti di fibra di vetro di 14 mm. I test elettrochimici sono stati condotti a 20°C . Le celle assemblate con gli elettrodi realizzati secondo la miscelazione modificata, in cui le fasi liquide e solide sono state preparate separatamente e poi mescolate insieme, hanno mostrato una capacità specifica di 160 mAhg^{-1} ed una efficienza Coulombica pari al 99.4% al decimo ciclo, dove invece quelle assemblate con gli elettrodi realizzati secondo la sequenza tradizionale hanno mostrato valori di capacità specifica di 145 mAhg^{-1} ed un'efficienza Coulombica pari al 99.3% al decimo ciclo (**Figura 13**). Anche la stesura della sospensione elettrodica è risultata molto più agevole e più efficace con le sospensioni elettrodiche ottenute per miscelazione modificata.

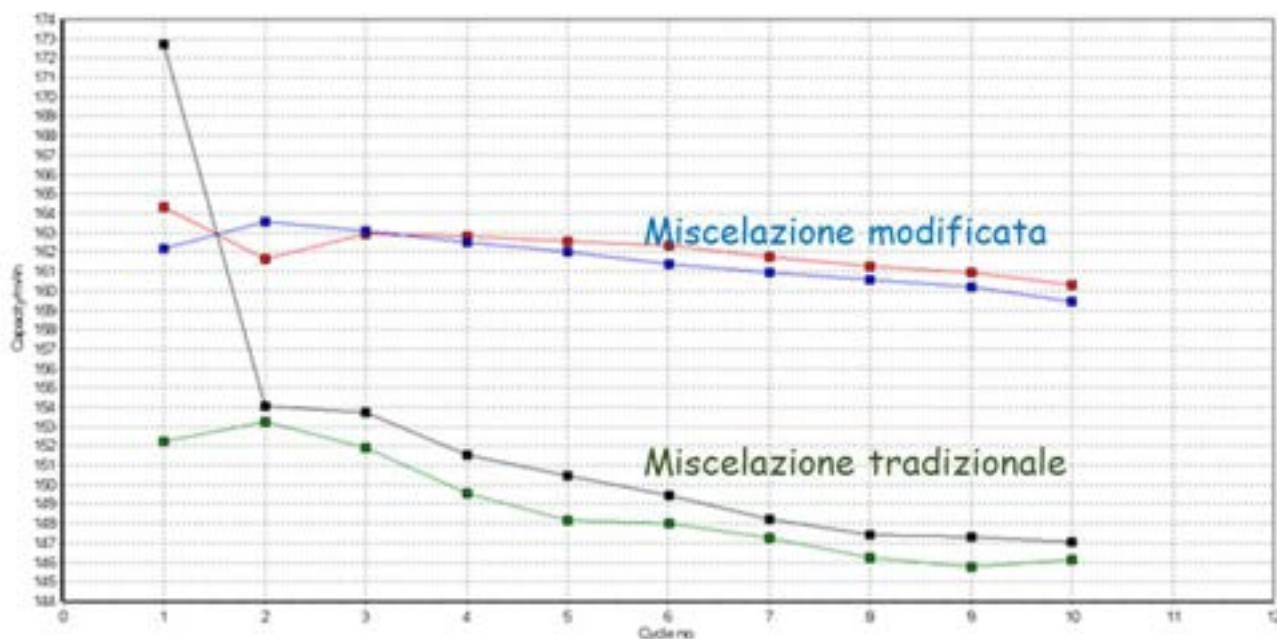


Figura 13. Profili di capacità specifica in funzione del numero di cicli a corrente costante C/10. Catodi realizzati variando l'ordine di aggiunta dei componenti chimici. Secondo la miscelazione tradizionale, alle polveri di LiFePO_4 e carbone Super P sono stati aggiunti in sequenza acqua, disperdente, legante Crilat e plastificante. Secondo la miscelazione modificata, sono state miscelate separatamente le fasi liquide (acqua, legante Crilat, plastificante e disperdente) da quelle solide (LiFePO_4 e carbone Super P) per poi essere riunite e mescolate insieme.

2.1.4 Effetto della calandratura

Gli elettrodi così ottimizzati secondo lo schema riportato (schema 1), dopo essere stati essiccati in camera secca sono stati calandrati. La calandratura è una delle fasi necessarie nel processo di produzione semi-industriale/automatico dei nastri elettrodi perché permette di modulare ed uniformare lo spessore e la porosità dell'elettrodo e potrebbe influenzare l'adesione del materiale attivo sul substrato.

L'analisi morfologica dei nastri catodici calandrati ha evidenziato un lieve appiattimento delle superfici ma non ha permesso di rilevare una variazione di porosità del materiale prima e dopo la calandratura. Contrariamente, le proprietà elettrochimiche sono state modificate in seguito al processo di calandratura, essendo queste correlate al grado di porosità del materiale. I nastri catodici prima e dopo la calandratura sono stati ritagliati in modo da ottenere dei dischi di 10 mm di diametro. Il peso degli elettrodi era compreso tra 2.4 mg e 4.8 mg, corrispondente ad un carico specifico di materiale attivo compreso tra 1.75 mg cm^{-2} e 3.36 mg cm^{-2} . Il catodo ottenuto è stato analizzato in celle a bottone tipo-2016 utilizzando l'elettrolita LP30. L'anodo era costituito da dischetti di Li metallico del diametro di 12 mm ed il separatore da dischetti di fibra di vetro di 14 mm. I test elettrochimici sono stati condotti a 20°C .

