



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ricerca di materiali anodici avanzati per celle a litio e
preparazione di celle da laboratorio

M. Marinaro, R. Marassi, F. Nobili, R. Tossici



Scuola di Scienze e Tecnologie, Università di Camerino

Report RdS/2011/299

RICERCA DI MATERIALI ANODICI AVANZATI PER CELLE AL LITIO E PREPARAZIONE DI
CELLE DA LABORATORIO

M. Marinaro, R. Marassi, F. Nobili, R. Tossici (Università di Camerino)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile Progetto: Mario Conte, ENEA

Sommario

Introduzione – struttura del rapporto	3
1. Studio delle performance elettrochimiche di anodi di grafite “drogati” con particelle di rame sintetizzate attraverso l’uso di microonde.	6
1.1 Sintesi di particelle di rame supportate su carbon Super P	6
1.2 Caratterizzazione morfologica/strutturale del prodotto di reazione Rame/Super P 8% p/p.....	8
1.3 Preparazione elettrodi.....	14
1.4 Assemblaggio e caratterizzazione elettrochimica delle celle.....	14
1.5 Conclusioni	25
2. Ottimizzazione del processo di realizzazione di anodi a base di grafite per batterie a Litio-ione	26
2.1 Preparazione degli elettrodi.....	26
2.2 Assemblaggio celle e caratterizzazione elettrochimica.....	29
2.3 Conclusioni	36
3.Effetto della pressione su capacità e stabilità di anodi di grafite.	36
3.1 Preparazione degli elettrodi.....	37
3.2 Assemblaggio celle e caratterizzazione elettrochimica.....	39
3.3 Conclusioni	43
4.Caratterizzazione di celle complete Grafite SLP-30 e KS-4 ossidata LiPF ₆ 1M in EC:DMC LiFePO ₄ *V ₂ O ₃	44
4.1 Caratterizzazione Elettrochimica delle celle complete.	44
4.2 Risultati con il Protocollo A.Conclusioni-	51
4.3 Risultati con il Protocollo B.-.....	59
4.4 Risultati con il Protocollo C.....	68
5.Studio delle performance elettrochimiche di anodi di LTO “drogati” con particelle di rame.	69
5.1 Preparazione elettrodi.....	69
5.2 Assemblaggio e caratterizzazione elettrochimica delle celle.....	70
5.3 Conclusioni	77

Introduzione – struttura del rapporto

Nell'ambito del suddetto progetto l'Università di Camerino è incaricata della ricerca, preparazione e caratterizzazione elettrochimica di materiali anodici per celle a litio ione finalizzata all'assemblaggio di celle complete. Il presente rapporto è suddiviso in quattro sezioni.

1^a Sezione

Nella prima sezione sono presentati e discussi i risultati ottenuti dai test elettrochimici effettuati su anodi di grafite KS-15 ossidata, modificati con all'aggiunta di nanoparticelle di rame metallico. In questa stessa sezione è inoltre descritta la preparazione delle particelle di rame e la loro caratterizzazione morfologica e strutturale. La caratterizzazione elettrochimica è stata prevalentemente volta allo studio delle performance degli anodi a bassa temperatura.

2^a Sezione

In questa sezione viene descritta la procedura standard per la fabbricazione di anodi di grafite con un preciso target di capacità reversibile ed irreversibile. Gli anodi sono stati preparati a partire da una miscela di due grafiti prodotte dall'azienda svizzera Timcal, ovvero SLP-30 e KS-4 la quale quest'ultima è stata sottoposta a trattamento termico ossidativo prima dell'impiego. La composizione degli anodi presi in esame ha visto la totale assenza di carbon Super P con conseguente innalzamento della percentuale di materiale attivo al 92%. L'assenza di carbon Super P ha reso possibile un decremento della capacità irreversibile al 1° ciclo di circa il 50% rispetto alle formulazioni anodiche riportate nella 1^a Sezione.

3^a Sezione

Nella 3^a sezione viene descritta la procedura di fabbricazione e caratterizzazione elettrochimica di anodi di grafite con target di capacità reversibile compreso tra 1 ed 1.5 mAh cm⁻². I risultati prodotti nella sezione 2^a sono stati utilizzati per determinare a priori i parametri ai quali attenersi per procedere con la fabbricazione dei layers anodici. La formulazione degli elettrodi oggetto di studio in questa sezione differisce da quella riportata nella sezione 2^a nelle percentuali di grafite KS-4 ossidata e PVdF utilizzate. La percentuale in peso della grafite KS-4 ossidata è stata abbassata dal 12.5% al 5% in modo da minimizzare la perdita di capacità al primo ciclo, mentre la percentuale di binder è stata portata al 5%. In questa sezione inoltre si è voluto ulteriormente ottimizzare il processo di produzione degli elettrodi considerando la porosità degli elettrodi stessi. Questo parametro è stato poi ottimizzato per massimizzare le prestazioni degli anodi.

4^a Sezione

La 4^a sezione descrive le prestazioni di batterie complete Grafite : LiFePO₄* V₂O₃. Gli anodi sviluppati nella 2^a Sezione dall'università di Camerino e i catodi forniti dall'università di Bologna sono stati assemblati in celle a T con configurazione a 2 elettrodi e testati alla temperatura di 0°C secondo i Protocolli A, B e C forniti da ENEA.

5^a Sezione

Nell'ultima sezione vengono riportati i risultati ottenuti dallo studio di anodi di Li₄Ti₅O₁₂. Lo studio, volto alla valutazione delle performance degli anodi ad alte velocità di carica e scarica, è stato effettuato su elettrodi di Li₄Ti₅O₁₂ (Aldrich) e di elettrodi modificati di Li₄Ti₅O₁₂ (Aldrich) drogati con nanoparticelle di rame. La sintesi delle nanoparticelle di rame è stata effettuata con la medesima procedura descritta nella

1^a Sezione. L'efficacia delle particelle di rame nell'aumentare le prestazioni elettrochimiche è stata ulteriormente confermata dagli eccellenti risultati forniti in questa sezione.

1. Studio delle performance elettrochimiche di anodi di grafite “drogati” con particelle di rame sintetizzate attraverso l’uso di microonde.

1.1 Sintesi di particelle di rame supportate su carbon Super P

Particelle di rame metallico supportate su carbon Super P sono state sintetizzate attraverso la riduzione poliolo di un precursore del metallo assistita da microonde¹. La strategia di sintesi prevede la preparazione di una soluzione (25 ml) di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich; purezza >99%) 0.01 M in Etilen Glicole in un pallone di reazione a 3 colli. Alla soluzione vengono successivamente aggiunti 0.185 g di carbon Super P e la risultante sospensione lasciata sotto agitazione magnetica per 30 minuti. Una soluzione (25 ml) di $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) 0.02 M in Etilen Glicole, precedentemente preparata, viene addizionata alla sospensione di CuSO_4 e carbon Super P e la sospensione così ottenuta è lasciata in agitazione magnetica per 15 minuti. Il pallone di reazione viene quindi posizionato all’interno del forno a microonde e collegato ad un sistema di refrigerazione che permetta il reflusso del solvente una volta all’ebollizione (Fig. 1).

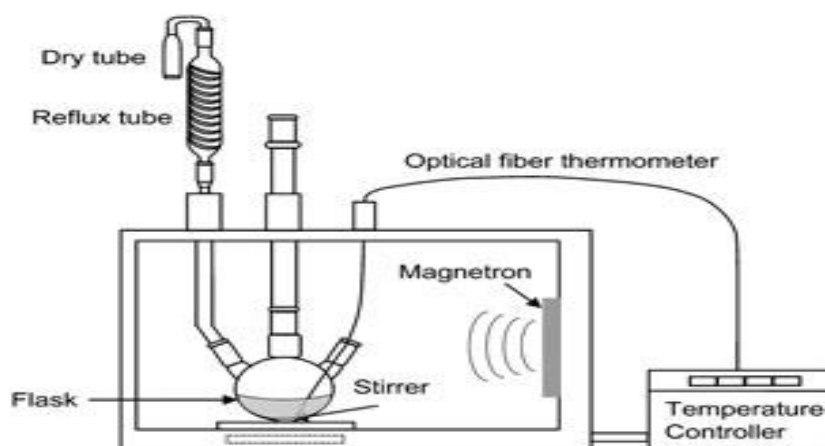


Fig. 1

L'irraggiamento con microonde è stato effettuato ad una potenza di 540 W per un tempo pari a 5 minuti. Il pallone è stato quindi lasciato freddare. Il prodotto di reazione costituito da una sospensione di rame metallico supportato su Super P (Cu : Super P / 8 : 92 in peso) è stato quindi centrifugato al fine di permettere il recupero del prodotto solido. A sua volta il corpo di fondo è stato lavato con acetone e nuovamente centrifugato per 3 volte. Una volta terminata la procedura di purificazione il prodotto Cu/Super P 8% p/p è stato essiccato per una notte sotto vuoto a 120°C.

1.2 Caratterizzazione morfologica/strutturale del prodotto di reazione Rame/Super P 8% p/p.

La caratterizzazione delle particelle di rame è stata effettuata attraverso SEM, EDX, XRD, XPS.

SEM-

Tre diversi livelli di ingrandimento sono stati utilizzati per la caratterizzazione morfologica del prodotto di reazione (2000x, 5000x, 10000x). Le 3 foto riportate in Fig. 2 sono relative agli elettroni secondari. Sulle stesse aree e con i medesimi ingrandimenti sono poi state scattate 3 micrografie degli elettroni retrodiffusi. Le macchie bianche presenti nelle foto di Fig. 3 evidenziano la presenza di particelle di rame all'interno della matrice di carbon Super P.

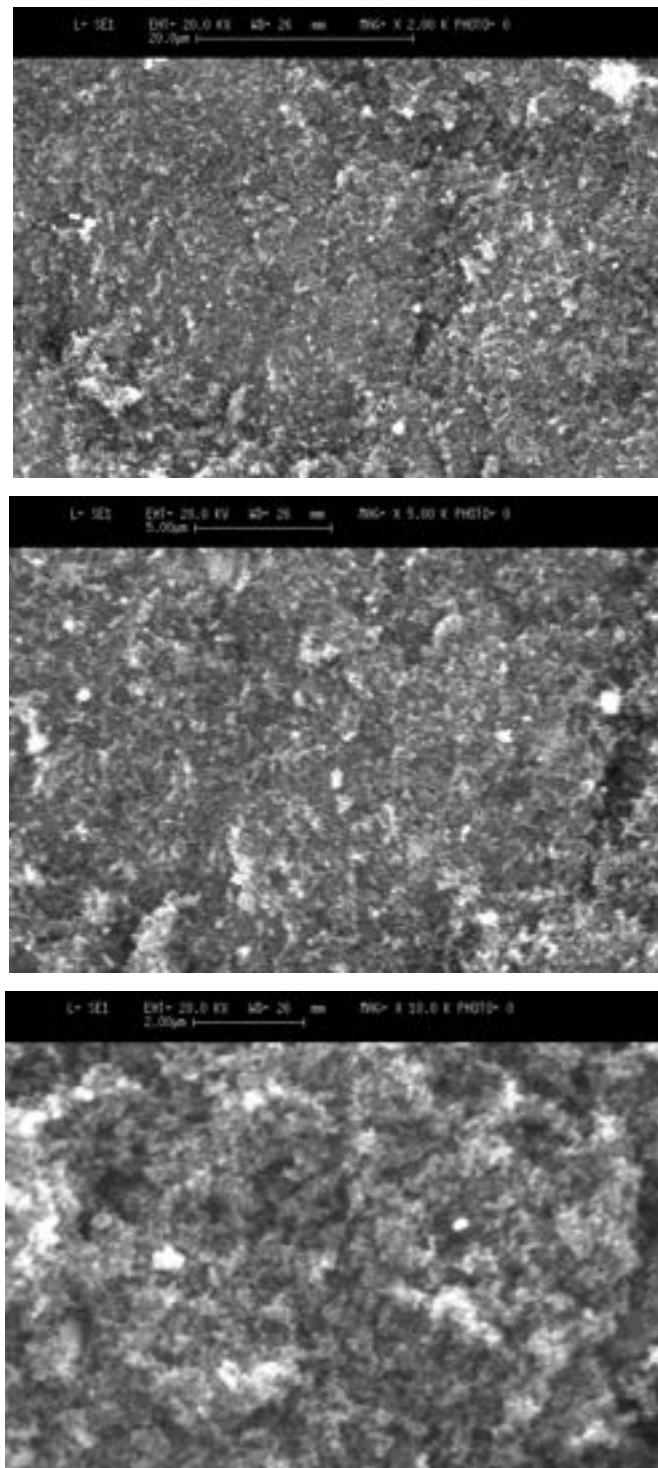


Fig. 2 Foto SEM - elettroni secondari; ingrandimenti x2k, x5k e x10k (dall'alto in basso).

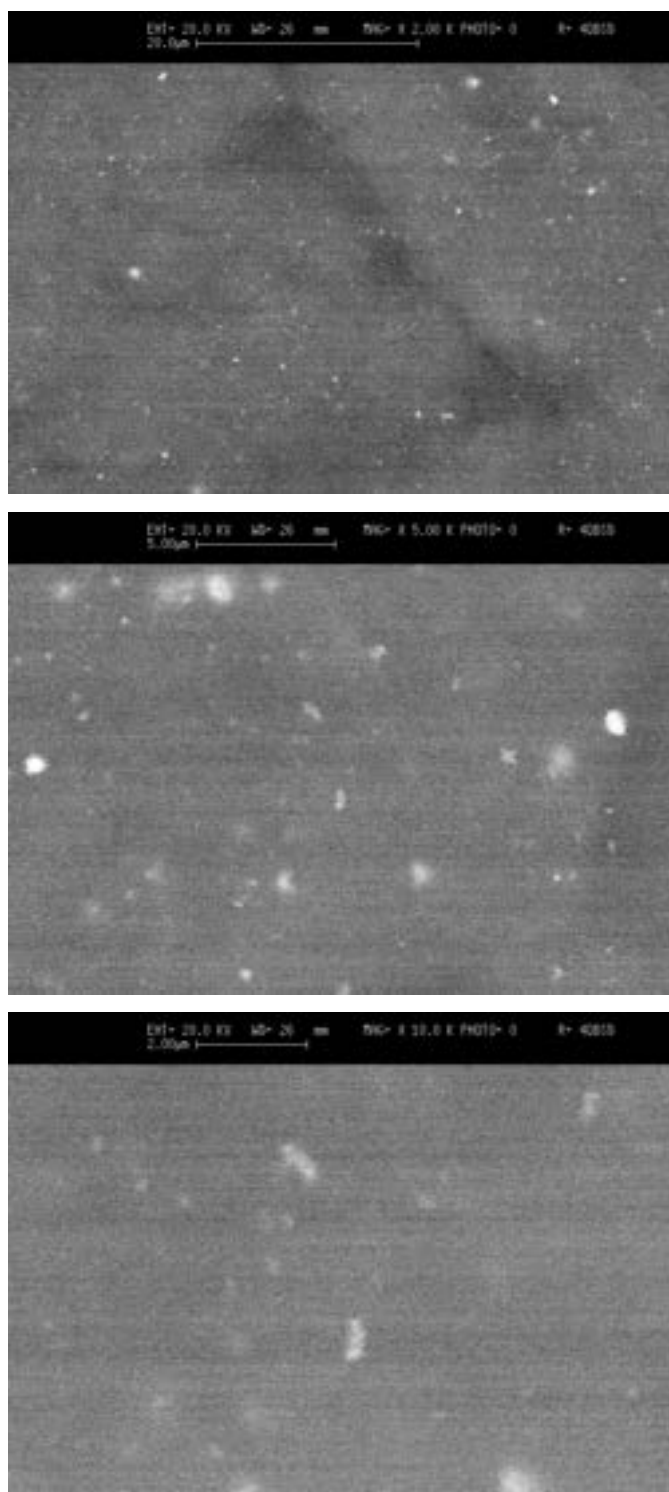


Fig. 3 SEM- elettroni retrodiffusi; ingrandimenti x2k, x5k e x10k (dall'alto in basso).

Le foto riportate in Fig. 3 dimostrano inoltre una buona dispersione delle particelle di rame sul supporto carbonioso.

EDX-

Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) è stata impiegata come tecnica strumentale per valutare e confermare la presenza di rame metallico sul prodotto di reazione. Nello spettro riportato in Fig. 4 appaiono evidenti i soli picchi di rame metallico relativi alla $K\alpha_2$ (8.030 KeV) ed alla $K\beta_{1,3}$ (8.900 KeV).

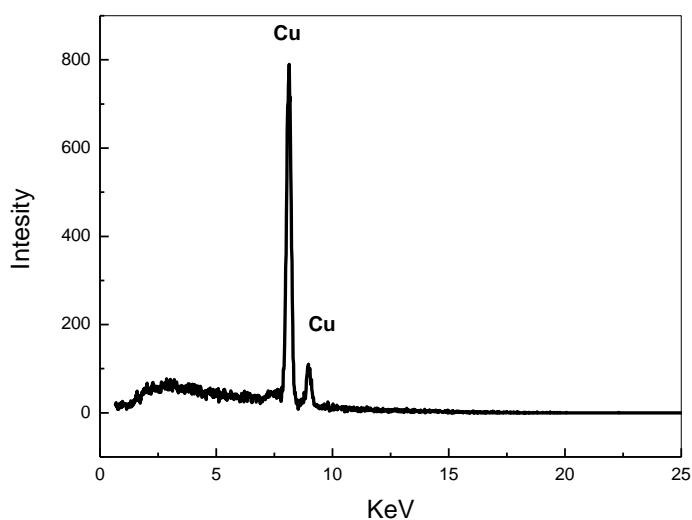


Fig. 4 Spettro EDX del campione Cu/Super P 8% p/p

XRD-

Nel diffrattogramma riportato in Fig. 5, registrato in un intervallo di 2 Theta compreso tra 20 e 55 gradi, sono chiaramente distinguibili 3 diversi picchi. Il picco centrato a 25 gradi è ascrivibile alla presenza del Super P (carbone amorfo). I restanti

due picchi corrispondono al picco (111) e (200) del rame metallico. Dal diffrattogramma non appare nessuna evidenza di impurezze. La grandezza dei cristalliti di rame è stata calcolata, ricorrendo alla formula di Scherrer, pari a 40 nm.

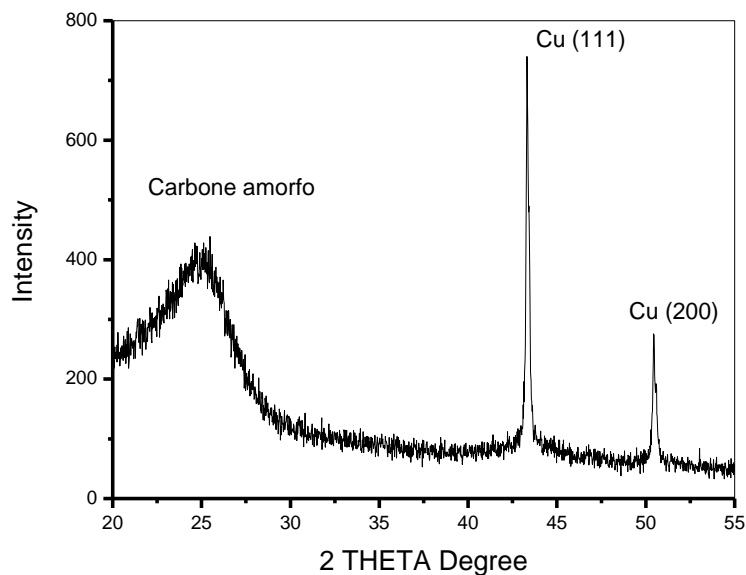


Fig. 5 Diffrattogramma del campione particelle-Cu/Super P 8% p/p registrato in un intervallo 2 Theta 20-55 gradi.