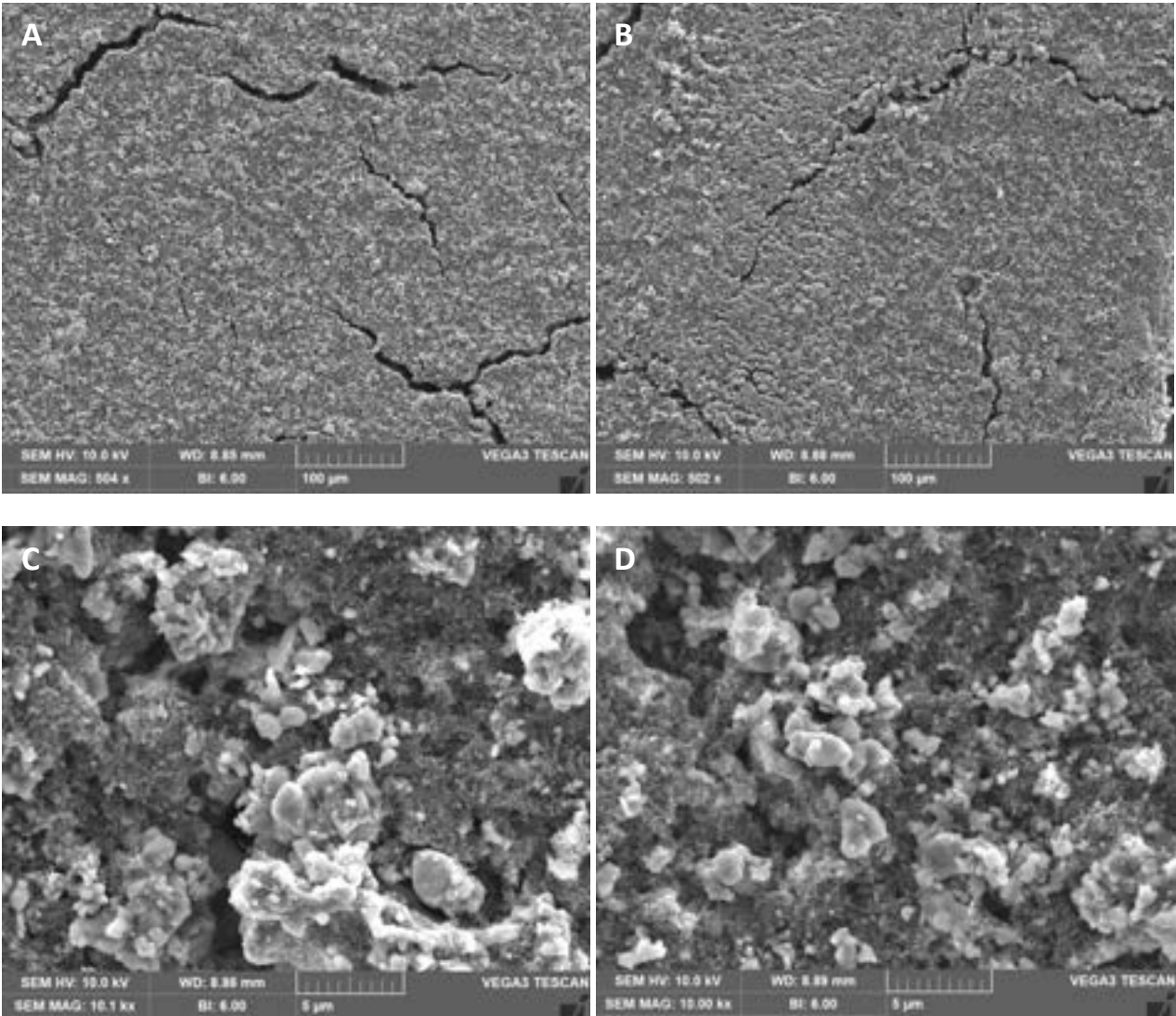


Figura 14. Elettrodo prima (A-C) e dopo (B-D) il processo di calandratura. Immagini a 500x (A-B) e 10000x (C-D).

La capacità specifica del catodo da 150 mAhg⁻¹ prima della calandratura, è diventata 120 mAhg⁻¹ dopo il processo di calandratura (**Tabella 2**). Probabilmente una riduzione rilevante della dimensione dei pori ha impedito all’elettrolita di raggiungere e bagnare sufficientemente il catodo, rendendo così il materiale attivo meno disponibile nei processi di carica e scarica. Anche l’efficienza Coulombica ha subito una diminuzione dal 99.6% all’89% indicando una riduzione della reversibilità del processo.

Tabella 2. Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche dell’elettrodo a base di LiFePO₄/Super P/Crilat in presenza di additivi BYK 2015/20161 e PEG 300, depositati su alluminio liscio con aggiunta dell’elettrolita LP30, in termini di capacità teorica (%) ed efficienza Coulombica (%) a corrente costante C/10 prima e dopo calandratura.

	capacità teorica (170mAh/g) Senza calandratura	efficienza Coulombica Senza calandratura	capacità teorica (170mAh/g) Dopo calandratura	efficienza Coulombica Dopo calandratura
Elettrodo: LiFePO ₄ /Crilat/SuperP/ PEG 300/BYK2015/2061	87%	99.6%	76%	89%

2.1.5. Effetto della deposizione elettrodica multistrato

Con l'obiettivo di migliorare l'adesione dell'elettrodo sul supporto porta corrente ed incrementare contemporaneamente lo spessore delle stese e la densità di materiale attivo, sono stati realizzati elettrodi depositando più strati di diversa composizione l'uno sopra l'altro (elettrodo multistrato). E' stato così preparato un primo elettrodo ottenuto depositando un primo strato composto dal materiale attivo LiFePO_4 , carbone ed eccesso di legante Crilat (1:3), al quale è stato aggiunto un secondo strato a base sempre di LiFePO_4 , carbone e legante (rapporto tecnico Aurora *et al.* 2017). È stato così prodotto un elettrodo multistrato di 90 mm privo di crepe e fratture ma con un ridotto contenuto di materiale attivo (60%). E' stato poi realizzato un secondo elettrodo formato da un primo strato conduttivo solamente a base di carbone e legante Crilat (4:1), sopra il quale è stata stratificata una sospensione a base di LiFePO_4 , Carbone e Crilat. Questa seconda metodica ha permesso di mantenere il contenuto di materiale attivo del 70%. Inoltre è stato realizzato un elettrodo multistrato a base di Crilat e grafite, invece di carbone, come materiale conduttivo (rapporto tecnico Aurora *et al.* 2017). Riepilogando sono stati realizzati tre elettrodi multistrato aventi il primo strato di composizione differente ed un secondo strato uguale all'elettrodo monostrato come illustrato nella **tabella 3**.

Elettrodo	Primo strato	Secondo strato
A	LiFePO_4 /Crilat in eccesso/C SuperP	LiFePO_4 /Crilat/C SuperP
B	Crilat in eccesso/C SuperP	LiFePO_4 /Crilat/C SuperP
C	Crilat/Grafite	LiFePO_4 /Crilat/C SuperP

L'analisi oggettiva dell'operatore ha mostrato come la stesa ottenuta utilizzando grafite (elettrodo C) fosse estremamente friabile e non coesa al supporto, mostrando una densità maggiore di crepe (**Figura 15 C**). Tale formulazione è stata scartata e non è stato ritenuto opportuno osservarne la sezione né effettuare misure elettrochimiche.