XPS-

Dall'analisi XPS (Fig. 6) una percentuale circa pari al 50 sembra essere attribuita alla presenza di ossido di rame (CuO). In effetti tale percentuale potrebbe essere sovradimensionata in quanto il rilevamento XPS interessa solo gli strati superficiali del campione. Non avendo riscontrato la presenza di impurezze dal diffrattogramma riportato in Fig. 5, concludiamo che l'ossidazione delle nanoparticelle di rame è stata possibile solo per quelle particelle, superficiali, che non erano protette dalla matrice carboniosa.

Sample	Cu (933.13eV)	CuO (934.43eV)
Cu/C	49.7 (%)	50.3 (%)

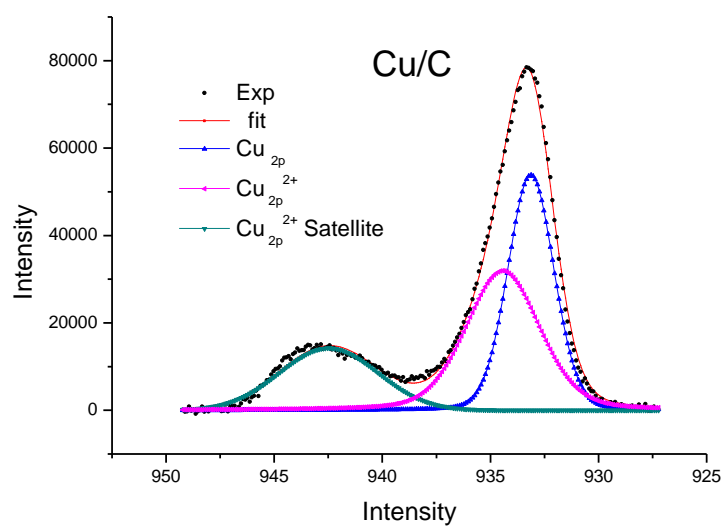


Fig. 6 Spettro XPS e valori percentuali di Cu e CuO.

1.3 Preparazione elettrodi

La composizione percentuale dei composti utilizzati per la preparazione degli elettrodi non drogati è la seguente:

- Grafite KS-15 Ossidata 77.5 %
- Carbon Super P 12.5 %
- PVdF (Aldrich) 10 %
- N-metil-2-pirrolidone 4 cc per grammo di materiale

La realizzazione degli elettrodi drogati con particelle di rame metallico ha visto l'impiego del prodotto di reazione Cu/Super P 8% p/p in sostituzione del Super P. Utilizzando questa percentuale di Cu/Super P la concentrazione finale di rame sull'elettrodo è pari al 1% in peso.

La procedura di fabbricazione degli elettrodi ha visto dapprima la miscelazione dell'agente conduttivo (Super P o Cu/Super P) con la grafite ed il PVdF in mortaio. Successivamente alla miscela così ottenuta è stato aggiunto del N-metil-2-pirrolidone così da ottenere una sospensione che lasciata poi omogeneizzare attraverso agitazione magnetica per 12 h. Successivamente si proceduto con la stratificazione su foglio di rame con tecnica Dottor Blade impostando un'altezza di 250 μm . Lo strato è stato lasciato asciugare ad una temperatura di 50°C per una notte. Elettrodi di $A = 0.636 \text{ cm}^{-2}$ sono infine tagliati, pesati ed essiccati sotto vuoto a $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ per 12h prima di essere portati in glove-box dove le celle elettrochimiche sono state assemblate.

1.4 Assemblaggio e caratterizzazione elettrochimica delle celle

Le misure elettrochimiche sono state effettuate utilizzando celle a T da laboratorio (Fig. 7) in configurazione a 3 elettrodi. Il corpo della cella è costituito da un raccordo in polipropilene con diametro interno di 9mm. I collettori sono di acciaio inox da 9 mm.

Tutti gli elettrodi utilizzati hanno diametro di 9mm; come controelettrodo ed elettrodo di riferimento sono stati usati dischetti da 9mm di Litio separati mediante Cellgard 2400 (isopropilene isotattico). L'elettrolita utilizzato è stato 1M di LiPF_6 in EC:DMC:DEC 1:1:1 (Merck, Battery Grade). Tutti i test elettrochimici sono stati effettuati mediante ciclazioni galvanostaticamente tra i potenziali di 10 mV e 1500 mV. Il comportamento elettrochimico degli elettrodi è stato valutato in un range di temperatura compreso tra 20 °C ed -30 °C.

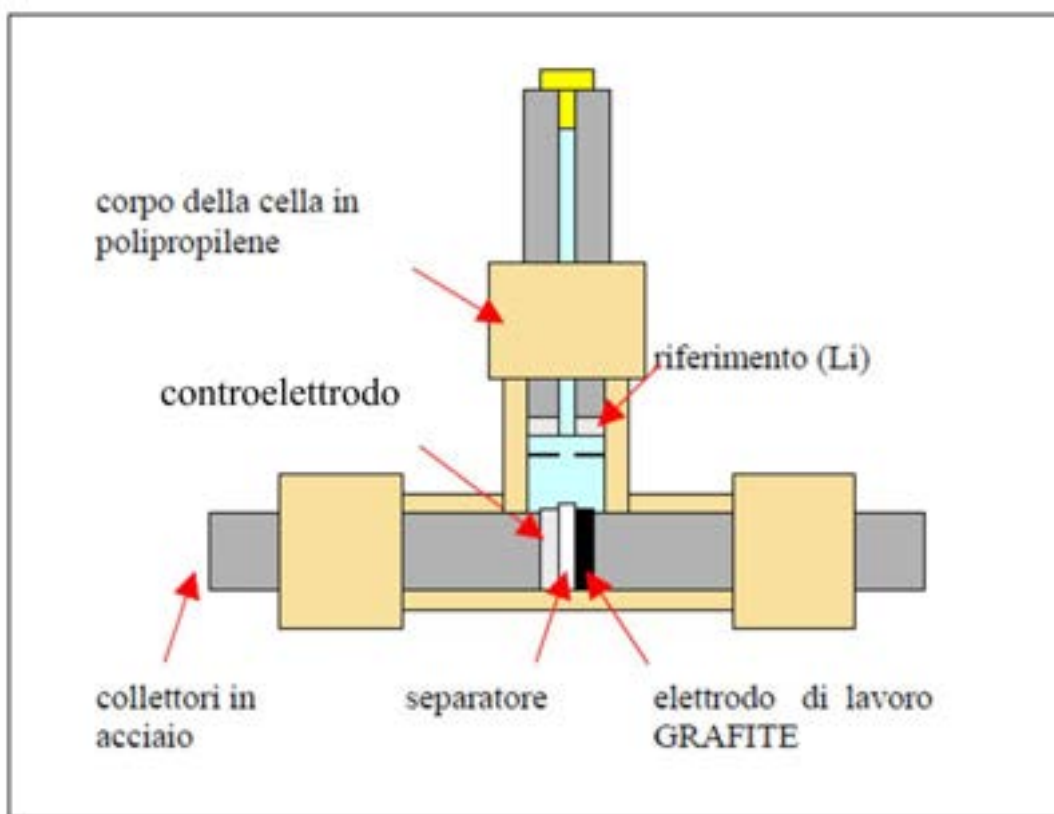
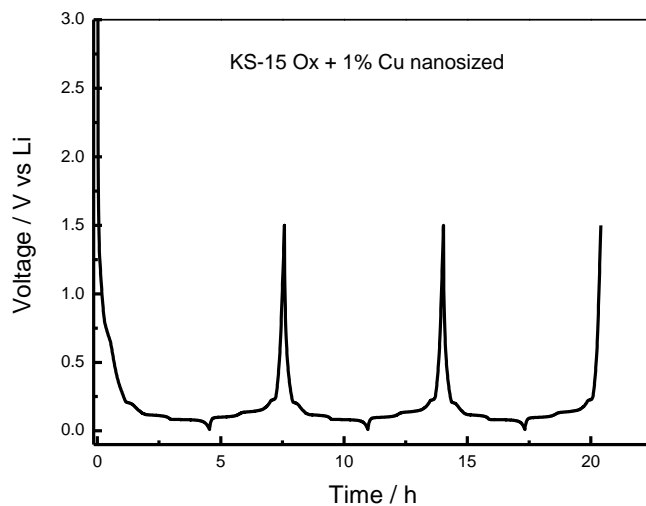


Fig. 7. Cella da laboratorio a tre elettrodi.

Formazione del Solid Electrolyte Interphase (SEI)-

Prima di procedere con la valutazione delle performance elettrochimiche a bassa temperatura, un discorso a parte merita il processo di formazione del SEI. Gli elettrodi sono stati ciclati nell'intervallo di potenziale 0.01-1.5 V per 3 volte a C/3. La capacità irreversibile al primo ciclo è stata trovata del 40% circa per gli elettrodi di sola KS-15 ossidata mentre di circa il 50% per elettrodi di KS-15 ossidata e Cu nanometrico. I profili galvanostatici dei cicli a C/3 sono mostrati in Fig. 8.



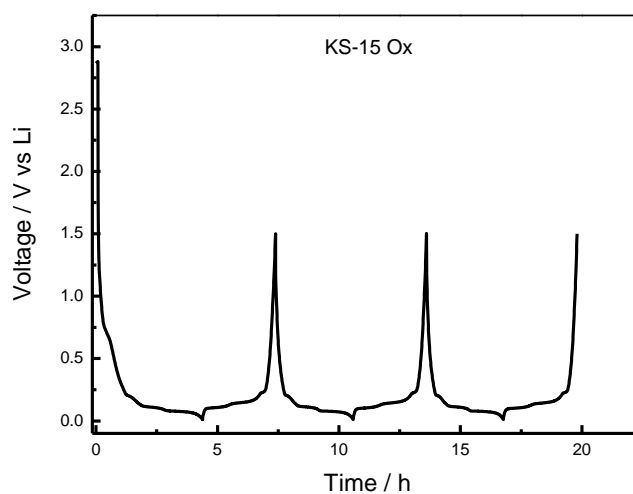


Fig. 8 Profili galvanostatici a C/3

La maggiore capacità irreversibile riscontrata negli elettrodi contenenti rame nanometrico è in linea con quanto riportato in letteratura ed è probabilmente dovuta ad una diversa composizione e costituzione del SEI².

Valutazione delle performance elettrochimiche a bassa temperatura-

Le performance elettrochimiche degli anodi di grafite sono state quindi valutate nell'intervallo di temperatura $-30 \leq T \leq 20$ °C. Dopo la formazione del SEI gli elettrodi sono stati sottoposti a 5 cicli galvanostatici (C/5) partendo dalla temperatura di 20 °C. La temperatura è poi stata abbassata di 10 °C e le celle lasciate condizionare alla nuova temperatura per almeno 3h. Questa procedura è stata ripetuta più volte sino al raggiungimento della più bassa temperatura di -30 °C. I profili galvanostatici di intercalazione degli elettrodi sono riportati in Fig. 9 e Fig. 10.

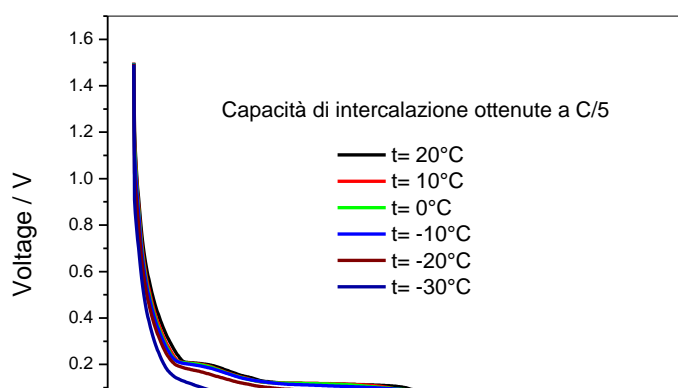


Fig. 9 Profili galvanostatici (C/5) relativi al processo di intercalazione dell'elettrodo di grafite KS-15 ossidata drogato con particelle di Cu.

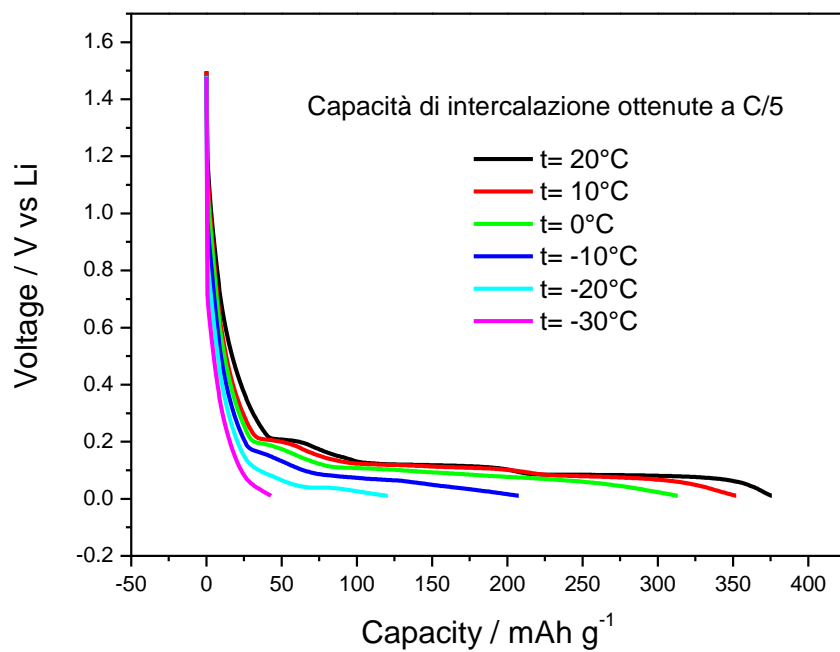


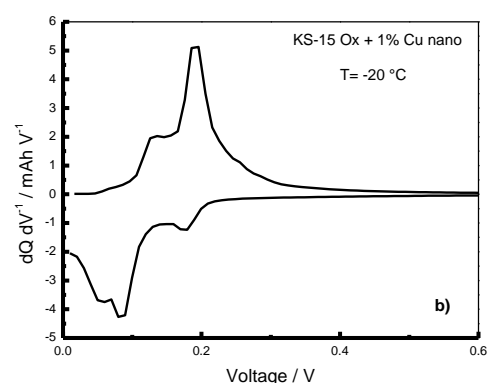
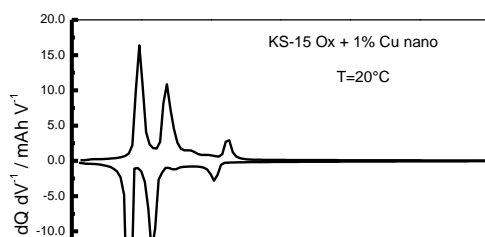
Fig. 10 Profili galvanostatici (C/5) relativi al processo di intercalazione dell'elettrodo di KS-15 ossidata non drogato.

Dalle capacità mostrate in Tab. 1 si può notare che l'elettrodo non addizionato di nanoparticelle di rame sia soggetto ad una brusca perdita di capacità quando la temperatura è portata sotto 0 °C. Contrariamente l'elettrodo addizionato di particelle di Cu metallico ha ritenuto una capacità reversibile di 180 mAh g⁻¹ a -30 °C, corrispondente a circa il 48% della sua capacità specifica a 20 °C.

Temperatura (°C)	Capacità di intercalazione (mAh g ⁻¹)	Capacità di intercalazione (mAh g ⁻¹)
	Composizione elettrodo KS-15Ox : Cu/CSP : PvdF 77.5 : 12.5 : 10	Composizione elettrodo KS-15Ox : CSP : PvdF 77.5 : 12.5 : 10
20°C	372	369
10° C	370	335
0° C	368	321
-10° C	360	215
-20° C	302	125
-30° C	180	43

Tab. 1 Confronto tra le capacità di intercalazione degli elettrodi addizionati di nanoparticelle di rame e non addizionati.

L'analisi differenziale dei profili galvanostatici è una metodologia che permette di osservare nel dettaglio i processi che avvengono all'interno dell'elettrodo e che dà una stima della polarizzazione dell'elettrodo stesso. Confrontando le curve dQ/dV delle due diverse tipologie di elettrodi si



nota una maggiore polarizzazione dell'elettrodo non contenente nanoparticelle di rame, in special modo quando la temperatura è stata portata sotto i 0 °C.

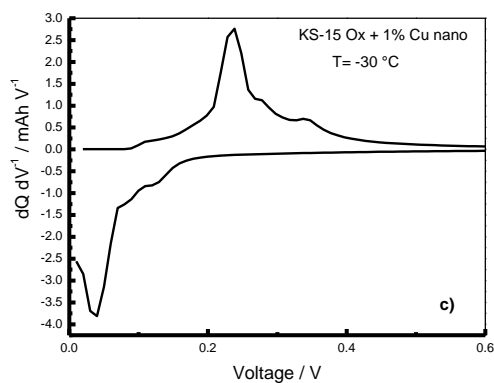


Fig. 11 Analisi differenziale: elettrodo KS-15 ossidata + 1% particelle rame [a)=20°C, b)= -20°C, c)= -30°C].

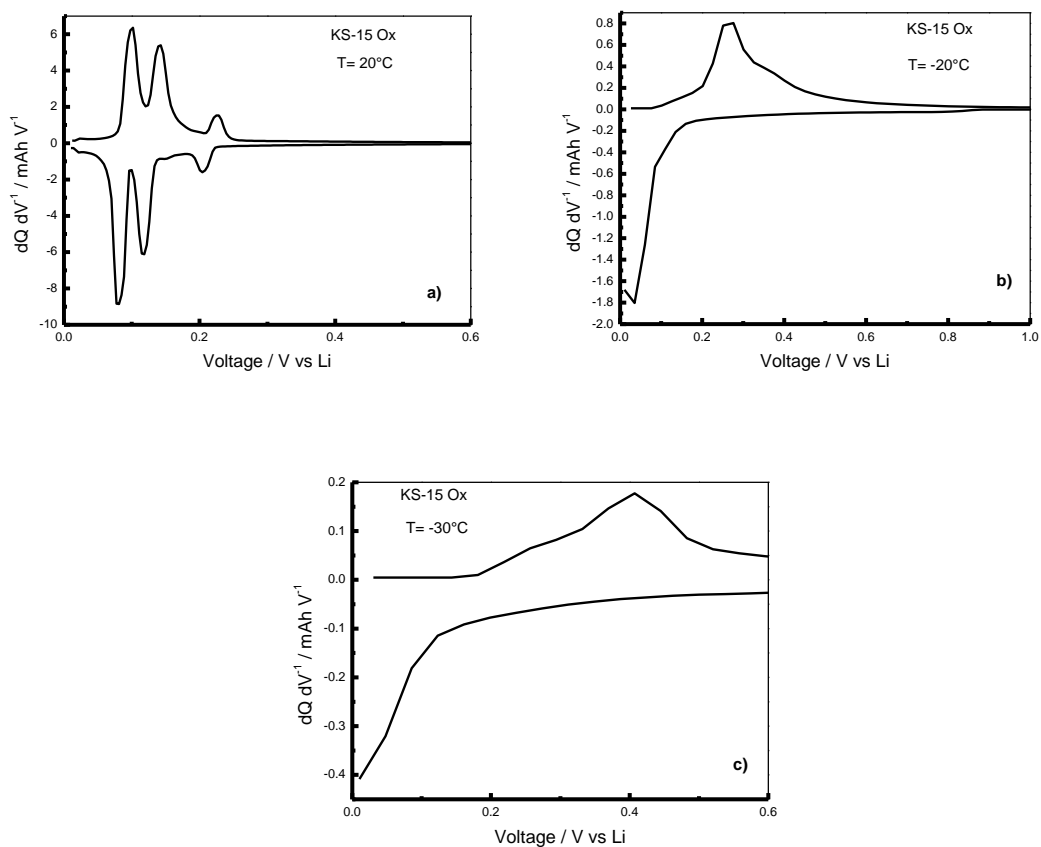


Fig. 12 Analisi differenziale elettrodo KS-15 ossidata [a)=20°C, b)= -20°C, c)= -30°C].

I picchi che contraddistinguono gli stages di intercalazione della grafite, ben visibili a 20 °C, divengono meno definiti quando la temperatura viene abbassata. In Fig. 12c nessun picco è visibile nella scansione anodica. Al contrario come visibile dalle Fig. 11 a), b) e c) la presenza del metallo fornisce una maggiore definizione dei picchi, sia anodici che catodici, a tutte le temperature.

La stabilità degli elettrodi drogati è stata valutata a bassa temperatura (-30 °C) attraverso ciclazioni galvanostatiche in continuo a C/5 (Fig. 13). La capacità dell'elettrodo subisce un aumento durante i primi 20 cicli. I successivi 80 cicli si attestano ad un valore di capacità di circa 175 mAh g⁻¹ con un'efficienza coulombica del 99.8 %.

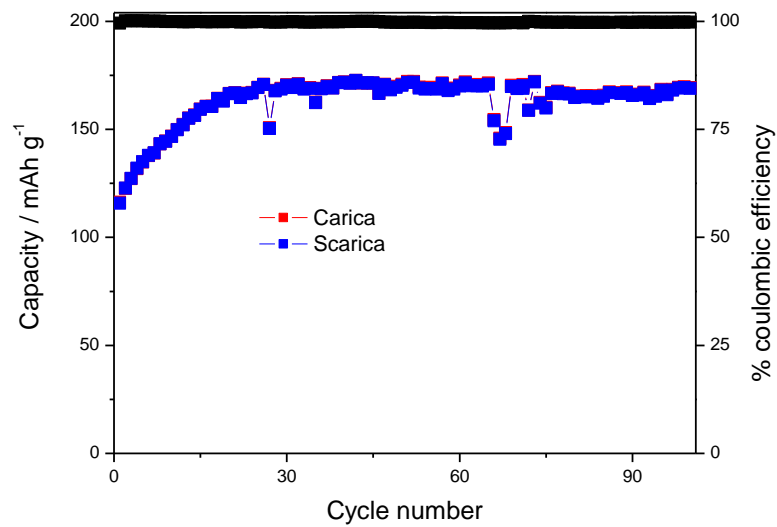


Fig. 13 Stabilità a -30 °C dell'elettrodo di KS-15 + 1% Cu. Efficienza coulombica dell'elettrodo: **99.8 %.**

Test di resistenza e conducibilità elettrica in DC e AC^{3,4,5,6}

Al fine di individuare la causa responsabile del miglioramento delle performance elettrochimiche degli elettrodi drogati con particelle di Cu⁰ sono state investigate le proprietà elettriche, resistività e conducibilità, dei campioni in esame.

La determinazione della resistività di bulk in DC è stata effettuata con misurazioni a quattro punte dal gruppo della prof. M. Mastragostino dell'Università di Bologna.

Due sospensioni di composizione:

- 1) grafite KS-15Ox : Cu/Carbon Super P : PvdF (77.5 : 12.5 : 10 → contenuto di Cu finale 1% p/p)
- 2) grafite KS-15Ox : Carbon Super P : PvdF (77.5 : 12.5 : 10)

in NMP sono state stratificate su un supporto non conduttivo (Mylar) con tecnica dottor Blade dopo essere state opportunamente omogeneizzate attraverso agitazione magnetica. Gli strati sono stati lasciati asciugare e successivamente ne è stato misurato lo spessore (65 μm). I risultati degli esperimenti effettuati a temperatura ambiente sono riportati in Tab. 2.

	$R=K(V/i); \Omega$	$\rho=Rt; \Omega \text{ cm}$
KS15ox+1%Cu	18.97	0.1233
KS15ox	33.23	0.2160

Tab. 2 Valori dei test resistenza elettrica in DC

Dai valori ottenuti risulta evidente che la presenza di particelle di rame, in quantità pari al 1% in peso sull'elettrodo finale, diminuisce la resistenza elettrica di bulk. Il rapporto di $R_{\text{KS15ox}}/R_{\text{KS15ox+1\%Cu}}$ è pari a 1.75.

Per la determinazione della conducibilità elettrica (σ) in AC sono stati registrati, seguendo una procedura standard ^{7,8}, spettri di impedenza con frequenze comprese tra 200 kHz e 1 Hz ed una oscillazione di 500 mV.

Il dispositivo utilizzato per questi esperimenti è composto da un cilindro di vetro di quarzo (\varnothing interno 11 mm), nel quale è adagiato dentro il campione in polvere, e da una coppia di pistoni in ottone, gli elettrodi, che comprimono il campione (Fig.14).

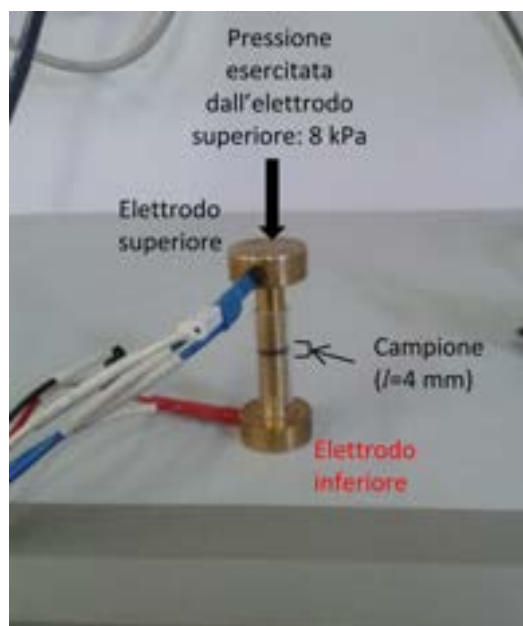


Fig. 14

I campioni (C1 e C2) oggetto dello studio sono stati due miscele di polveri aventi le percentuali seguenti:

- KS150x : Carbon Super P (87.5 : 12.5) → campione C1
- KS150x : Cu/Carbon Super P (87.5 : 12.5) → campione C2

Entrambi i campioni sono stati miscelati per una notte, senza l'uso di solventi, attraverso agitazione magnetica. Per la preparazione del campione si sono prelevati 0.1 g di polvere a loro volta adagiati all'interno del dispositivo. La pressione esercitata sulla polvere è stata la sola pressione sviluppata dal peso dell'elettrodo superiore (8 kPa). La conducibilità σ , espressa in Sm^{-1} , è stata calcolata dai valori di resistenza (R in Ohm) ottenuti sperimentalmente, attraverso la formula:

$$\sigma [\text{Sm}^{-1}] = \frac{l}{RA}$$

dove l rappresenta la distanza tra i due elettrodi, determinata sperimentalmente attraverso l'utilizzo di un calibro, espressa in m e A è l'area del pistone in m^2 .

I valori di conducibilità dei due campioni sono stati successivamente riportati in grafico in funzione della temperatura espressa in $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 15).

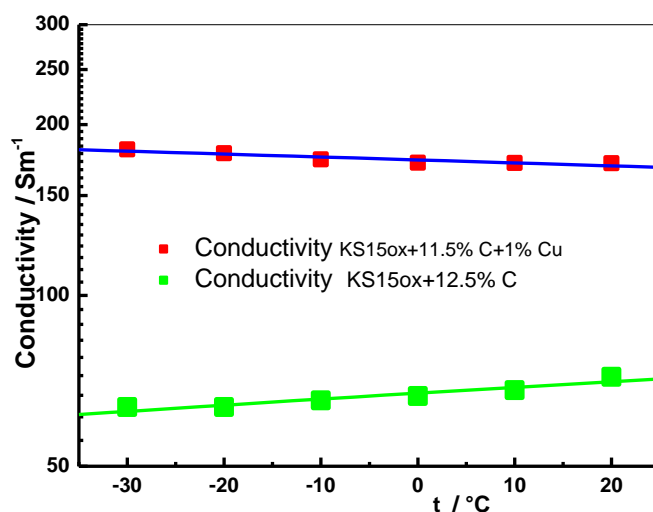


Fig. 15 Plot della resistività del campione KS-15 ossidata + 1% Cu nanometrico in funzione della temperatura

Dai valori riportati in Fig. 15 risulta evidente l'aumento di conducibilità elettrica associata alla presenza delle particelle di rame nel campione. Se inoltre si fa il rapporto dei valori di resistenza a 20 $^{\circ}\text{C}$ associati ai due campioni si trova che R

$R_{KS15ox}/R_{KS15ox+1\%Cu} = 1.78$, valore molto vicino a quello riscontrato con le misure a 4 punte ($R_{KS15ox}/R_{KS15ox+1\%Cu} = 1.75$). Inoltre considerando l'andamento della conducibilità del campione non modificato (C1) si vede che questa cresce linearmente al crescere della temperatura. L'andamento appena descritto suggerisce un comportamento da semi-conduttore del campione in esame, caratterizzato da valori positivi del coefficiente di temperatura. Prendendo invece in esame il campione C2, addizionato di particelle di rame, i valori di conducibilità decrescono all'aumentare della temperatura descrivendo una retta con coefficiente negativo. La presenza dunque di particelle di rame, anche se in bassa percentuale, conferisce un comportamento metallico al campione in esame.

1.5 Conclusioni

L'impiego di particelle di rame supportate su carbon super P nella formulazione degli elettrodi ha migliorato notevolmente il comportamento elettrochimico a bassa temperatura degli anodi di grafite KS-15 ossidata. Dai risultati degli esperimenti di conducibilità in DC è stato possibile concludere che la presenza del metallo sugli elettrodi conferisce una ridotta resistenza elettrica. Inoltre gli studi di conducibilità effettuati in AC hanno messo in evidenza due differenti comportamenti delle conducibilità in funzione della temperatura dei due campioni in esame. Nello specifico il campione drogato con particelle di rame metallico ha mostrato un aumento della conducibilità al decrescere della temperatura, comportamento questo classico dei conduttori. Contrariamente per il campione non drogato è stato riscontrato un comportamento da semi-conduttore dove la diminuzione di temperatura è associata ad una diminuzione della conducibilità.

2. Ottimizzazione del processo di realizzazione di anodi a base di grafite per batterie a Litio-ione

Uno dei principali problemi associati al processo di fabbricazione degli elettrodi è rappresentato dalla necessità di raggiungere dei “loading” elevati di materiale attivo sull’elettrodo al fine di ottenere più elevati valori di capacità per unità di area. Tale obiettivo è raggiungibile attraverso l’utilizzo di basse percentuali di agenti conduttivi (Super P, KJB, etc.) insieme all’impiego di miscele di diverse grafiti, con granulometria differente, al fine di garantire un buon contatto interparticellare ed una buona conducibilità elettrica. L’utilizzo inoltre di una bassa percentuale di agente conduttivo offre inoltre il vantaggio di ridurre la capacità irreversibile al 1° ciclo. Con questo obiettivo è stata sviluppata una procedura di realizzazione di anodi di grafite che facesse uso di una miscela di due grafiti, Timcal KS-4 e Timcal SLP-30, con granulometria di 4 e 30 μm rispettivamente. Gli anodi ottenuti senza l’utilizzo di alcun agente conduttivo hanno visto l’aumento della percentuale di materiale attivo al 92%.

2.1 Preparazione degli elettrodi

I “layers” anodici sono stati ottenuti partendo una miscela di due grafiti a diversa granulometria, Timcal SLP-30 e Timcal KS-4, entrambe attive nel processo di intercalazione del litio. Le caratteristiche delle due grafiti sono riportate nei seguenti datasheet:

Bulk Density	<u>0.320</u> g/cc	Scott
--------------	-------------------	-------

Density	2.26 g/cc	Xylene
Particle Size	8.00 μm	10%; Laser Malvern
	16.0 μm	50%; Laser Malvern
	32.0 μm	90%; Laser Malvern
Specific Surface Area	$\leq 7.50 \text{ m}^2/\text{g}$	BET
Ash	0.0600 %	Typical
	$\leq 0.100 \%$	Guaranteed
Processing Properties		Comments
Moisture Content	0.150 %	Typical
	$\leq 0.500 \%$	Guaranteed
Descriptive Properties		
Aspect		Fine black powder
Crystallinity, Lc, nm		>200
Interlayer Distance, nm		.3354-.3356

Tab. 3 Caratteristiche grafite SLP-30 (Timcal). Specifiche da fornitore

Tab. 4 Caratteristiche grafite KS-4 (Timcal). Specifiche da fornitore

Bulk Density	0.0700 g/cc	Scott
Density	2.255 g/cc	Xylene
Particle Size	1.20 μm	10%; Laser Malvern
	2.40 μm	50%; Laser Malvern
	4.70 μm	90%; Laser Malvern
Specific Surface Area	26.0 m^2/g	BET
Ash	0.0700 %	Typical
	$\leq 0.200 \%$	Guaranteed
Processing Properties		Comments
Moisture Content	0.100 %	Typical
	$\leq 0.500 \%$	Guaranteed
Descriptive Properties		
Aspect	Fine black powder	
Crystallinity, Lc, nm	60	
Crystallite Height, nm minimum	50	
Interlayer Distance, nm	.3354-.3360	

Le due grafite sono state aggiunte ad una soluzione di PVdF in N-metil-2-pirrolidone (PVdF : NMP 5 : 95) ottenendo una sospensione che è stata omogeneizzata per 4 minuti

a 4000 rpm utilizzando un omogeneizzatore IKA Ultra Turrax. Le percentuali in peso dei componenti la miscela sono riportate in Tab. 5.

Grafite SLP-30	79.5%
Grafite KS4	12.5%
PVdF	8%
N-metil-2-pirrolidone	1.65 g per grammo di materiale

Tab. 5. Componenti della miscela.

Seguendo la medesima procedura è stata preparata una seconda sospensione che ha visto la sostituzione della grafite KS-4 con grafite KS-4 ossidata. L'ossidazione della grafite è stata effettuata in forno a 700 °C per 20 minuti in aria.

Grafite SLP-30	79.5%
Grafite KS4-ossidata	12.5%
PVdF	8%
N-metil-2-pirrolidone	1.65 g per grammo di materiale

Tab. 6. Composizione della miscela ossidata.

Le sospensioni sono poi state stratificate su fogli di rame per mezzo della tecnica Dottor Blade ad un'altezza di 100 µm. I "layers" così ottenuti sono stati seccati a 50 °C per 2h. Seguendo esattamente la stessa procedura sono stati preparati ulteriori 3 layers effettuando il deposito rispettivamente a 150, 200 e 250 µm. Elettrodi da 9mm di diametro ($A= 0.636 \text{ cm}^2$) sono stati quindi tagliati, pesati ed essiccati sotto vuoto a 120 °C per 12h.

2.2 Assemblaggio celle e caratterizzazione elettrochimica

Gli elettrodi oggetto di studio sono stati assemblati in celle a T da laboratorio in configurazione a 3 elettrodi. Due dischetti di Li metallico ($A= 0.636 \text{ cm}^2$) sono stati utilizzati come riferimento e contro elettrodo. Una soluzione di LiPF_6 1M in EC:DMC:DEC 1:1:1 è stata utilizzata come elettrolita. Celgard 2400 è stato impiegato come separatore.

Prove preliminari sono state effettuate con l'obiettivo di determinare la migliore tra le due formulazioni riportate in Tab. 5 e Tab. 6. Elettrodi contenenti KS-4 e KS-4 ossidata sono stati quindi sottoposti a ciclaggi galvanostatici a C/5.

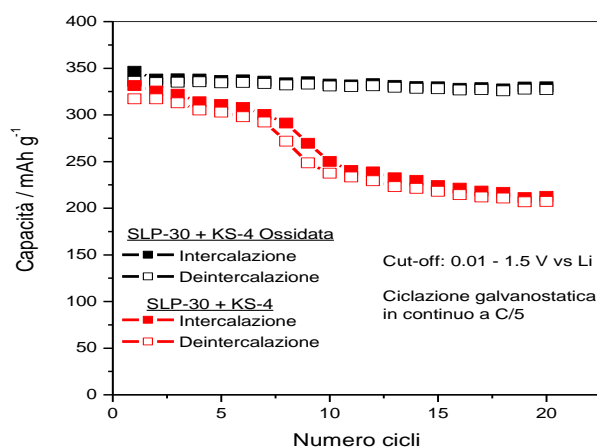
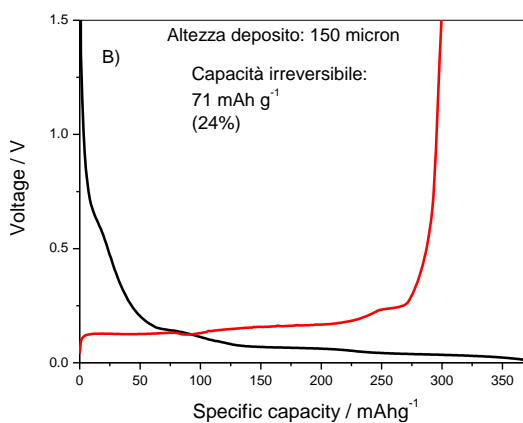
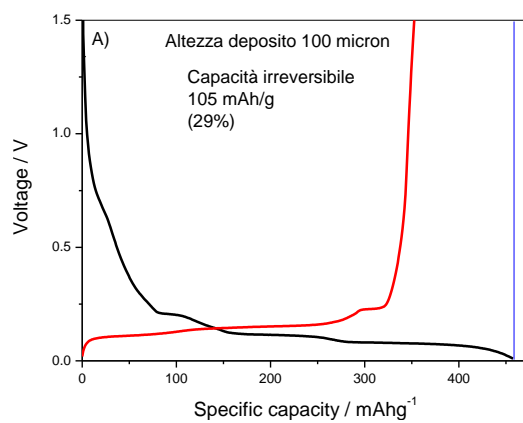


Fig. 16 Differenti stabilità su 20 cicli galvanostatici effettuati a C/5 tra elettrodi SLP-30/KS-4 (in rosso) ed elettrodi SLP-30/KS-4 Ossidata (in nero).

L'utilizzo della grafite Timcal KS-4 ossidata in associazione con grafite Timcal SLP-30 ha determinato un aumento della capacità e della stabilità degli elettrodi e di conseguenza questa tipologia di elettrodi è stata selezionata per gli esperimenti successivi.

Formazione del Solid Electrolyte Interphase (SEI)-

Il primo confronto tra gli elettrodi provenienti dai 4 layers a crescente altezza di deposito (100, 150, 200, 250 μm), riguarda la valutazione della capacità irreversibile al primo ciclo. Effettuando 3 cicli galvanostatici completi a C/3 tra 10 mV e 1500 mV è stato trovato il valore di capacità irreversibile relativo a ciascun elettrodo. In Fig. 17 vengono riportati i profili galvanostatici del primo ciclo.