Le due stese ottenute con il carbone e diverse composizioni del solo primo strato non hanno, come previsto, mostrato significative differenze superficiali (**Figura 15 A e B**) ma hanno dato risultati più interessanti alle osservazioni in sezione effettuate sia nella zona "monostrato" dove è stata verificata l'adesione al substrato, sia nella zona "pluristrato" dove è stato possibile osservare la coesione tra i due strati differenti depositati (**Figura 16**).

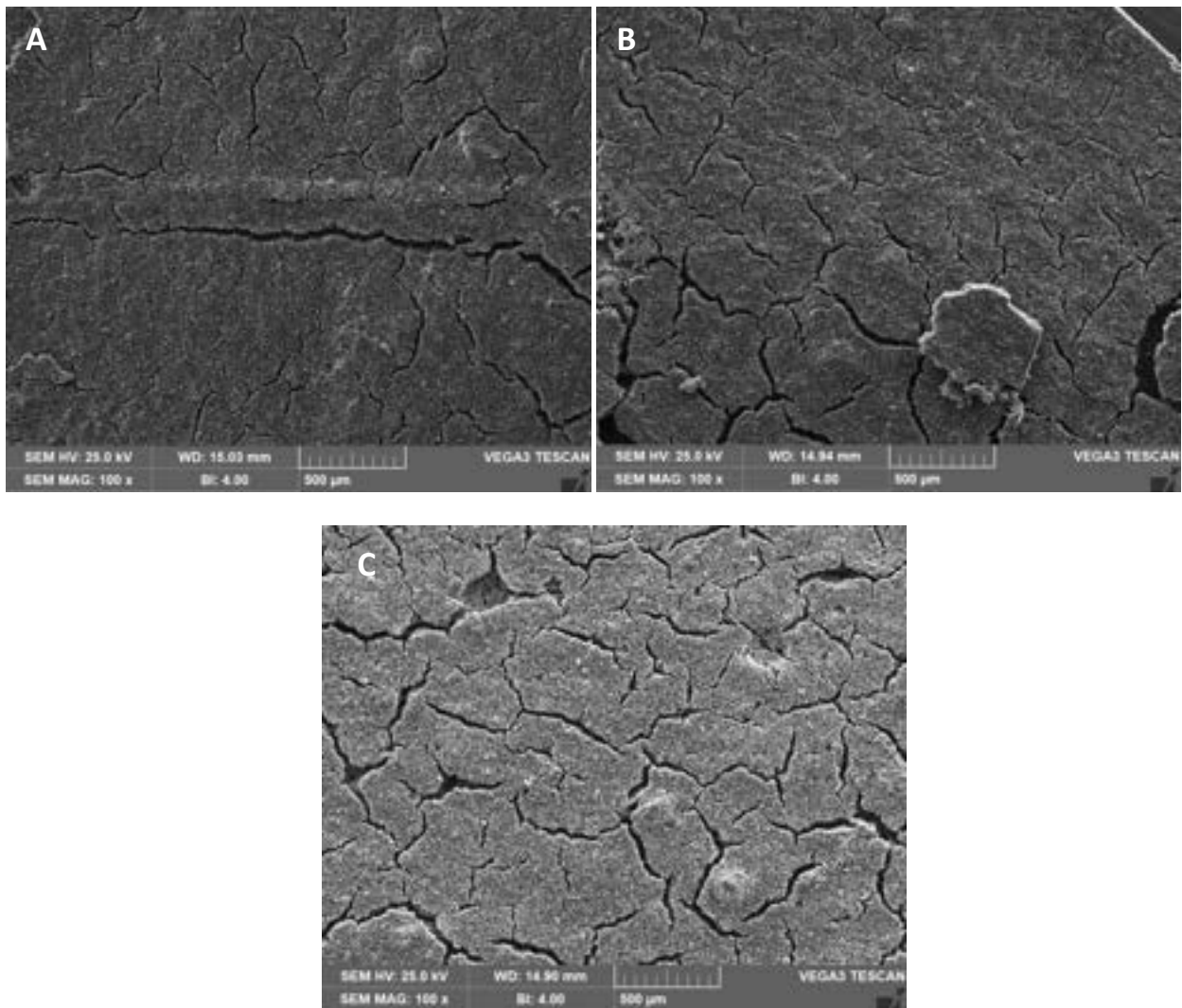


Figura 15. Elettrodi multistrato A, B e C. Immagini delle superfici a basso ingrandimento (100x).

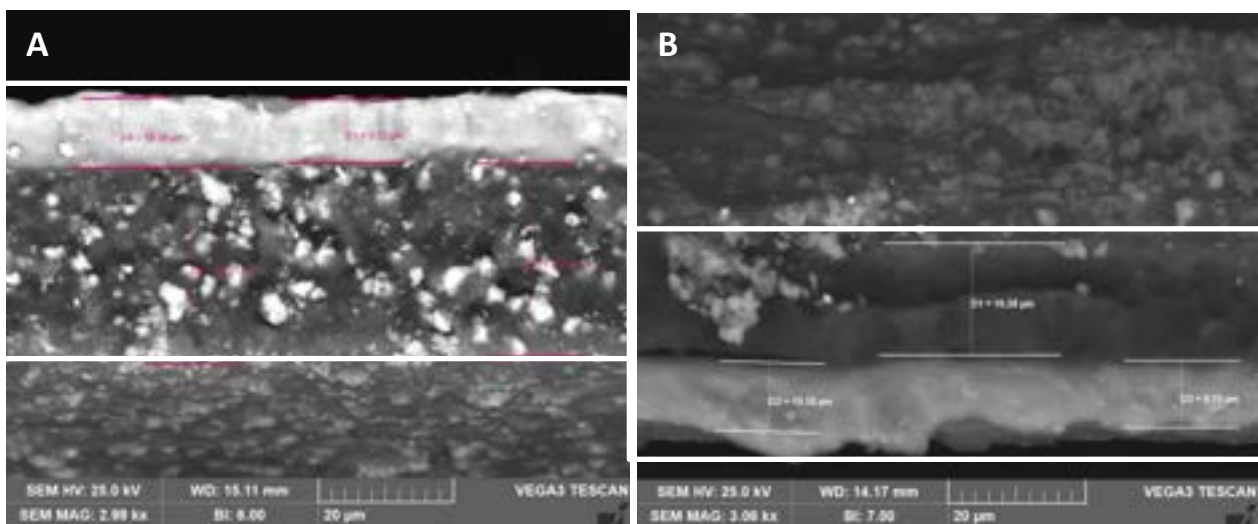


Figura 16. Sezioni degli elettrodi multistrato A e B a 3000x. La stesa di C/Crilat/LiFePO₄ aderisce perfettamente al substrato di Al mentre il solo C/Crilat appare distaccato in più punti lungo tutta la sezione come nel dettaglio a sinistra dell'immagine B.