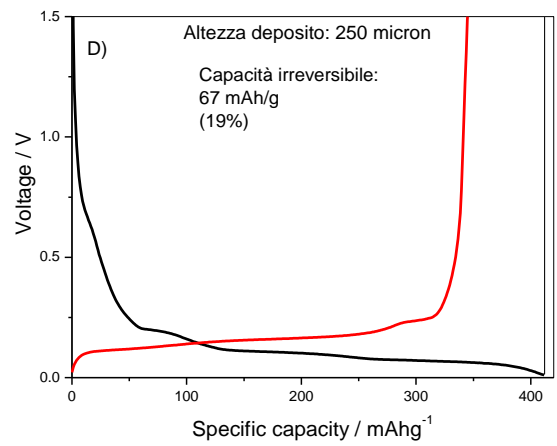
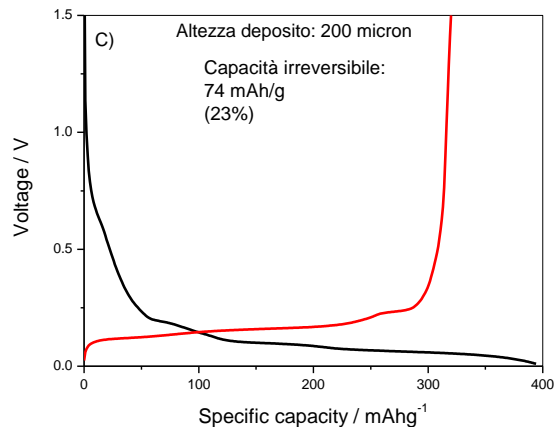


Fig. 17 Profilo del 1° ciclo galvanostatico per i vari elettrodi testati: **A)** altezza deposito 100 micron; **B)** altezza deposito 150 micron; **C)** altezza deposito 200 micron; **D)** altezza deposito 250 micron.

I valori numerici di capacità irreversibile, espressi in mAh g^{-1} , sono riportati in Tab. 7.

	Altezza deposito	Capacità irreversibile / mAhg^{-1}
--	-------------------------	---

Cella n.° 1	100	105 (29%)
Cella n.° 2	150	71 (24%)
Cella n.° 3	200	74 (23%)
Cella n.° 4	250	67 (19%)

Tab. 7 Valutazione della capacità irreversibile per i vari elettrodi testati: A) altezza deposito 100 micron; B) altezza deposito 150 micron; C) altezza deposito 200 micron; D) altezza deposito 250. micron

I valori di capacità irreversibile associati ai differenti elettrodi, espressi in mAh cm⁻² o come valore percentuale, sono stati poi riportati in grafico in funzione delle altezze dei depositi dei “layers” anodici.

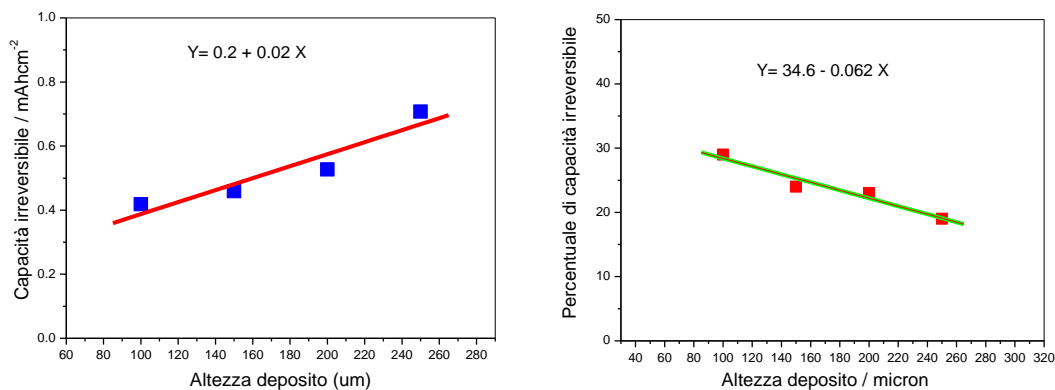


Fig. 18 Relazione tra altezza dei depositi e capacità irreversibile

Il valore percentuale della capacità irreversibile si è visto decrescere all’aumentare dell’altezza del deposito. Inoltre i fit lineari riportati nei due grafici di Fig. 18 mostrano

una diretta proporzionalità tra i due parametri presi in esame e permettono di predire i valori di capacità irreversibile.

Capacità reversibile vs. altezza deposito

Il valore di capacità ottenibile da un elettrodo è correlato al loading di materiale attivo presente sull'elettrodo stesso e quindi allo spessore al quale il deposito di materiale viene effettuato sul collettore di rame. Lo studio presentato in questa sezione ha lo scopo di correlare i valori di capacità reversibile con gli spessori a cui i “layers” anodici vengono prodotti. A questo proposito gli elettrodi tagliati dai layer stratificati a 100, 150, 200 e 250 micron sono stati sottoposti a cicli galvanostatici a C/5 al fine di valutare le capacità reversibili sperimentali. I valori medi di capacità ottenuti sono stati poi riportati in grafico in funzione delle altezze dei depositi alle quali gli elettrodi sono stati preparati (Fig. 23).

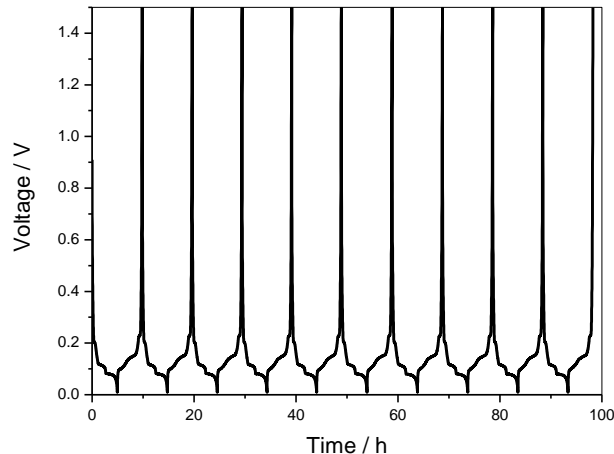


Fig. 19 Profili galvanostatici registrati a C/5; elettrodo 100 µm.

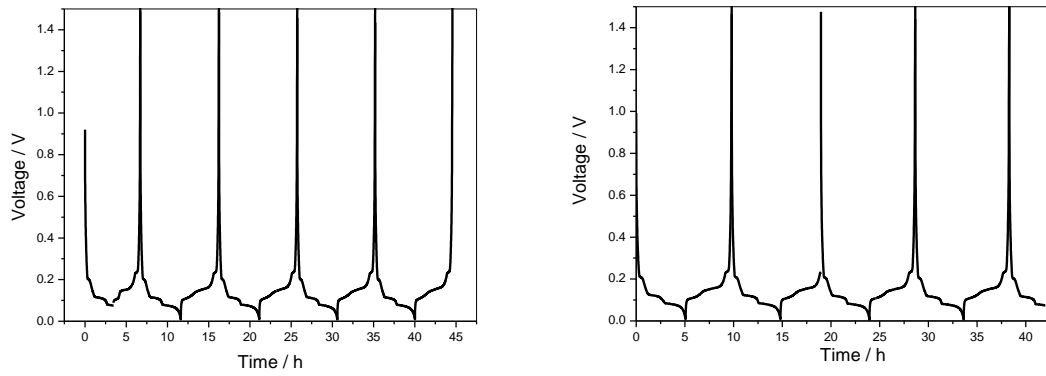


Fig. 20 Profili galvanostatici registrati a C/5; elettrodo 150 μm .

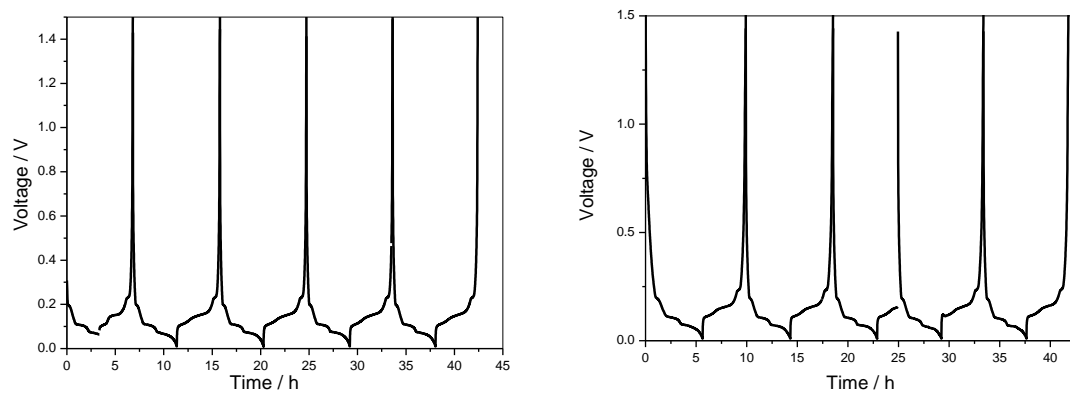


Fig. 21 Profili galvanostatici registrati a C/5; elettrodo 200 μm .

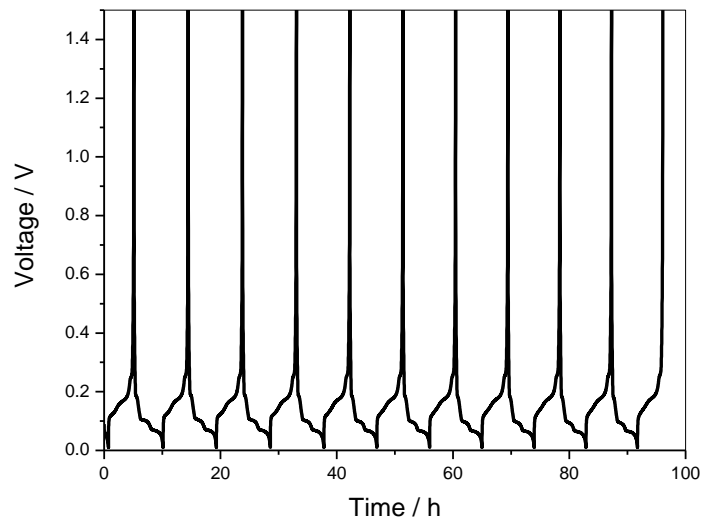


Fig. 22 Profili galvanostatici registrati a C/5; elettrodo 250 μm .

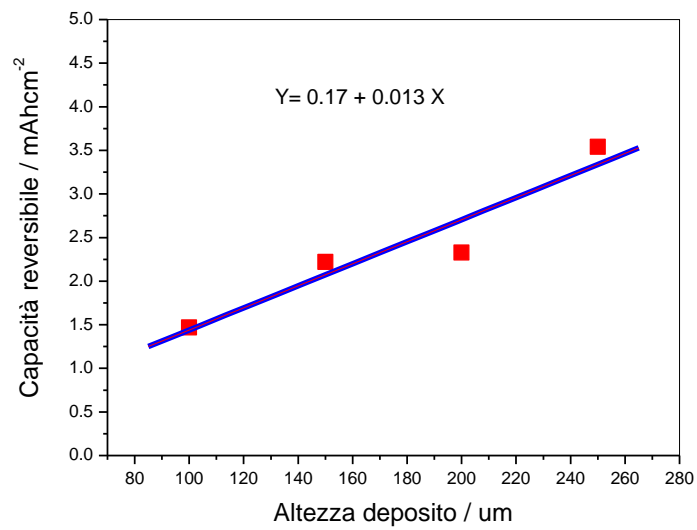


Fig. 23 Capacità reversibile vs. altezza deposito

L'equazione riportata nel grafico di Fig. 23 permette, noto il "target" di capacità necessario al bilanciamento della cella, di selezionare l'altezza alla quale il deposito di materiale deve essere effettuato sul collettore di corrente di rame.

2.3 Conclusioni

Il set di esperimenti riportato in queste pagine è stato effettuato per standardizzare la procedura di realizzazione di layer anodici a base di grafite con determinati target di capacità. I test effettuati hanno permesso di individuare alcune relazioni tra i valori di capacità reversibile ed irreversibile al primo ciclo e le altezze alle quali il deposito di materiale anodico viene effettuato sul collettore di rame. Queste relazioni sono indispensabili nella progettazione e realizzazione di celle bilanciate.

3. Effetto della pressione su capacità e stabilità di anodi di grafite.

Obiettivo dello studio riportato nella 3^a Sezione è stato quello di realizzare anodi di grafite con un target di capacità reversibile compreso tra 1 ed 1.5 mAh cm⁻². Rispetto alla formulazione riportata nella 2^a Sezione le percentuali di "binder" (PVdF) e grafite KS-4 ossidata sono state entrambe diminuite al 5%. Questo ha permesso rispettivamente di aumentare la percentuale di materiale attivo (95% vs. 92%) e diminuire la capacità irreversibile al primo ciclo. Le relazioni trovate nella 2^a Sezione sono risultate comunque valide. La diminuzione infatti della percentuale di KS-4 ossidata dal 12.5% al 7.5% in peso, con conseguente aumento della percentuale di SLP-30, non ha prodotto significative differenze sulla formulazione finale dell'elettrodo grazie alla similarità delle densità delle due grafite utilizzate, rispettivamente 2.25 e 2.26

g cm⁻³. Anche la minore quantità di “binder” utilizzata (5% vs. 8% in peso) nella produzione dei “layers” anodici non ha prodotto differenze. L’azione della percentuale di “binder” è stata del 3% in peso.

3.1 Preparazione degli elettrodi

. Le percentuali, in peso, delle grafite e del binder, nonché la quantità di solvente (N-metil-2-pirrolidone) utilizzate per la realizzazione dei layer anodici sono riportate in Tab. 8.

Grafite SLP-30	90%
Grafite KS4 Ossidata	5%
PVdF	5%
N-metil-2-pirrolidone	1.65 g per grammo di materiale

Tab. 8

Nonostante la minore quantità di binder utilizzata, i layers ottenuti hanno mostrato un’ottima adesione al collettore di corrente. Gli elettrodi sono stati preparati a partire da una sospensione delle due grafite in una soluzione di PVdF in N-metil-2-pirrolidone (PVdF : NMP 5 : 95). La risultante sospensione è stata omogeneizzata per 4 minuti a 4000 rpm utilizzando un omogeneizzatore IKA Ultra Turrax. Ricorrendo all’equazione sotto riportata (cfr. 2^a Sezione, Fig. 23) è stata determinata l’altezza (X in μm) alla quale effettuare il deposito sul collettore di rame per mezzo della tecnica Dottor Blade.

$$Y = 0.17 + 0.013X$$

Essendo Y il target di capacità reversibile (1.5 mAh cm^{-2}), X sarà uguale a $100 \mu\text{m}$. La stratificazione, avvenuta ad una velocità di 25 mm s^{-1} , è stata effettuata per mezzo di uno stratificatore automatico (Erichsen) mostrato in Fig. 24.

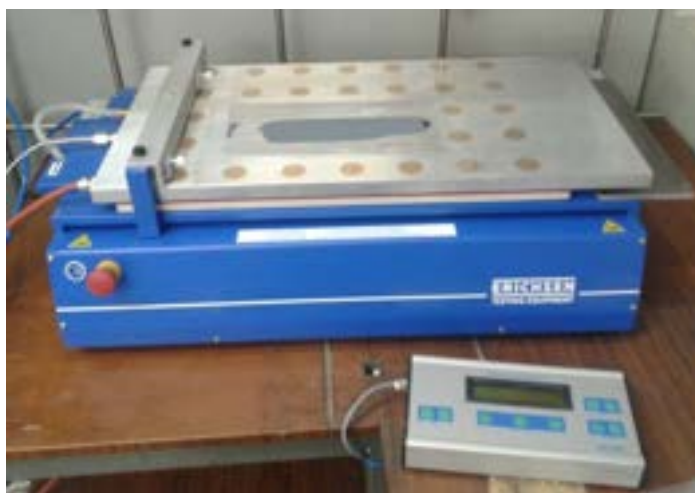


Fig. 24

Il “layer” così ottenuto è stato asciugato a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ per 2h e successivamente a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ per una notte. Elettrodi da 9 mm (loading materiale attivo c.a. 4 mg cm^{-2}) di diametro sono stati tagliati e pesati. Sono stati misurati gli spessori dei layers, calcolati i valori di densità e porosità ed infine una parte degli elettrodi sono stati pressati ($1.57 \text{ tons cm}^{-2}$ per messo di pressa idraulica o utilizzando una roll-press impostando il valore dello spessore finale desiderato) al fine di ottimizzare il valore di porosità (30-35%). La densità di ciascun componente è stata utilizzata per predire il volume dell’elettrodo risultante (V_{pred}) se questo presentasse porosità 0. Le densità dei materiali impiegati sono riportati di seguito.

SLP-30	d=	2.26 g cm^{-3}
KS-4 Ox	d=	2.25 g cm^{-3}

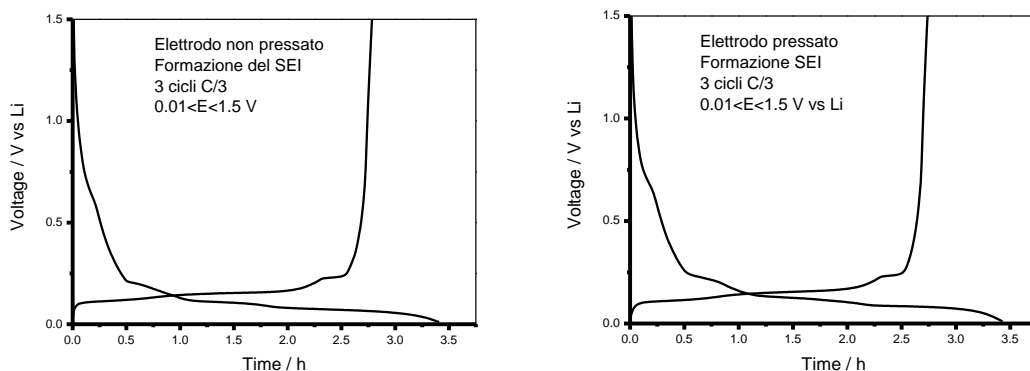


Fig. 25 Formazione del SEI, layer 100 μm , per un elettrodo non pressato (sx) ed uno pressato (dx).

Ciclazioni galvanostatiche in continuo a C/5-

Ciclazioni galvanostatiche tra i valori di potenziale 0.01 e 1.5 V sono state effettuate a C/5 per valutare le prestazioni di entrambe le tipologie di elettrodi (pressati e non pressati). Una capacità inferiore ed una minore stabilità hanno contraddistinto le performance degli elettrodi non pressati. Il processo di pressatura porta infatti ad un migliore contatto tra lo strato di materiale attivo ed il collettore di rame, ad un valore di porosità controllato che ottimizza il contatto tra il materiale anodico e l'elettrolita e di conseguenza a migliori performance elettrochimiche dell'elettrodo.