Dalle immagini SEM (**Figura 16**) è stato osservato come lo strato Crilat/carbone non sia perfettamente adeso al substrato di Al (effetto ancora più evidente nelle immagini a più basso ingrandimento, non mostrate) al contrario dello strato Crilat/Carbone/LiFePO₄. Il LiFePO₄ visibile in tracce evidenti sulla superficie dell'elettrodo B (**Figura 16 B**) è un residuo di trascinamento della stesa dello strato superiore composto da C/Crilat/LiFePO₄ come è ben evidente dalla mappa (**Figura 17 B**).

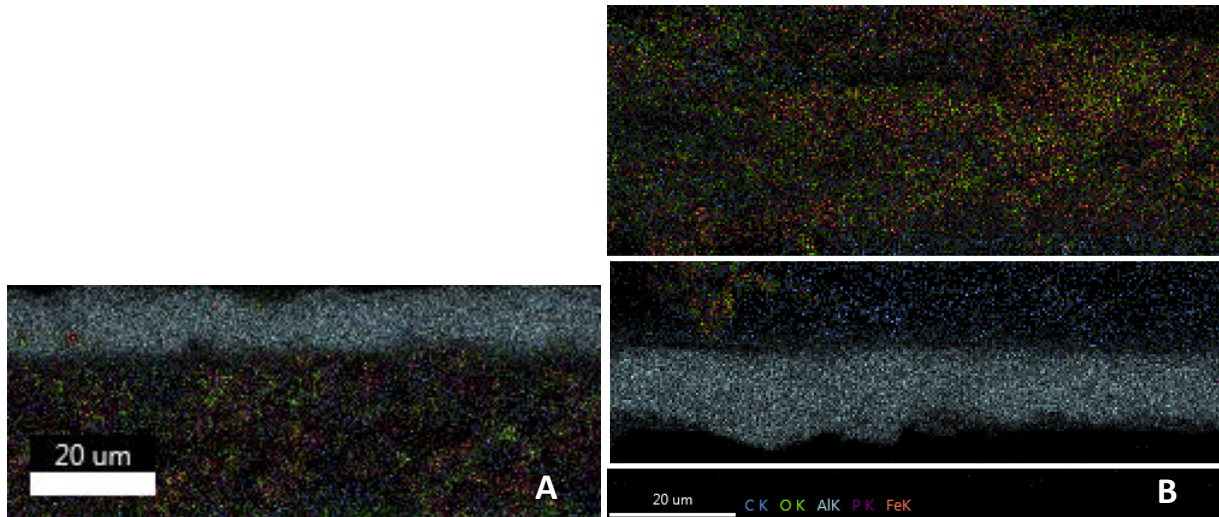


Figura 17. Mappa delle sezioni degli elettrodi A e B. La sezione dell'elettrodo A appare composta in modo omogeneo da uno strato di Crilat/C/ LiFePO₄. Sull'elettrodo B è visibile lo strato di Crilat/C contaminato in superficie da LiFePO₄.e la mancata adesione di esso sul substrato di alluminio.

Nel caso dell'elettrodo A costituito da entrambi gli strati di C/Crilat/LiFePO₄ (anche se in percentuali differenti dei componenti) è stato possibile osservare come essi siano coesi e formino un unico strato che aderisce anche al substrato di alluminio (**Figura 18**). È stato possibile distinguere, osservando le immagini SEM ottenute con il fascio retrodiffuso e le mappe EDX, il primo strato più ricco in colla (**Figura 20**).

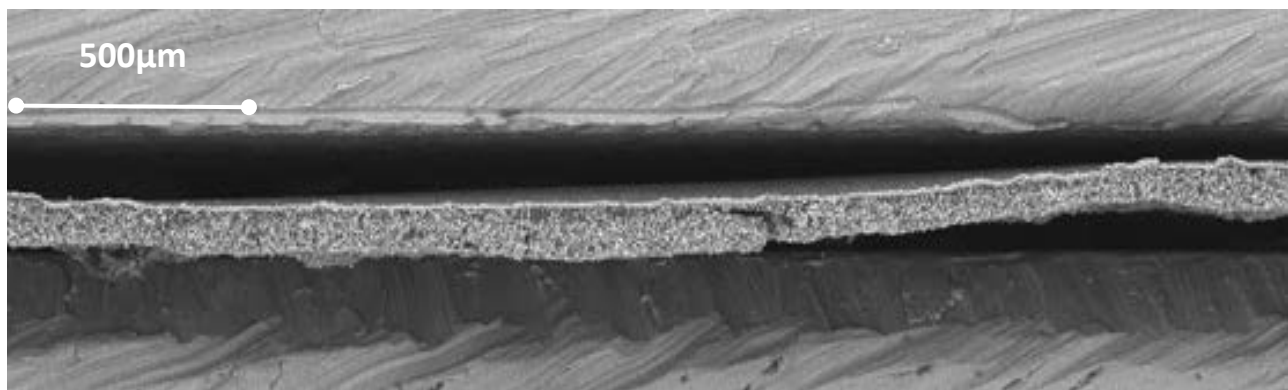


Figura 18. Sezione dell'elettrodo A: un unico strato omogeneo e coeso.

Una volta aggiunto il secondo strato di C/Crilat/LiFePO₄ sull'elettrodo B (primo strato C/Crilat), questo non aderisce allo strato sottostante e la sua presenza crea un ampio distacco dello strato di materiale elettroattivo (**Figura 19**).