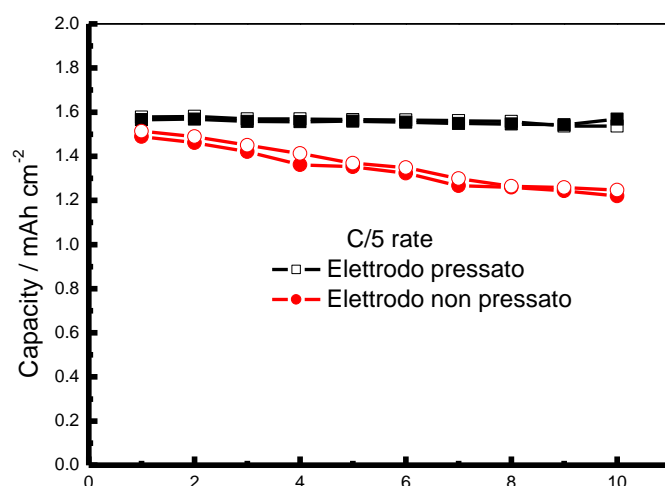


Fig. 26 Ciclazioni galvanostatiche a C/5: in nero sono riportate le capacità dell'elettrodo pressato mentre in rosso le capacità dell'elettrodo non pressato.

L'analisi differenziale del primo ciclo registrato a C/5, riportata in Fig. 27, mostra che la polarizzazione dell'elettrodo non pressato risulta essere leggermente maggiore di quella dell'elettrodo pressato. Il processo di inserzione del litio avviene, nell'elettrodo pressato, a potenziali più elevati dimostrando una più facile intercalazione rispetto a quanto avviene nell'elettrodo non pressato. In entrambe le curve riportate sono comunque ben visibili gli stages di intercalazione e deintercalazione del litio nella grafite.

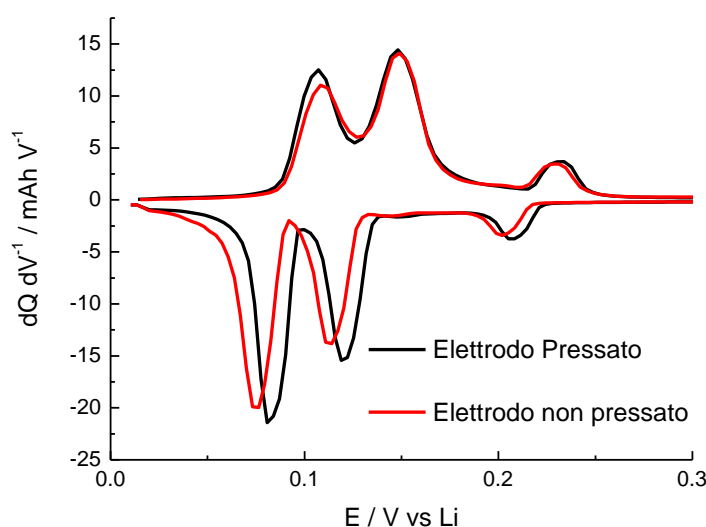


Fig. 27 Analisi differenziale del primo ciclo galvanostatico registrato a C/5: elettrodo pressato (a) ed elettrodo non pressato (b)

Ciclazione galvanostatica in continuo a 1C-

Dopo aver effettuato 10 cicli a C/5 la stabilità è stata valutata sottoponendo gli elettrodi a 100 cicli galvanostatici effettuati ad 1C. Dal grafico riportato in Fig. 28 appare chiara la differenza di stabilità tra i due elettrodi. Mentre l'elettrodo pressato mostra un andamento della capacità costante sull'intero arco dei 100 cicli, con capacità superiore ad 1.2 mAh cm^{-2} e ai 280 mAh g^{-1} , l'elettrodo non pressato mostra una capacità più bassa ed un andamento non costante.

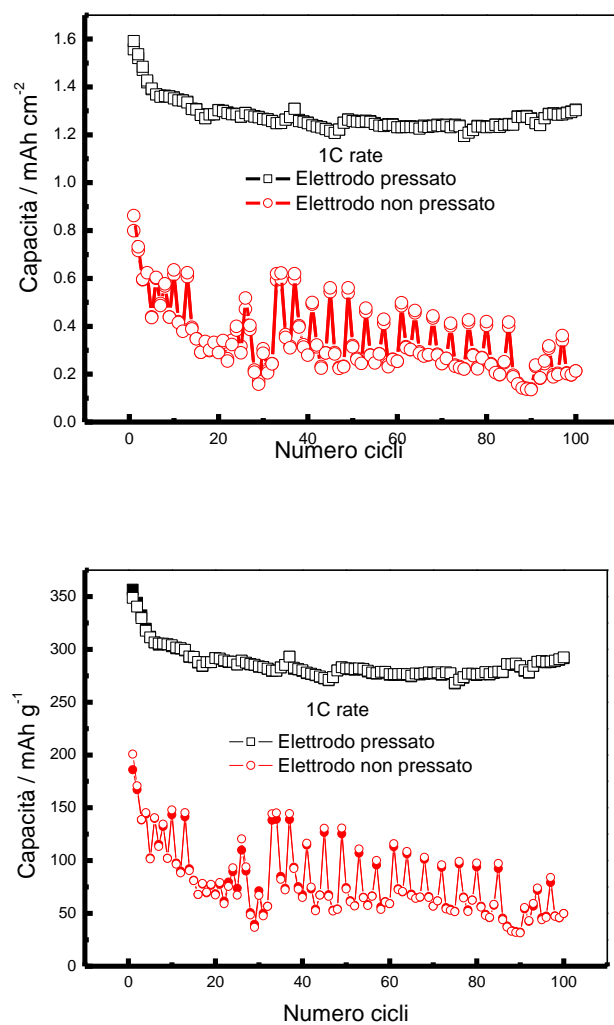


Fig. 28 Stabilità su 100 cicli galvanostatici registrati ad 1C.

L'andamento irregolare della capacità dell'elettrodo non pressato in funzione dei cicli è probabilmente da imputare ad una rottura e successiva riformazione dello strato di passivazione (SEI) sulla superficie dell'elettrodo.

3.3 Conclusioni

Il processo di pressatura è stato indispensabile al fine di controllare la porosità degli elettrodi. Il controllo di questo parametro permette di ottimizzare il contatto tra elettrolita/elettrodo/collettore di corrente (rame). I test effettuati hanno messo in luce un significativo aumento delle prestazioni degli elettrodi pressati rispetto agli elettrodi non pressati. Le ciclazioni galvanostatiche effettuate a C/5 ed 1C hanno dimostrato una più alta capacità specifica ed un'augmentata stabilità degli anodi pressati. Le migliori prestazioni degli elettrodi pressati ha fatto sì che questi fossero selezionati come anodi da utilizzare in celle complete. Gli esperimenti riguardanti la caratterizzazione elettrochimica delle celle complete grafite SLP-30 e KS-4 ossidata | $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ sono riportati nella 4^a Sezione.

4. Caratterizzazione di celle complete Grafite SLP-30 e KS-4 ossidata | LiPF_6 1M in EC:DMC | $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$

La caratterizzazione di celle complete grafite/ $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ è stata effettuata alla temperatura di 0 °C seguendo i protocolli A, B e C stilati da ENEA. Gli anodi di grafite sono stati preparati dall' Università di Camerino [Scuola di Scienze e Tecnologie, gruppo di ricerca del Prof. R. Marassi]. La procedura di produzione e la relativa caratterizzazione elettrochimica effettuata in semi-celle verso litio metallico è riportata nella 3^a sezione. I catodi di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ sono stati al contrario preparati dall' Università di Bologna [Dipartimento di Scienza dei Metalli, Elettrochimica e Tecniche Chimiche, gruppo di ricerca della Prof.ssa M. Mastragostino]. La composizione degli elettrodi oggetto dei test viene riportata di seguito:

Composizione elettrodi	
Anodo	SLP-30 90%, KS-4Ox 5%, PVdF 5%
Catodo	$\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ 90 %, Super P 5%, PVdF 5%

Tab. 9. Composizione degli elettrodi della cella di prova.

4.1 Caratterizzazione Elettrochimica delle celle complete.

Ciclazioni preliminari degli anodi verso litio metallico ed assemblaggio celle complete-

Possedendo gli anodi oggetto dei test una capacità irreversibile maggiore del 25%, si sono effettuate ciclazioni galvanostatiche preliminari verso litio metallico. Questa procedura ha l'obiettivo di ridurre la perdita di capacità al primo ciclo. Le ciclazioni preliminari sono state quindi effettuate in dry-box utilizzando celle di polipropilene a 3 elettrodi nelle quali litio metallico è stato impiegato come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento e utilizzando l'elettrodo di grafite come elettrodo di lavoro. La cella è stata montata utilizzando n. 2 separatori Glass Fiber GFD A e LiPF_6 1M in EC:DMC 1:1 come elettrolita. Si sono quindi effettuati 3 cicli a C/3 grafite vs. litio; la procedura è stata effettuata interamente in dry-box. La cella è stata poi aperta, il separatore a contatto con il litio rimosso e sostituito il contro elettrodo di litio con il catodo di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. Chiusa nuovamente la cella è stata portata fuori dal dry-box e posizionata all'interno di una camera ambientale termostata a $T = 0 \pm 0.1$ °C. Prima di procedere alla valutazione delle performance elettrochimiche le celle sono state condizionate a tale temperatura per 3h. Per i test elettrochimici su celle complete si è utilizzata una configurazione a 2 elettrodi dove l'elettrodo positivo è rappresentato da $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ e l'elettrodo negativo da grafite.

Protocollo A-

Il protocollo A prevede essenzialmente ciclazioni galvanostatiche ad 1C con recupero potenziostatico in carica sino a decadimento della corrente pari a C/10. Gli step sequenziali relativi al Protocollo A sono riportati in tabella.

1. Stoccaggio cella a T °C ($T = 0^{\circ}\text{C}$, 30°C , 50°C) sino raggiungimento temperatura T
2. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
3. Impedenza su cella “fresca” (10 kHz – 10 mHz)
4. Carica a corrente costante ($C/10$) da circuito aperto (OCV) sino a $V_{\text{top-off}}$
5. Carica a tensione costante ($V_{\text{top-off}}$) sino a decadimento corrente = $C/50$
6. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
7. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
8. Scarica a $C/10$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
9. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
10. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
11. Carica a corrente costante ($1C$) da $V_{\text{cut-down}}$ sino a $V_{\text{top-off}}$
12. Carica a tensione costante ($V_{\text{top-off}}$) sino a decadimento corrente = $C/10$
13. Scarica a $1C$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
14. Ripetizione della sequenza [step 11 - step 12 - step 13] per 98 volte
15. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora + Impedenza (10 kHz – 10 mHz) sulla cella scarica dopo che ha effettuato i 100 cicli.

Tab. 10 Step sequenziali relativi al protocollo A

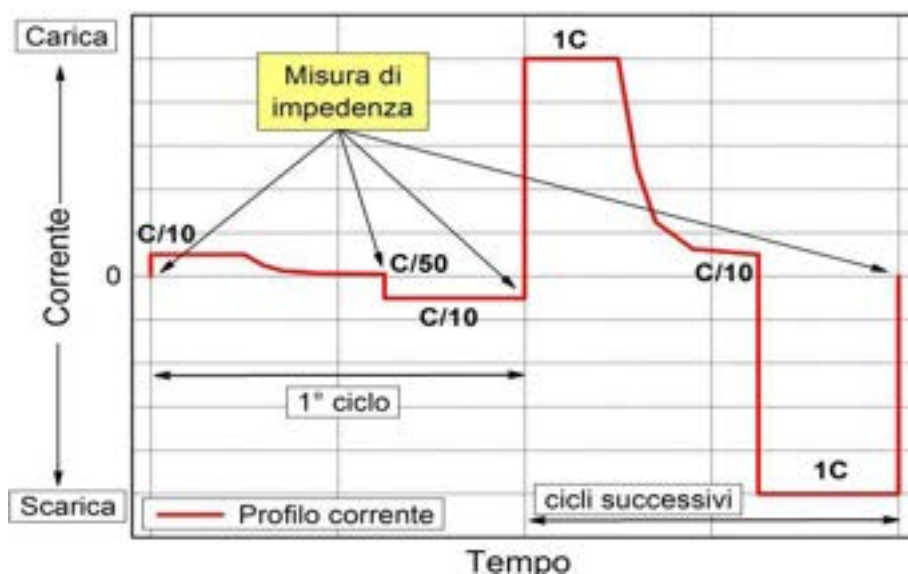


Fig. 29 Profilo corrente/tempo relativo al protocollo A.

Le specifiche degli elettrodi utilizzati per il test relativo al Protocollo A effettuato a 0 °C sono riportate in Tab. 10. La capacità teorica della cella, calcolata sulla base del loading degli elettrodi, è di 1 mAh cm⁻².

CODICE BATTERIA	PROTOCOLLO	ELETTRODO	MATERIALE COMPOSITO		MATERIALE ATTIVO		TEMPERATURA
			mg	mg ₂ cm	mg	mg ₂ cm	°C
ENEA-GLFP-1	A	ANODO	1.92	3.02	1.82	2.86	0
		CATODO	4.30	6.76	3.75	5.90	

Tab. 11

La presentazione dei risultati riportati secondo le direttive ENEA prevede:

- Profilo tensione/capacità specifica (materiale attivo) relativo al 1°, 2°, 3° e 10° ciclo di carica scarica (Fig. 31).

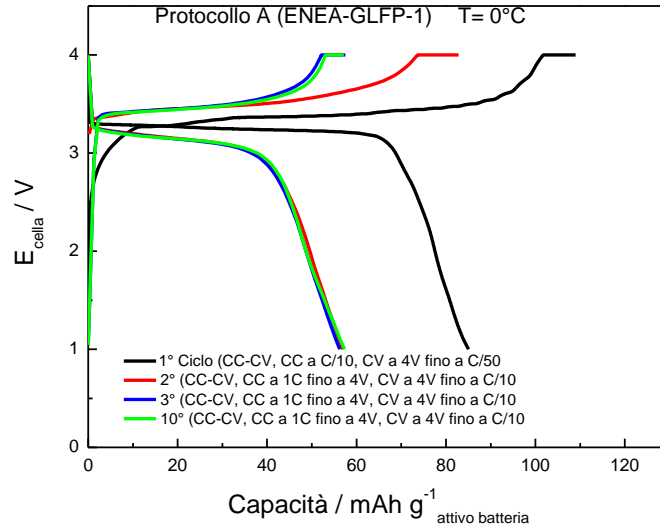


Fig. 30

- Evoluzione impedenza (cella fresca, 1° semi-ciclo di carica, 1° semi-ciclo di scarica, dopo 99 cicli ad 1C) riportata in Fig. 32.

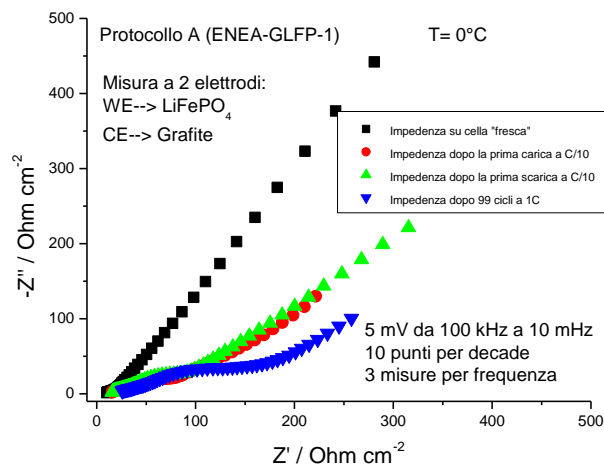


Fig. 31. Misure di impedenza.

- Profilo tensione/capacità specifica del 1°, 5°, 10°, 50°, 100° semi-ciclo di scarica.

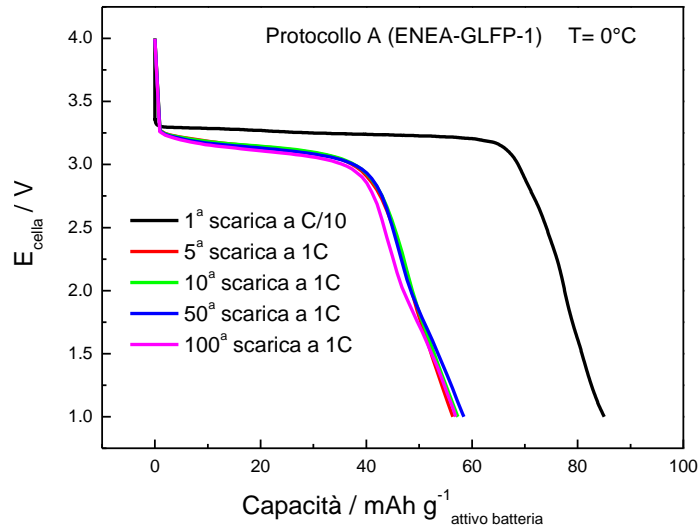
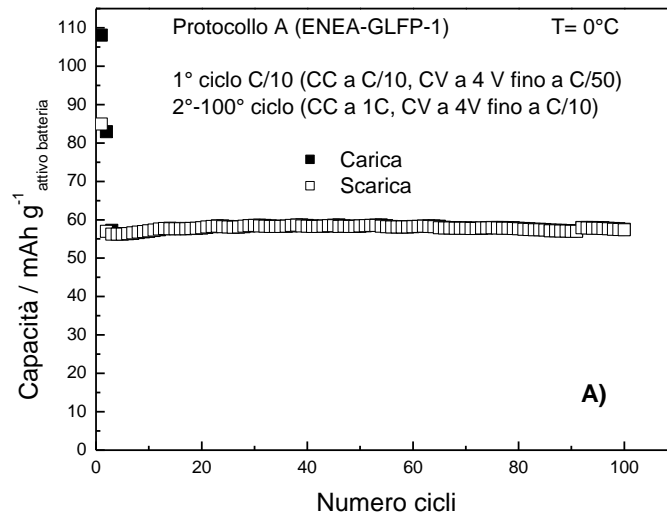


Fig. 32. Profili tensione vs. capacità

- Evoluzione capacità specifica (carica e scarica) in funzione del numero di cicli.



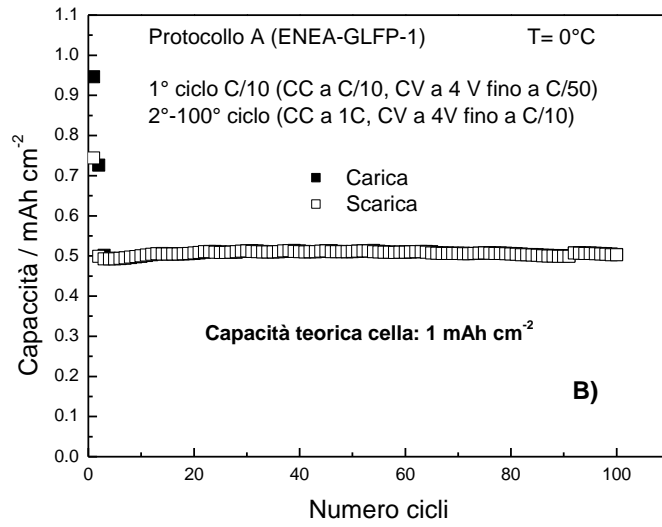


Fig. 33 A) Capacità in mAh g⁻¹ vs. numero di cicli. B) Capacità in mAh cm⁻² vs. numero cicli.

- Efficienza coulombica vs. numero cicli eseguiti.

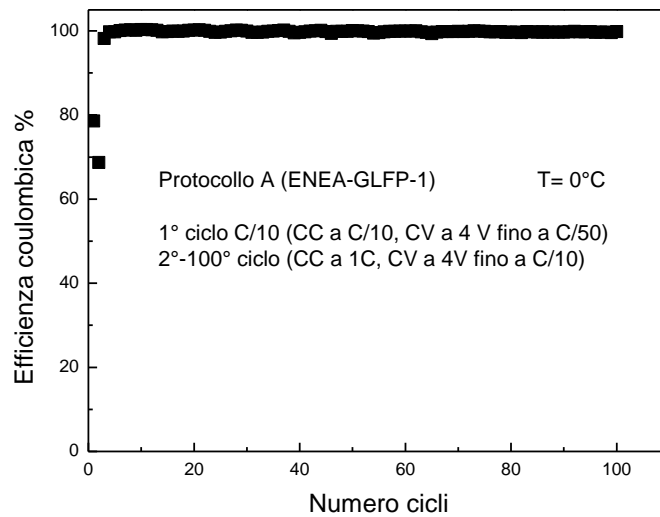


Fig. 34 Efficienza coulombica

4.2 Risultati con il Protocollo A. Conclusioni-

Nonostante la pre-litiazione dell'anodo di grafite è stata riscontrata una percentuale di capacità irreversibile al primo ciclo della cella completa del 20%. Particolare riscontrato solo in questo set di esperimenti è anche una percentuale di irreversibilità presente al secondo ciclo (Fig. 35) probabilmente imputabile ad una non perfetta pre-litiazione dell'anodo di grafite.

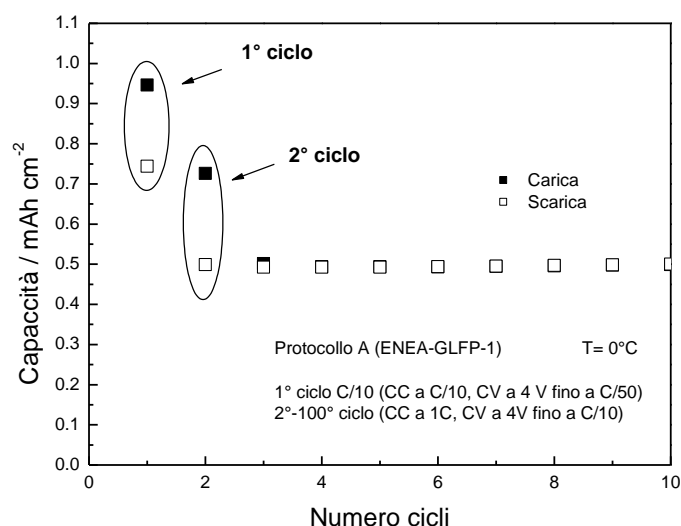


Fig. 35 Capacità irreversibile al 1° e 2° ciclo.

Tale fenomeno ha prodotto una diminuzione della quantità di litio disponibile al catodo che si è riflessa su una diminuita capacità della cella sull'arco dei restanti cicli. La stabilità sui cicli galvanostatici effettuati ad 1C, come anche l'efficienza coulombica, della cella sono state comunque eccellenti. Considerando la bassa temperatura a cui la cella è stata sottoposta al test, i valori di capacità ottenuti sperimentalmente ($>0.9 \text{ mAh cm}^{-2}$ a C/10 e c.a. 0.5 mAh cm^{-2} ad 1C) sono pienamente soddisfacenti ed in linea con gli obiettivi prefissati. I valori di impedenza trovati ad 1 kHz ed 1 Hz mostrano un

invecchiamento della cella non così pronunciato da pregiudicarne le prestazioni in fase di carica e scarica.

Stato batteria	Z_{re} a 1 kHz / Ohm cm⁻²	Z_{re} a 1 Hz / Ohm cm⁻²
Cella fresca	19.8	241
Cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	31.2	111
Cella scarica dopo 1° semiciclo C/10	32.2	130
Cella scarica dopo 99 cicli a 1C	47.2	152

Tab. 12 Valori di impedenza ad 1 kHz e ad 1 Hz.

Protocollo B-

Il Protocollo B prevede semi-cicli di carica della cella effettuati a differenti correnti e scariche sempre effettuate con corrente pari a C/5. Gli steps del protocollo vengono riportati in Tab. 13.

1. Stoccaggio cella a T °C ($T = 0^{\circ}\text{C}$, 30°C , 50°C) sino raggiungimento temperatura T
2. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
3. Impedenza su cella “fresca” (10 kHz – 10 mHz)
4. Carica a corrente costante ($C/10$) da OCV sino a $V_{\text{top-off}}$
5. Carica a tensione costante ($V_{\text{top-off}}$) sino a decadimento corrente = $C/50$
6. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
7. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
8. Scarica a $C/10$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
9. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
10. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
11. Carica a corrente costante ($C/5$) da $V_{\text{cut-down}}$ sino a $V_{\text{top-off}}$
12. Carica a tensione costante ($V_{\text{top-off}}$) sino a corrente 1/10 dello step 11
13. Scarica a $C/5$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
14. Ripetizione della sequenza [step 11 - step 12 - step 13] per 3 volte incrementando, ad ogni ciclo successivo, la corrente dello step 11 (carica corrente costante) a $C/2$, $1C$, $2C$. <i>Si otterrà una famiglia formata da quattro cicli di carica/scarica. Ripetere la famiglia di cicli per 9 volte.</i>
15. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora + Impedenza (10 kHz – 10 mHz) <i>dopo la 1^a e la 10^a famiglia di cicli.</i>

Tab. 13 Step sequenziali relativi al Protocollo B.

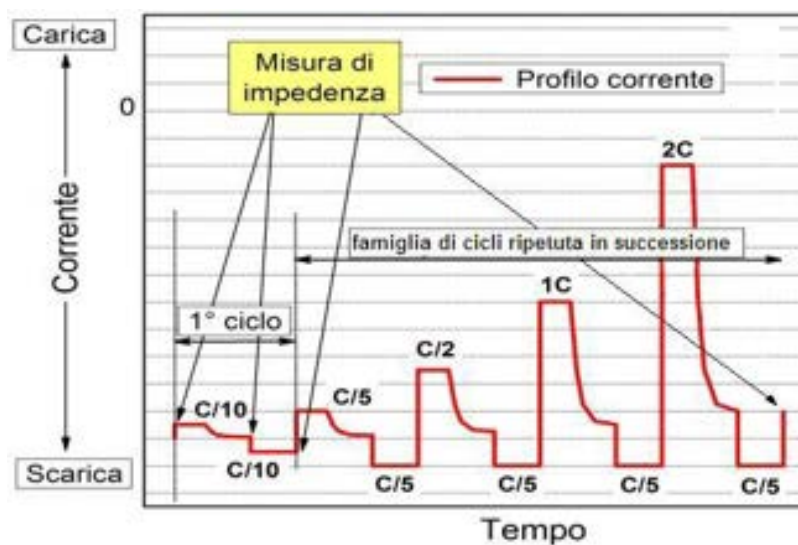


Fig. 36 Profilo corrente/tempo relativo al protocollo B.

Le specifiche degli elettrodi utilizzati per il test relativo al Protocollo B effettuato a 0°C sono riportate in Tab. 14. La capacità teorica della cella, calcolata sulla base del loading degli elettrodi, è di c.a. 1 mAh cm⁻².

CODICE BATTERIA	PROT.	ELETTRODO	MATERIALE COMPOSITO		MATERIALE ATTIVO		TEMP. °C
			mg	mg cm ⁻²	mg	mg cm ⁻²	
ENEA-GLFP-2	B	ANODO	1.87	2.94	1.78	2.80	0
		CATODO	4.23	6.65	3.69	5.80	

Tab. 14. Caratteristiche delle celle di prova.

Presentazione risultati:

- Profilo tensione/capacità specifica relativo al 1° ciclo di carica/scarica.

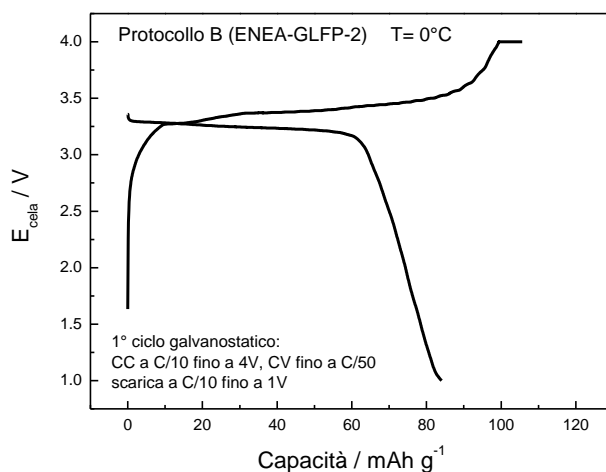


Fig. 37

- Evoluzione impedenza (cella “fresca”, 1° semi-ciclo di carica a C/10, 1° semi-ciclo di scarica a C/10, 1^a famiglia di cicli, 10^a famiglia di cicli).

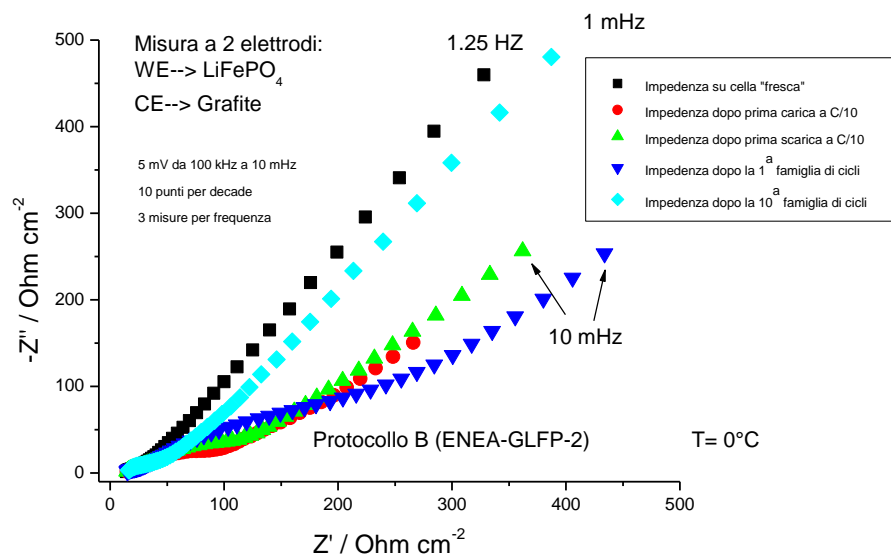


Fig. 38. Spettri di impedenza.

- Profilo tensione/capacità specifici ai semi-cicli di carica (1^a famiglia e 10^a famiglia).

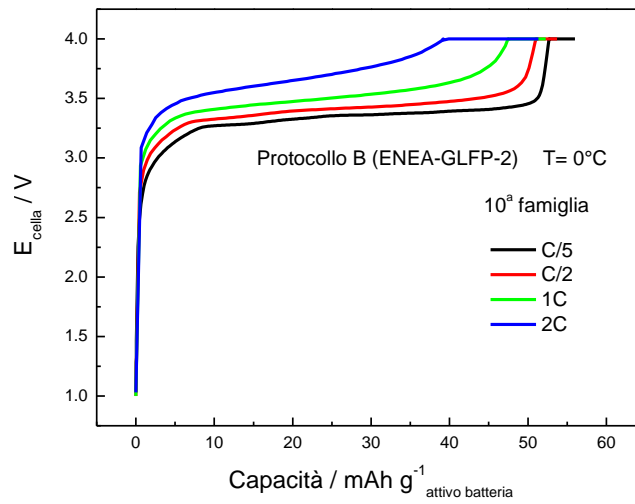
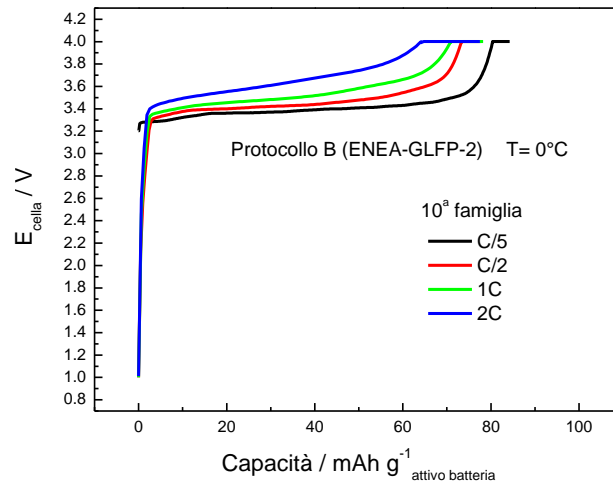


Fig. 39. Profili

- Diagramma capacità specifica/densità di corrente in carica.

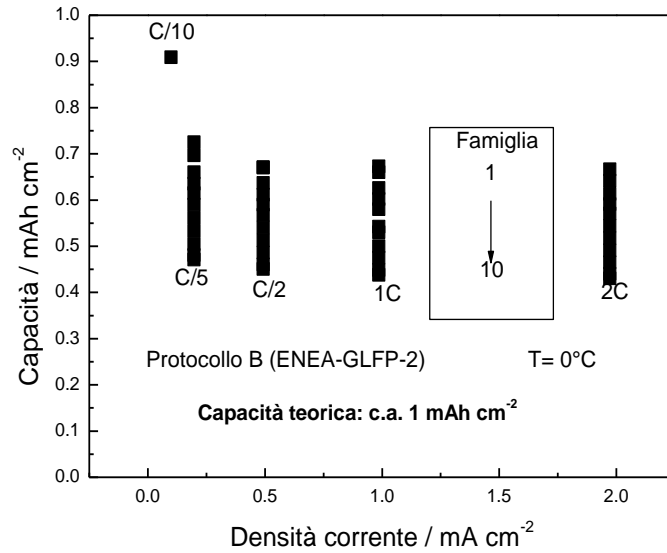
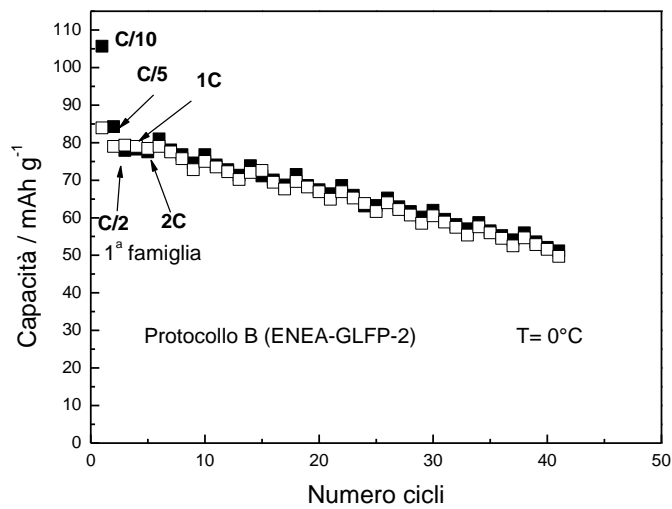


Fig. 40. Capacità specifica in funzione della densità di corrente di carica.

- Evoluzione capacità specifica (carica e scarica) vs. numero di cicli eseguiti.



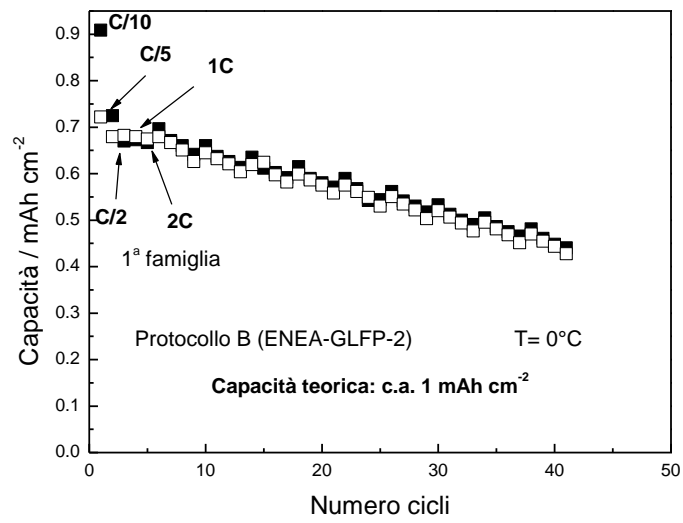


Fig. 41. Andamento della capacità in funzione dei cicli.

- Efficienza coulombica (a differenti correnti di carica) vs. numero cicli eseguiti.

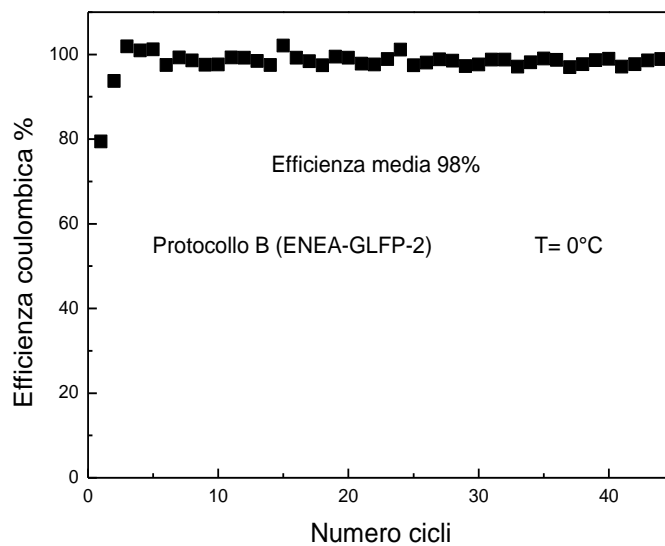


Fig. 42. Efficienza coulombica in funzione dei cicli.

- Diagramma energia specifica/potenza specifica riferito allo step di carica.

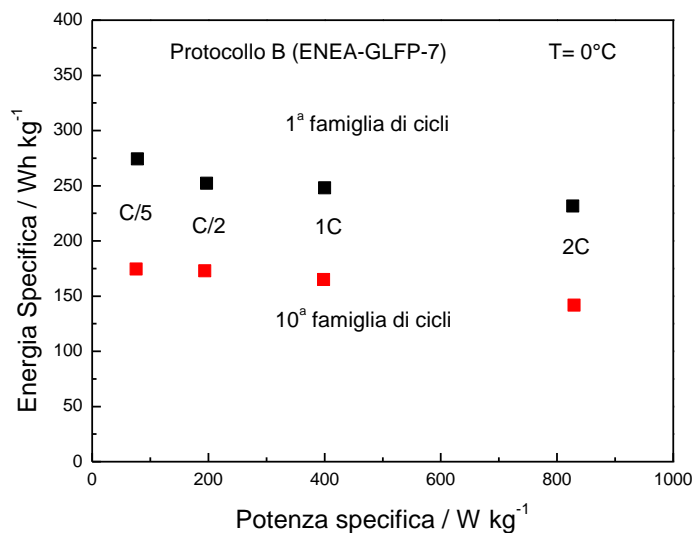


Fig. 43. Diagramma di Ragone.

4.3 Risultati con il Protocollo B.-

Il Protocollo B ha prodotto un aging più efficace delle celle testate. Mentre la ritenzione di capacità è stata buona all'interno di una stessa famiglia, ci sono state significative perdite di prestazioni tra la 1^a e la 10^a famiglia di cicli. La perdita di performance è giustificabile anche considerando l'aumento dei valori di impedenza.