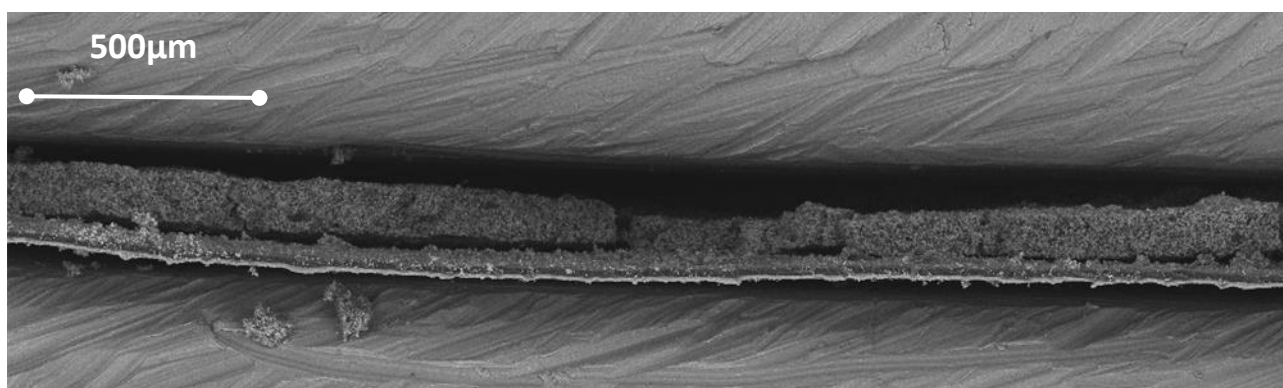


Figura 19. Sezione dell'elettrodo B. Per tutta la lunghezza della stesa si nota un distacco di un ampio spessore di materiale attivo come evidenziato in dettaglio a maggiori ingrandimenti.

Osservando un ingrandimento delle due sezioni degli elettrodi multistrato è stato notato come nell'elettrodo A i due strati siano indistinguibili ad eccezione di una differente concentrazione in legante evidenziata dalle zone più scure nell'immagine SEM-BSE e nella mappa EDX (**Figure 20 A e 20 C**). L'elettrodo B invece è risultato fratturato longitudinalmente per tutta la sua estensione ma non come ci si poteva aspettare all'interfaccia C/Crilat //C/Crilat/LiFePO₄, bensì nel 'bulk' del materiale attivo (**Figure 20 B e 20 D**).

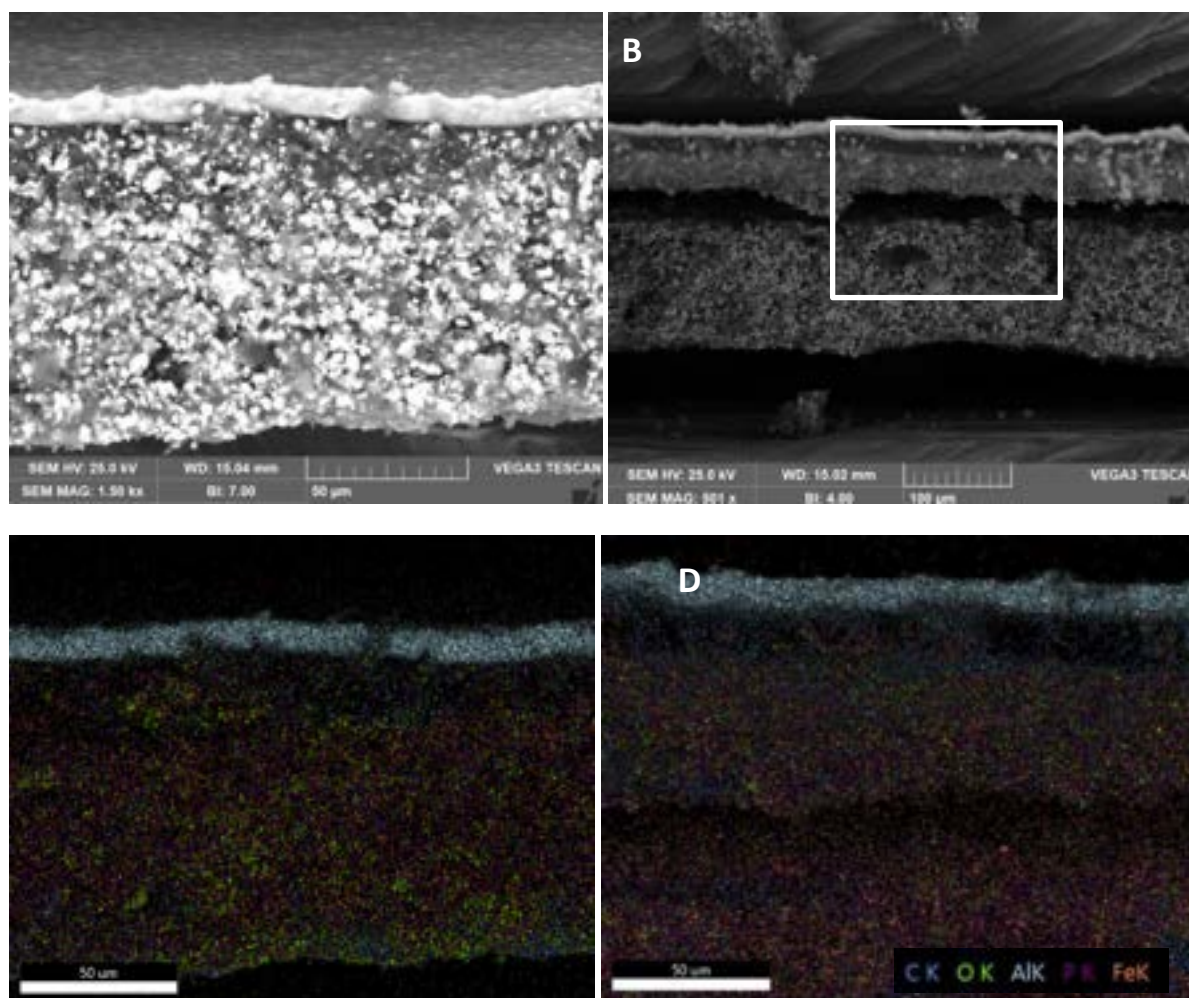


Figura 20. Sezioni degli elettrodi A e B osservate con gli elettroni retrodiffusi e mappe EDX che evidenziano le differenze composizionali degli strati e come la frattura dell'elettrodo B avvenga nel 'bulk' dello strato elettroattivo.