Stato batteria	Z_{re} a 1 kHz / Ohm cm⁻²	Z_{re} a 1 Hz Ohm cm⁻²
Cella fresca	28.8	374
Cella carica dopo 1 ^o semiciclo a C/10	30.2	128

Cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	31.4	153
Cella scarica dopo la prima famiglia di cicli	30.9	193
Cella scarica dopo la decima famiglia di cicli	41.8	387

Tab. 15

Buoni valori di energia e potenza specifica sono stati prodotti durante la prima famiglia di cicli. L'aging prodotto sulla cella si è poi ripercosso sulla diminuzione dell'energia specifica relativa all'ultima famiglia di cicli.

Protocollo C-

In breve il Protocollo C prevede di caricare la cella con corrente sempre pari a C/5 e di scaricarla a differenti correnti (C/5, C/2, 1C, 2C). Gli steps del protocollo vengono riportati in Tab. 16.

1. Stoccaggio cella a T °C ($T = 0^{\circ}\text{C}$, 30°C , 50°C) sino raggiungimento temperatura T
2. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
3. Impedenza su cella “fresca” (10 kHz – 10 mHz)
4. Carica a corrente costante (C/10) da OCV sino a $V_{\text{top-off}}$
5. Carica a tensione costante ($V_{\text{top-off}}$) sino a decadimento corrente = C/50
6. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
7. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
8. Scarica a C/10 da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
9. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
10. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
11. Carica a corrente costante (C/5) da $V_{\text{cut-down}}$ sino a $V_{\text{top-off}}$
12. Carica a tensione costante ($V_{\text{top-off}}$) sino a decadimento corrente = C/50
13. Scarica a C/5 da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
14. Ripetizione della sequenza [step 11 - step 12 - step 13] per 3 volte incrementando, ad ogni ciclo successivo, la corrente dello step 13 (scarica) a C/2, 1C, 2C. <i>Si otterrà una famiglia formata da quattro cicli di carica/scarica. Ripetere la famiglia di cicli per 9 volte.</i>
15. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora + Impedenza (10 kHz – 10 mHz)) dopo la 1^a e la 10^a famiglia di cicli.

Tab. 16 Step sequenziali relativi al Protocollo C.

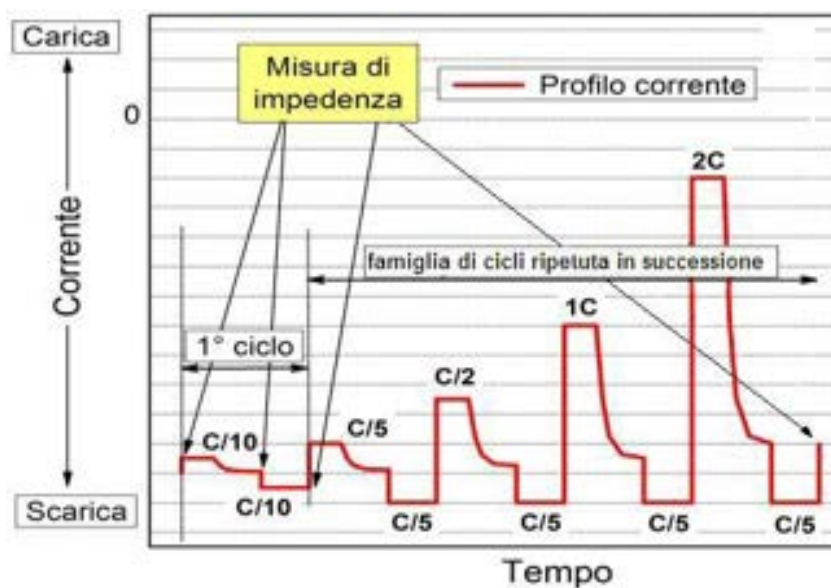


Fig. 44 Profilo corrente/tempo relativo al protocollo C.

Le specifiche degli elettrodi utilizzati per il test relativo al Protocollo A effettuato a 0°C sono riportate in Tab. 17. La capacità teorica della cella, calcolata sulla base del loading degli elettrodi, è maggiore di 1 mAh cm⁻².

CODICE BATTERIA	PROT.	ELETTRODO	MATERIALE COMPOSITO		MATERIALE ATTIVO		TEMP. °C
			mg	mg cm ⁻²	mg	mg cm ⁻²	
Enea-GLFP-3	C	ANODO	2.05	3.22	1.95	3.07	0
		CATODO	4.55	7.15	3.97	6.24	

Tab. 17

Presentazione risultati:

- Profilo tensione/capacità specifica relativo al 1° ciclo effettuato a C/10.

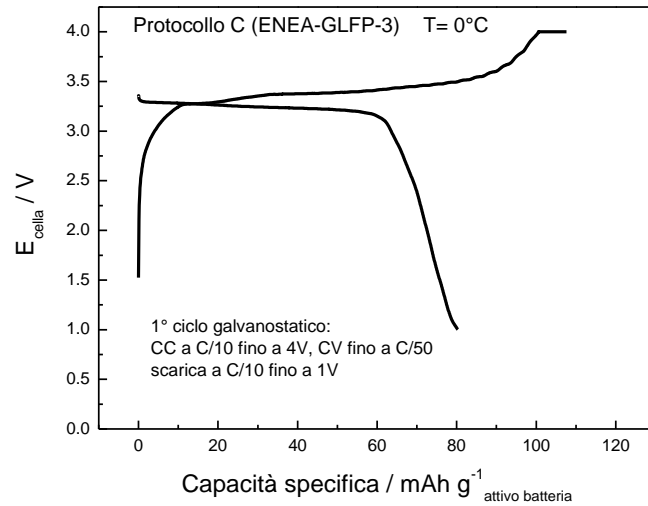


Fig. 45

- Evoluzione impedenza (cella “fresca”, 1° semi-ciclo di carica a C/10, 1° semi-ciclo di scarica a C/10, 1^a famiglia di cicli, 10^a famiglia di cicli).

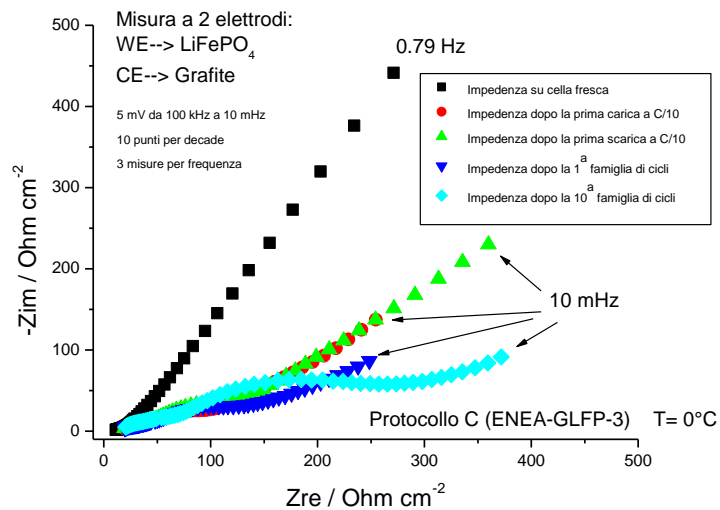


Fig. 46

- Profilo tensione/capacità specifica relativi ai semi-cicli di scarica (1^a famiglia e 10^a famiglia).

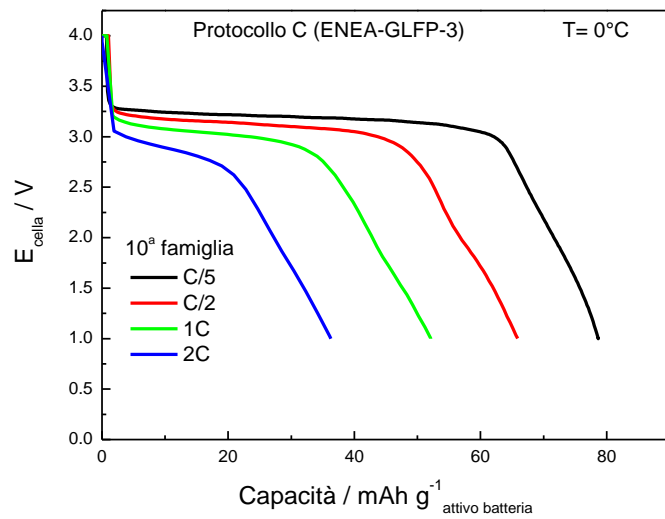
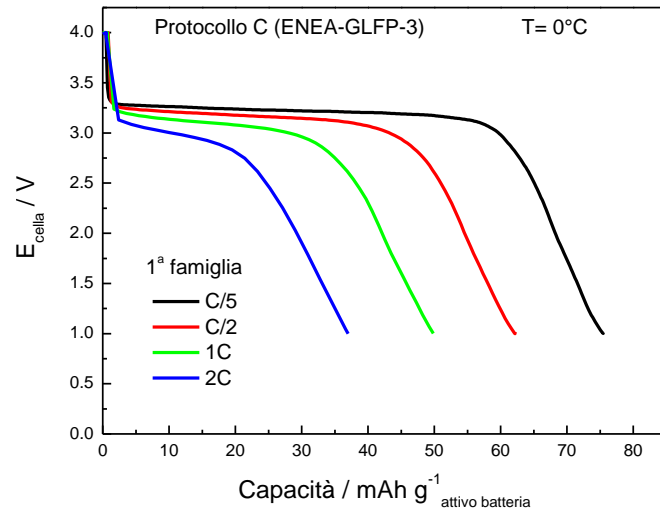


Fig. 47

- Diagramma capacità specifica/densità di corrente in scarica.

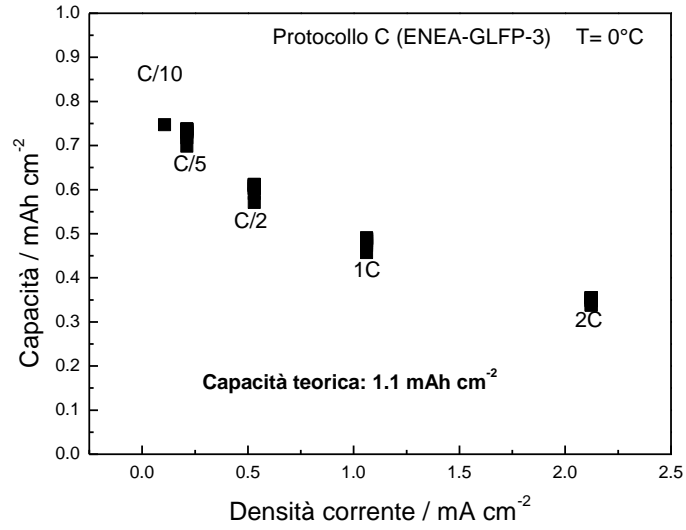
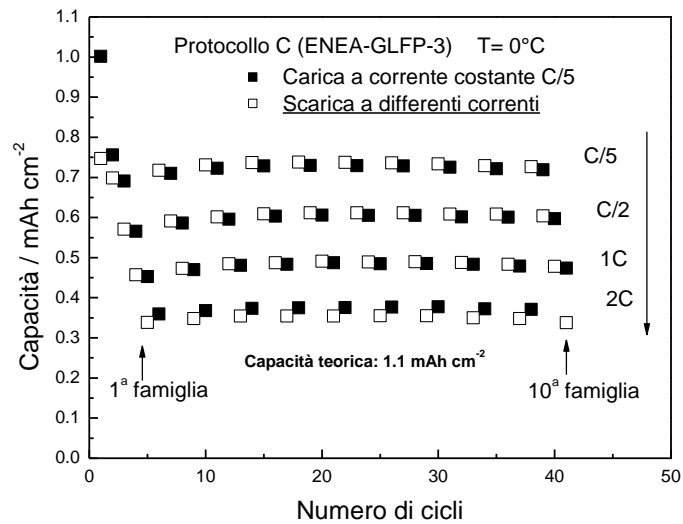


Fig. 48

- Evoluzione capacità (carica/scarica) vs. numero di cicli eseguiti (a differenti correnti di scarica).



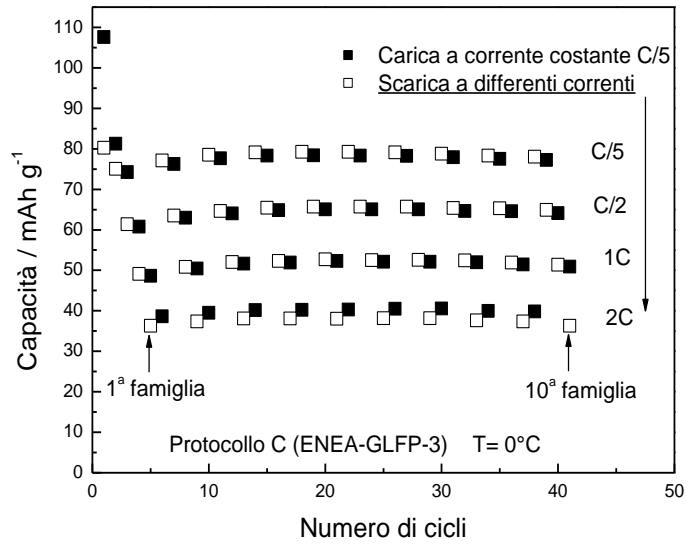


Fig. 49

- Efficienza coulombica (a differenti correnti di carica) vs. numero di cicli eseguiti.

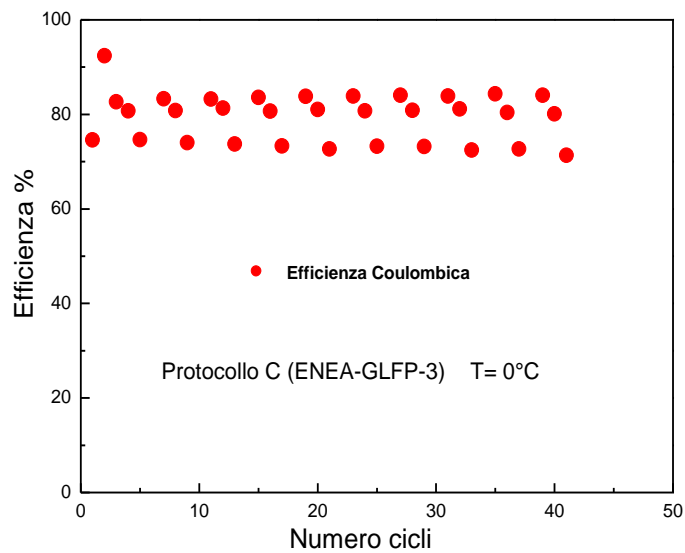


Fig. 50

- Evoluzione impedenza su cella fresca, dopo 1° semi-ciclo di carica a C/10, dopo 1° semi-ciclo di scarica a C/10, dopo la 1^a famiglia, dopo la 10^a famiglia.

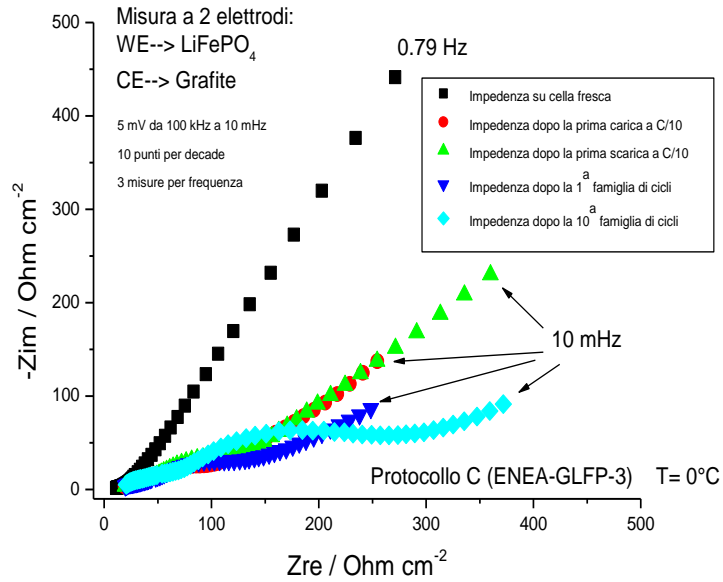


Fig. 51

- Diagramma energia specifica/potenza specifica riferito allo step di carica.

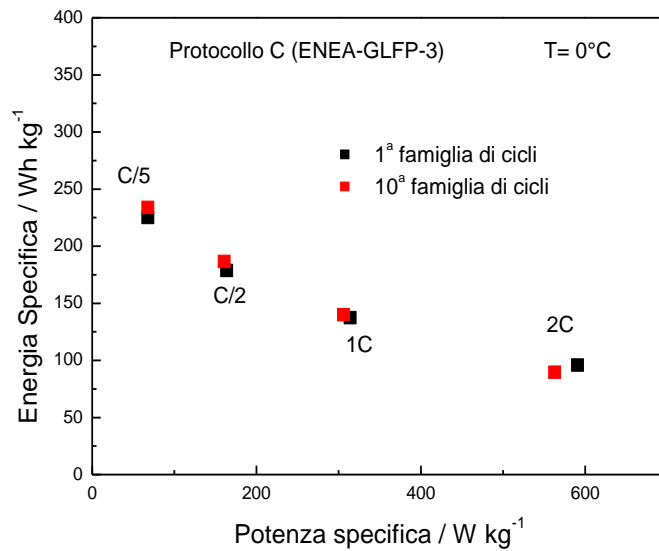


Fig. 52. Diagramma di Ragone.

4.4 Risultati con il Protocollo C.

Gli elettrodi sottoposti al Protocollo C hanno dimostrato delle ottime performance elettrochimiche. I valori di impedenza corrispondenti ad 1 kHz ed 1 Hz sono riportati in tabella.

Stato batteria	Z_{re} a 1 kHz / Ohm cm⁻²	Z_{re} a 1 Hz Ohm cm⁻²
Cella fresca	20.1	234
Cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	36.4	133
Cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	38.7	162
Cella scarica dopo la prima famiglia di cicli	41.3	153
Cella scarica dopo la decima famiglia di cicli	56.2	249

Passando dalla prima alla decima famiglia c'è stato un aumento dei valori di impedenza indistintamente dalla frequenza considerata. Ciò nonostante non vi è stato nessun decremento delle performance in termini di capacità della cella tra la 1^a e la 10^a famiglia. La piena ritenzione della capacità nell'arco dei cicli effettuati ha reso

possibile la totale ritenzione di energia e potenza specifica della cella come riportato nel Ragone plot di Fig. 52.

5. Studio delle performance elettrochimiche di anodi di LTO

“drogati” con particelle di rame.

La possibilità di migliorare le performances elettrochimiche di elettrodi a bassa temperatura di anodi di grafite “drogati” con nanoparticelle metalliche è stata già confermata dai risultati mostrati nella 1^a Sezione.

Lo studio riportato in questa ultima parte ha dimostrato che nanoparticelle metalliche, nella fattispecie particelle di Cu^0 , sono ugualmente efficaci nell’incrementare le performances di elettrodi di $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ quando gli elettrodi sono sottoposti a ciclazioni galvanostatiche ad alti valori di C-rate. Particelle di rame supportate su carbon Super P, la quale sintesi è descritta in dettaglio nella 1^a Sezione, sono state ottenute attraverso la riduzione un precursore di rame (CuSO_4) disciolto in un solvente alto bollente (Glicole Etilenico) mediata da microonde. La caratterizzazione morfologica/strutturale del campione (cfr. 1^a Sezione) ha dimostrato l’efficacia della sintesi ed un’ottima dispersione delle particelle nella supporto di carbon Super P. Ricordiamo che il prodotto finale presenta una percentuale in peso dell’ 8% di rame su carbone.