Una volta caratterizzate morfologicamente le stese elettrode sono state valutate dal punto di vista delle prestazioni per verificare quanto le imperfezioni strutturali ed i limiti di produzione influenzassero le rese elettrochimiche. Gli elettrodi multistrato A e B essiccati per 12 h a temperatura ambiente in camera secca, e ritagliati in modo da ottenere dei dischi di 10 mm di diametro. Il peso degli elettrodi era compreso tra 3.8 mg e 5.1 mg, corrispondente ad un carico specifico di materiale attivo compreso tra 2.3 mg cm^{-2} e 3.6 mg cm^{-2} . Il catodo ottenuto è stato analizzato in celle a bottone tipo-2016 utilizzando l'elettrolita LP30. L'anodo era costituito da dischetti di Li metallico del diametro di 12 mm ed il separatore da dischetti di fibra di vetro di 14 mm. I test elettrochimici sono stati condotti a 20°C . Le celle assemblate con gli elettrodi multistrato, contenenti il 60 % di materiale attivo, sebbene abbiano mostrato un'efficienza Coulombica del 100% dopo 10 cicli, la capacità specifica rilevata è di 120 mAhg^{-1} e soprattutto le curve hanno evidenziato un'elevata isteresi tra la carica e scarica indicando un'elevata resistenza elettrica. Al fine di ridurre la differenza di potenziale tra il processo di carica e scarica è stato preparato un secondo elettrodo in cui è stato depositato un primo strato conduttivo a base di colla e carbone sul quale successivamente è stato depositato un secondo strato a base di materiale attivo (70 %), legante e carbone. Le celle assemblate con gli elettrodi preparati secondo questa seconda modalità, hanno mostrato un sensibile miglioramento sia in termini della capacità specifica, prossima a quella teorica, sia una notevole riduzione dell'isteresi. Le celle hanno mostrato un'efficienza Coulombica del 99.7%, una capacità specifica di 170 mAhg^{-1} ed un'efficienza Coulombica del 100% anche dopo 100 cicli. Tuttavia come visto in precedenza le analisi al SEM hanno mostrato ampie discontinuità nello strato elettrodo contenente il materiale attivo, indicando la necessità di verificare se un miglioramento dell'adesione degli strati può portare ad un ulteriore miglioramento delle rese elettrochimiche senza trascurare le difficoltà di manipolazione di stese fragili che possono frantumarsi e perdere percentuali elevate di materiale attivo in fase produttiva.

2.2 Caratterizzazione morfologia ed elettrochimica del nastro anodico per le batterie al litio

2.2.1. Valutazione dei nastri anodici preparati con grafiti differenti

I nastri anodici sono stati realizzati utilizzando due tipi di grafite commerciale. E' stato realizzato un primo anodo, costituito da una sospensione contenente 96,5 % di grafite ('high capacity'- Gelon) ed una soluzione acquosa di legante polimerico Crilat, depositato su foglio di rame, utilizzato come collettore di corrente. Un secondo anodo era invece costituito da una sospensione a base di grafite 89,3 % (Carlo Erba), da una dispersione acquosa di legante polimerico Crilat 8,3 % e dal disperdente Byk 2015 al 2.5 %, sempre su foglio di rame.

La morfologia dei nastri anodici è stata analizzata mediante microscopia elettronica. L'aspetto morfologico delle due grafiti appare macroscopicamente differente. La grafite 'high capacity'- Gelon si presenta in aggregati sferoidali delle dimensioni 10-50 micron con un aspetto "acciotolato" mentre la grafite Carlo Erba si presenta come una polvere legata da binder e disperdente e quindi compattata (**Figura 21**). A maggiori ingrandimenti si evidenzia la struttura simile delle due grafiti ma la grafite Gelon risulta appunto impaccata in macro particelle con spazi interstiziali superiori. È da verificare la differenza di porosità delle due stese elettrode da poter correlare con le risposte elettrochimiche.

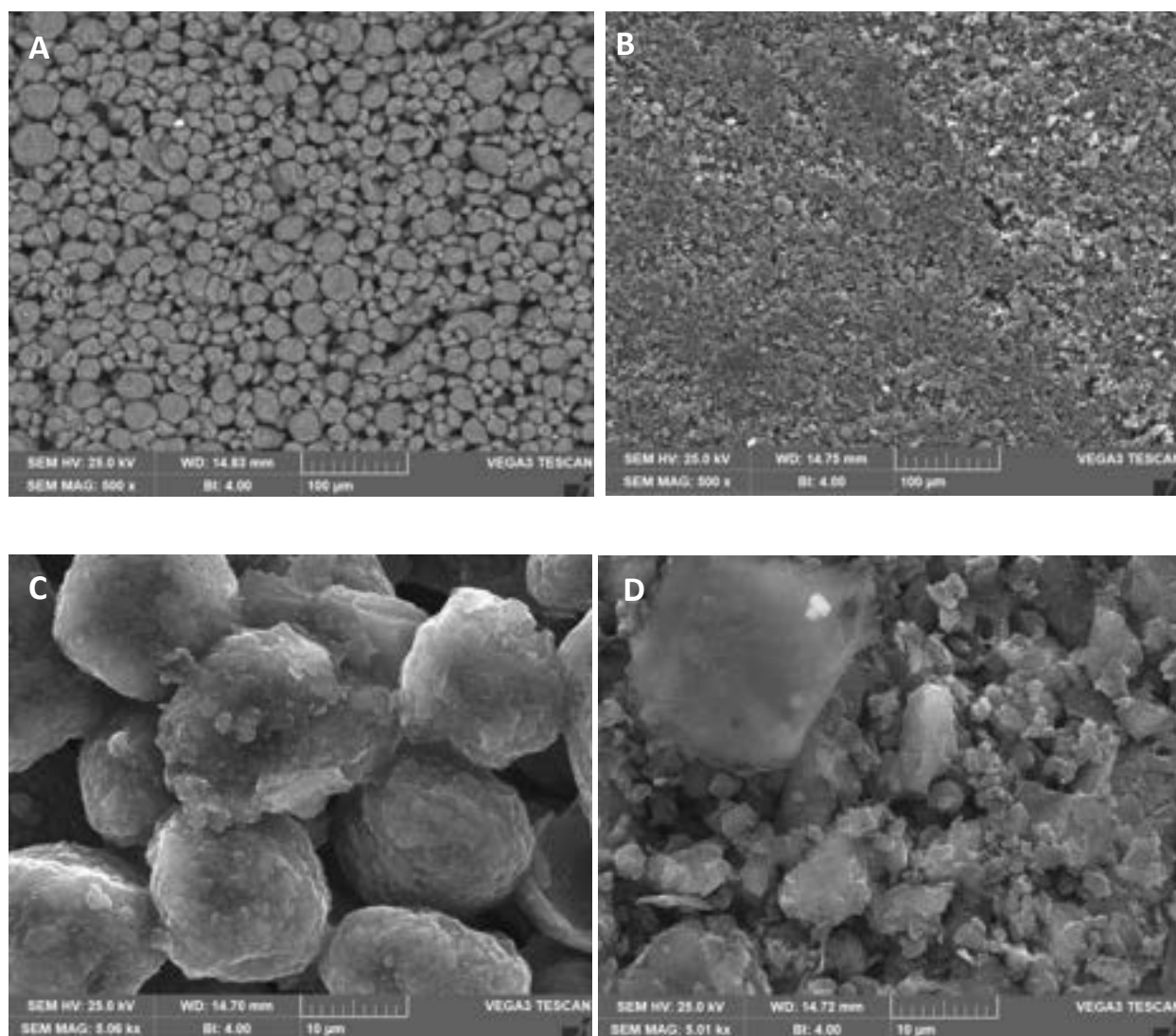


Figura 21. Immagini SEM degli elettrodi realizzati con grafite commerciale Gelton 'high capacity' (A e C) e Carlo ERBA (B-D) a basso ed alto ingrandimento, 500x (A-B) e 5000x (C-D).

Le celle su scala di laboratorio sono state assemblate con i nastri anodici ritagliati secondo dischetti di 10 mm di diametro, utilizzando dischetti di 12 mm di litio metallico come contro elettrodo, dischetti di fibra di vetro di 14 mm come separatori e l'elettrolita liquido LP30.

Gli anodi preparati con il 96,5% di grafite (Gelton), hanno mostrato valori di capacità specifica prossimi a quella teorica di circa 290 mAhg^{-1} ed un'efficienza Coulombica del 98,3%. Gli anodi con la grafite (Carlo Erba), con un contenuto più basso del materiale attivo (89,3%) in seguito all'aggiunta del disperdente durante la preparazione del nastro anodico, hanno mostrato una capacità teorica di circa 220 mAhg^{-1} ed un'efficienza Coulombica più bassa di circa il 66 %.

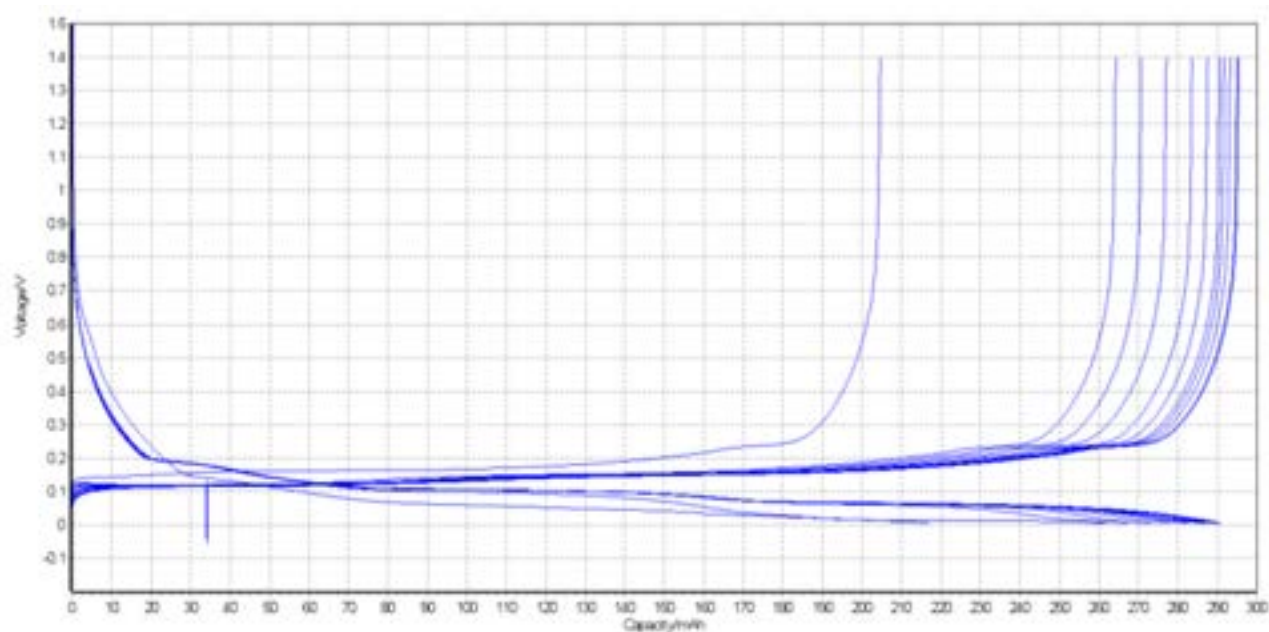


Figura 22. Profili di tensione per i primi dieci cicli delle celle contenenti elettrodi a base grafite 'high capacity' (Gelon) come materiale attivo e legante polimerico Crilat depositati su foglio di rame. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica $C/10$.

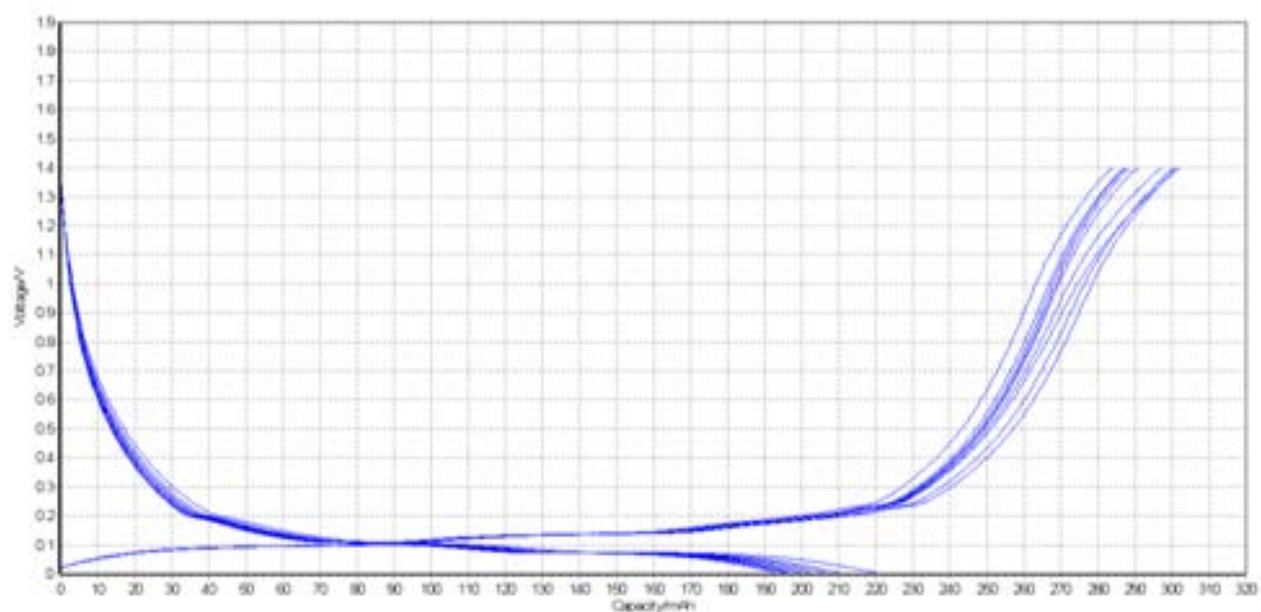


Figura 23. Profili di tensione per i primi dieci cicli delle celle contenenti elettrodi a base grafite commerciale (Carlo Erba) come materiale attivo, legante polimerico Crilat e disperdente Byk 2015, depositati su fogli di rame. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica $C/10$.