5.1 Preparazione elettrodi

Layers anodici sono stati ottenuti da una sospensione di $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Aldrich; <100 nm) : Agente Conduttivo : PVdF (78:12:10 in peso) in N-Metil-2-Pirrolidone. Due diversi tipi di agenti conduttivi sono stati impiegati: per gli elettrodi non modificati è stato impiegato carbon Super P mentre per gli elettrodi “drogati” è stato impiegato il prodotto di sintesi Cu^0 su carbon Super P 8% in peso. Dopo opportuna omogeneizzazione della sospensione, avvenuta attraverso agitazione magnetica (3 h), si

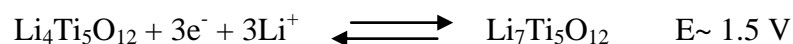
è proceduto con la stratificazione mediante tecnica dottor Blade su fogli rame impostando un gap di 150 μm . I layers sono stati asciugati a 50 $^{\circ}\text{C}$ per 2h e successivamente per una notte in stufa ad 80 $^{\circ}\text{C}$. Elettrodi di area 0.64 cm^2 sono infine stati tagliati, pesati ed essiccati a 120 $^{\circ}\text{C}$ sotto vuoto per una notte. Il loading di materiale attivo presente sugli elettrodi è stato trovato pari a 2 mg cm^{-2} mentre la concentrazione di rame, espressa come percentuale in peso, è stata dell'1% sull'elettrodo finito.

5.2 Assemblaggio e caratterizzazione elettrochimica delle celle

Le misure elettrochimiche sono state effettuate utilizzando celle a T da laboratorio (Fig. 53) in configurazione a 3 elettrodi. La cella elettrochimiche sono costituite da un raccordo in polipropilene con diametro interno di 9mm. I collettori di corrente sono di acciaio inox da 9 mm. Tutti gli elettrodi utilizzati hanno diametro di 9mm; come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento sono stati usati dischetti da 9mm di Litio. Cellgard 2400 (isopropilene isotattico) è stato impiegato come separatore. L'elettrolita utilizzato è stato 1M di LiPF_6 in EC:DMC:DEC 1:1:1 (Merck, Battery Grade). Tutti i test elettrochimici sono stati effettuati mediante ciclazioni galvanostaticamente tra i potenziali di 1 V e 2.5 V vs. Li.

Voltammetria Ciclica-

Il meccanismo di inserzione degli ioni litio nella struttura dello spinello di $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ segue un meccanismo bifasico e può essere descritto dalla reazione riportata di seguito:



Le voltammetrie registrate ad una velocità di scansione di 0.05 mV s^{-1} per i due elettrodi mostrano chiaramente due picchi, uno in riduzione ed uno in ossidazione, completamente reversibili. Il ΔE , in Volt, tra il picco di riduzione e quello di ossidazione è indice delle polarizzazione dell'elettrodo. Considerando i due voltammogrammi riportati in Fig. 53 la polarizzazione dell'elettrodo addizionato con l'1% di particelle di Cu^0 risulta essere leggermente minore ($0.08 \text{ vs } 0.1 \text{ V}$).

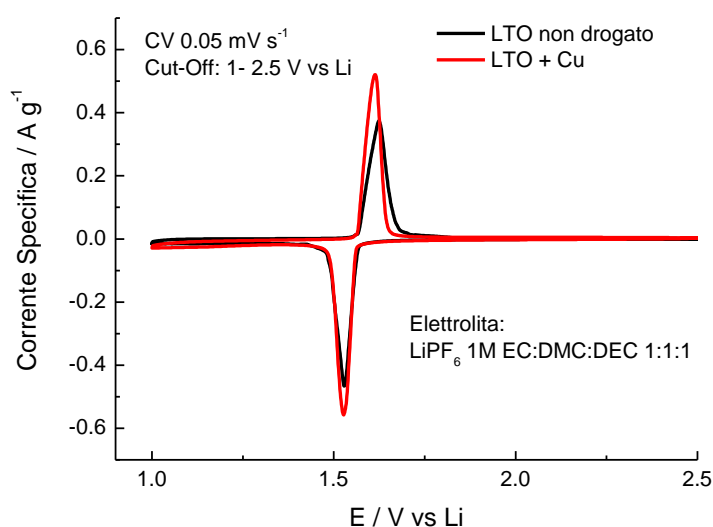


Fig. 53 CVs registrate con scan rate di 0.05 mV s^{-1} .

La minore polarizzazione dell'elettrodo drogato con particelle di rame riflette la migliore cinetica del processo di inserzione/deinserzione degli ioni litio nell'elettrodo.

Capacità irreversibile al 1° ciclo-

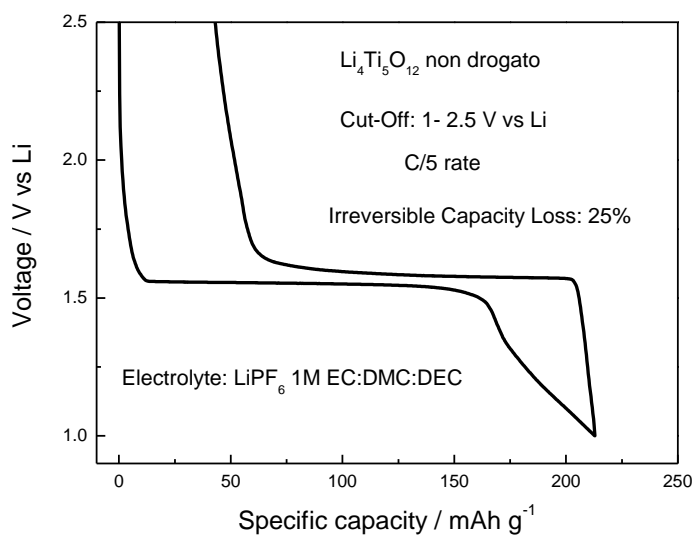
La valutazione della capacità irreversibile al 1° ciclo è stata effettuata per gli elettrodi di LTO convenzionali e per gli elettrodi drogati con particelle di Cu^0 .

L'ammontare del valore di capacità irreversibile è strettamente correlato alle dimensioni delle particelle del nostro materiale ad inserzione ⁹. Le caratteristiche dello spinello di LTO utilizzato in questo studio sono riportate nella tabella che segue.

Li₄Ti₅O₁₂ Spinel (Aldrich)	
assay	>99%
form	nanopowder
particle size	<100 nm (BET)
	<100 nm (TEM)
surface area	spec. surface area 32.6 m²/g (BET)

Tab. 18

La capacità irreversibile trovata al 1° ciclo per gli elettrodi non modificati è stata trovata del 25% mentre del 30% per gli elettrodi con particelle di Cu⁰.



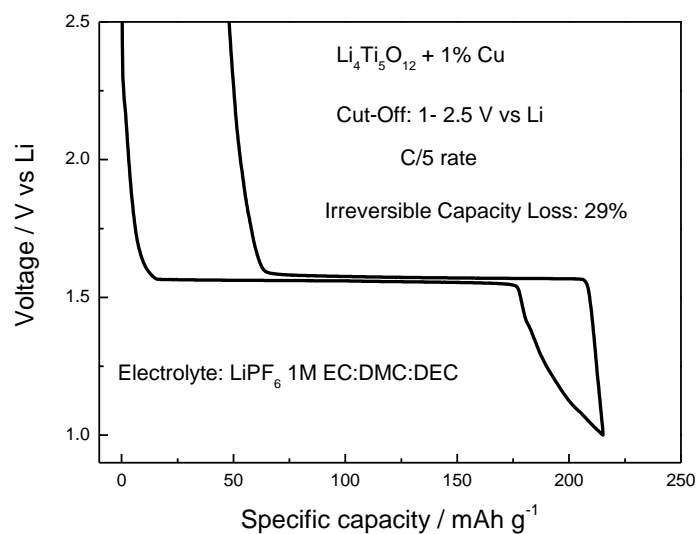


Fig. 54 Capacità irreversibile al 1° ciclo per un elettrodo di LTO non modificato (in alto) e per uno di LTO modificato con l'aggiunta di particelle di Cu^0 (in basso).

L'aumento di capacità irreversibile associato all'utilizzo di particelle di metalliche non è sorprendente e simili risultati sono riportati in letteratura ².

Prestazioni ad alti valori di corrente in carica e scarica e stabilità sull'arco di 100 cicli-

L'efficacia delle particelle di rame metallico supportate su carbon Super P nell'aumentare le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi oggetto di studio, è stata valutata effettuando ciclazioni galvanostatiche a valori di corrente pari a 2C, 5C, 10C, 20C e 30C. I cicli sono stati effettuati in continuo senza ovvero inserire alcuno step potenziostatico. Medesima procedura è stata utilizzata per valutare la performances degli elettrodi non modificati. I valori di corrente sono stati calcolati sulla base della capacità teorica del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ di 175 mAh g^{-1} . Gli elettrodi non modificati sottoposti alle ciclazioni galvanostatiche sono riusciti a raggiungere dei buoni valori di capacità, superiori ai 100 mAh g^{-1} , sino a valori di corrente inferiori o pari a 10C. Nel caso in cui

le ciclazioni galvanostatiche vengono effettuate a valori di 20 e 30C gli stessi elettrodi non sono più capaci di elargire delle capacità soddisfacenti. Infatti a 20C sono stati raggiunti solo i 50 mAh g⁻¹, pari a circa il 50% della capacità ottenuta a 10C. Ancora più pronunciato il calo di prestazioni quando la corrente viene portata a 30C. In questo caso gli elettrodi non sono riusciti ad oltrepassare il limite dei 30 mAh g⁻¹ (Fig. 56).

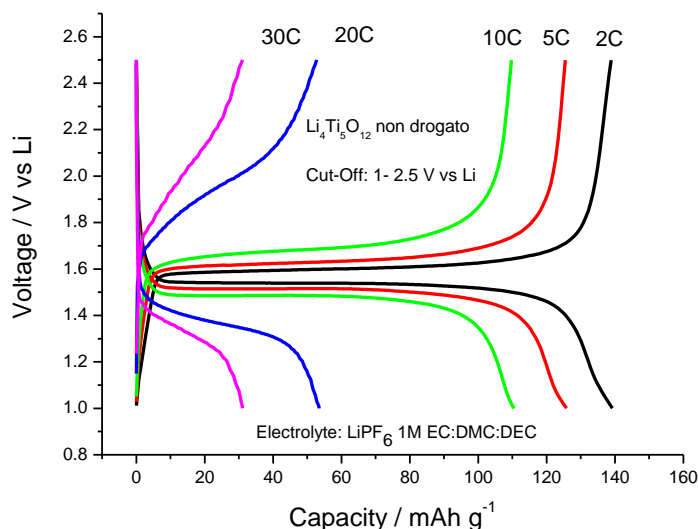


Fig. 55 Profili galvanostatici a differenti valori di corrente per un elettrodo non modificato.

La sostituzione del carbon Super P con l'agente conduttivo da noi sintetizzato, Cu⁰ su carbon Super P (8:92 in peso), ha permesso di migliorare le prestazioni degli elettrodi oggetto dei test a tutti i valori di C-rate. Ciclando gli elettrodi a bassi valori di corrente l'effetto del metallo ha portato solo ad un piccolo vantaggio rispetto agli elettrodi non modificati. Confrontando però le capacità ottenute a 5C vi è già un guadagno di circa 10 mAh g⁻¹. Aumentando ulteriormente le velocità di carica/scarica la ritenzione di capacità degli elettrodi drogati appare notevolmente migliorata. Così rispettivamente a 10C, 20C e 30C gli elettrodi sono riusciti a raggiungere capacità di 127, 116 e 90 mAh g⁻¹ (Fig. 57) contro i 110, 55 e 30 mAh g⁻¹ degli elettrodi non drogati.

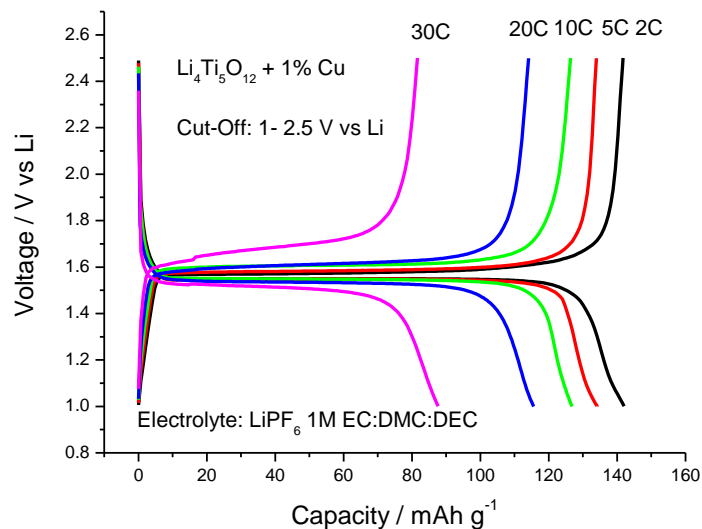


Fig. 56 Profili galvanostatici a differenti valori di corrente per un elettrodo contenente l'1% di Cu⁰.

Grazie al drogaggio anche la polarizzazione degli elettrodi è stata notevolmente ridotta. Confrontando infatti i potenziali di inserzione/deinserzione di litio alle varie velocità (Fig. 56 e Fig. 57) è evidente che il metallo svolge un ruolo fondamentale nel migliorare la cinetica di reazione diminuendo il sovrapotenziale dell'elettrodo. Questo effetto permette un allungamento dei plateau con conseguente aumento della quantità di litio che può essere reversibilmente inserita/estratta dagli elettrodi.

L'effetto positivo sulle prestazioni dell'agente conduttivo da noi sintetizzato è stato anche dimostrato sulla stabilità alla ciclazione galvanostatica degli elettrodi. A questo scopo 100 cicli ad una velocità di 10C sono stati effettuati in continuo senza recupero potenziostatico. In Fig. 58 si riporta l'andamento delle capacità in funzione del numero dei cicli per un elettrodo non modificato.

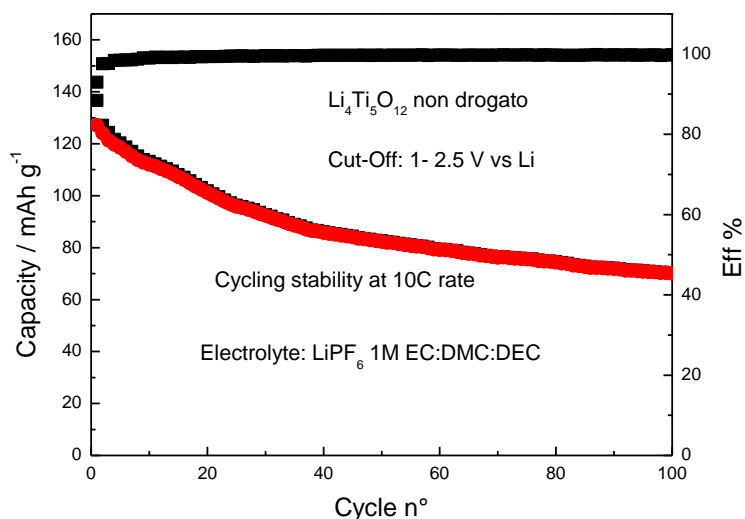


Fig. 57 Stabilità valutata su 100 cicli galvanostatici eseguiti a 10C –Elettrodo non modificato-

I valori di capacità subiscono un brusco calo durante i primi 50 cicli. Successivamente la perdita di capacità si fa meno pronunciata. Il risultato finale è la perdita tra il 1° ed il 100° ciclo del 45% di capacità reversibile. L'efficienza coulombica dell'elettrodo si è attestata comunque ad ottimi valori, maggiori del 99%. Dai test effettuati su elettrodi che utilizzano Cu/Super P 8% p/p come agente conduttivo si è invece assistiti ad una ritenzione di capacità migliore oltre che a valori della stessa più alti in valore assoluto (Fig. 59).

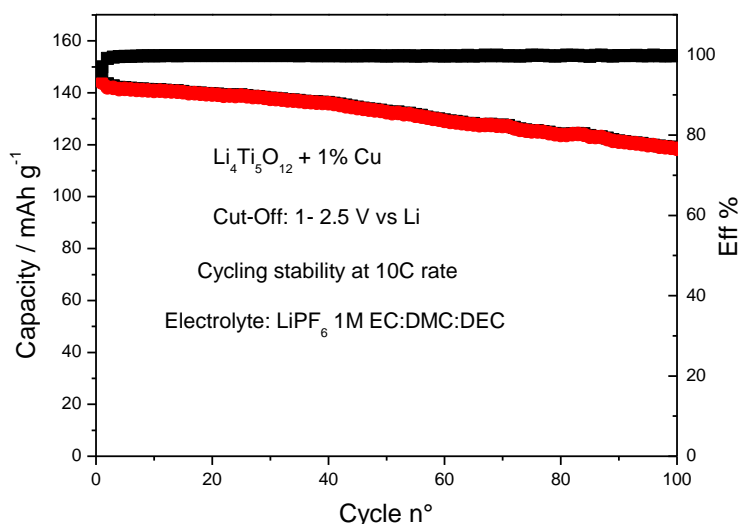


Fig. 58 Stabilità valutata su 100 cicli galvanostatici eseguiti a 10C –Elettrodo modificato-

Anche in questo caso l'efficienza coulombica dell'elettrodo è stata molto vicina al 100%. Rispetto agli elettrodi non modificati però la perdita di capacità degli elettrodi addizionati di particelle di rame è stata del 15% circa nell'arco dei 100 cicli, portando così ad un miglioramento del 30% e 50 mAh g^{-1} .

5.3 Conclusioni

Le prestazioni elettrochimiche di anodi di $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sono state studiate per applicazioni high-current. Il materiale commerciale (Aldrich) utilizzato per la fabbricazione degli elettrodi ha dato buoni risultati sino a valori di corrente $\leq 10\text{C}$. Quando le ciclazioni galvanostatiche sono state effettuate a 20 e 30C la capacità degli elettrodi si è ridotta notevolmente. L'impiego dell'agente conduttivo da noi sintetizzato, rappresentato da particelle di rame supportate su carbon Super P (8 : 92 | Cu : C), ha permesso agli elettrodi di raggiungere delle capacità più elevate a tutti i valori di corrente. Le migliori performances degli anodi drogati sono maggiormente significative ad alti valori di C-rate. L'utilizzo delle particelle di rame ha inoltre notevolmente migliorato la stabilità nell'arco di 100 cicli effettuati ad una velocità di 10C. La perdita relativa agli elettrodi di LTO convenzionali tra il 1° ed il 100° ciclo è stata del 45% contro il 15% degli elettrodi modificati.

Bibliografia

-
- ¹ H.-t. Zhu et al. / *Journal of Crystal Growth* 270 (2004) 722–728.
 - ² M. Mancini et al. / *Journal of Power Sources* 190 (2009) 141.
 - ³ Celzard A. et al. / *Carbon* 40 (2002) 2801.
 - ⁴ Ezquera T.A. et al. / *Composites science and technology* 61 (2001) 903.
 - ⁵ McLachlan D. S., Heaney M. B. / *PHYSICAL REVIEW B* 60 (1999) 12 746.
 - ⁶ Kovacik J. et al. / *Scripta materialia* 35 (1996) 151.
 - ⁷ Pantea D. et al. / *Carbon* 39 (2001) 1147.
 - ⁸ Sánchez et al. / *Carbon* 43 (2005) 741.
 - ⁹ Borghols W. J. H. et al / *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17786.