Le celle sono state quindi confrontate elettrochimicamente in termini di capacità specifica, efficienza Coulombica e stabilità dei cicli (**Tabella 3**). Il nastro anodico realizzato con la grafite 'high capacity' Gelon, pertanto è stato scelto come candidato da utilizzare nel processo semi-industriale di preparazione delle batterie al litio.

Tabella 3. Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche degli elettrodi anodici a base di due diverse grafiti commerciali in termini di capacità teorica (%) ed efficienza Coulombica (%), numero di cicli stabili a corrente costante C/10. Elettrodo A: grafite 'high capacity' (Gelon) 96,5 % e legante polimerico Crilat; Elettrodo B: grafite (Carlo Erba) 89,3 %, legante polimerico Crilat 8,3 % e disperdente (ByK 2015) 2,5 %. Entrambi gli anodi sono stati depositati su fogli di rame con aggiunta dell'elettrolita LP30.

	percentuale materiale attivo	capacità teorica (300 mAh/g)	efficienza Coulombica	n° cicli stabili @ C/10
Elettrodo A (Gelon)	96.5%	90%	98.3%	15
Elettrodo B (Carlo Erba)	89.3%	70%	66%	13

3 Conclusioni

In questo lavoro sono state studiate ed investigate le proprietà, le caratteristiche morfologiche ed elettrochimiche di nastri elettrodici sia anodici che catodici, da poter proporre nella fase di realizzazione semi-industriale delle batterie al litio. Sono state valutate le combinazioni dei componenti chimici che compongono gli elettrodi e le metodiche di preparazione per migliorare le proprietà meccaniche e di adesione delle sospensioni sul supporto porta corrente con l'obiettivo di ottenere batterie ad alta energia e di lunga durata. Per la prima volta è stato utilizzato come legante un polimero acquoso Crilat (Vinavil s.p.a.) per fabbricare catodi a base di LiFePO_4 ed anodi a base di grafite. Le prestazioni elettrochimiche delle celle hanno dimostrato la sua stabilità elettrochimica nell'intervallo di potenziale operativo tra 1.8-4.2 V (rispetto a Li / Li^+) favorendo anche ciclagioni di carica e scarica a lungo termine (100 cicli) a buoni valori di capacità specifica, rappresentando un valido legante alternativo ecocompatibile per le batterie al Litio.

In conclusione sono stati ottenuti risultati promettenti sui quali focalizzarsi per raggiungere un'ottimizzazione del processo di realizzazione degli elettrodi, per poter costruire batterie ancor più performanti con il corretto abbinamento di materiali. La futura realizzazione di celle complete in grafite / LPF-Carbene con entrambi gli elettrodi realizzati utilizzando un legante polimerico solubile in acqua permetterà di progettare nuovi sistemi di batterie ad alta energia, lunga durata, basso costo e sostenibilità ambientale.

4 Riferimenti bibliografici

1. H. Liu, H. Yang and J. Li, "A Novel Method for Preparing LiFePO_4 Nanorods as a Cathode Material for Lithium-Ion Power Batteries", *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 1626-1629.
2. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy and J.B. Goodenough, "Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997), 1188-1194.
3. W.J. Zhang, "Structure and Performance of LiFePO_4 Cathode Materials: A Review", *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 2962-2970.
4. Z. Liu, S.W. Tay, L. Hong and J.Y. Lee, "Physical and Electrochemical Characterizations of LiFePO_4 -incorporated Ag Nanoparticles", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (2011), 205-209.
5. R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele, S. Pejovnik, J. Jamnik J., "Lithium-Ion Batteries", *Power Sources*, 119 (2003), 770-773.
6. S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.T. Chiang, "electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes", *Nat. Mater.*, 1 (2002), 123-128.
7. F. Yu, J. Zhang, Y. Yang, G. Song, "Preparation and characterization of mesoporous LiFePO_4/C microsphere by spray drying assisted template method", *J. Power Sources*, 189 (2009), 794-797.
8. C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, "Size Effects on Carbon-Free LiFePO_4 Powders", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006), A352-354.
9. D. Zane, M. Carewska, S. Scaccia, F. Cardellini, P.P. Prosini, "Improved electrochemical performance of a LiFePO_4 -based composite cathode" *Electrochem. Acta*, 49 (2004), 4259-4271.
10. Z. Chen, J.R. Dahn, "Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy and tap density" *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002), A1184-A1189.
11. W.J. Zhang, "Comparison of the Rate Capacities of LiFePO_4 Cathode Materials", *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010), A1040-A1047.
12. D. Munao, J.W.M. van Erven, M. Valvo, E. Garcia-Tamayo, E.M. Kelder, "Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries", *J. Power Sources*, 196 (2011) 6695-6702.
13. Y. Yao, N. Liu, M.T. McDowell, M. Pasta, Y. Cui, "Improving the cycling stability of silicon nanowire anodes with conducting polymer coatings", *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012), 7927-7930.
14. P.P. Prosini, M. Di Carli, L. Della Seta, M. Carewska, I. Fuso Nerini, "Ethylene vinyl acetate-based binder a promising material to produce", *Solid State Ionics* 301 (2017) 15-22.
15. P.P. Prosini, M. Di Carli, L. Della Seta, M. Carewska, I. Fuso Nerini, "Long-Term Performance of electrodes Based on Vinyl Acetate Homo-Polymer Binder", *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 6 (2017), 68-75.

5. Abbreviazioni ed acronimi

LIB: batterie agli ioni litio

LFP: LiFePO_4

PVDF: polivinilidene fluoruro

KJB: Ketjenblack

LITFSI: litio bistrifluorometanesulfonilimide

PEG: glicole polietilenico