



Ricerca di Sistema elettrico

Prestazione elettrochimica di elettrodi a base di poli(vinil-acetato) omopolimero addizionato con glicerolo triacetato

P.P. Prosini, M. Carewska, M. Di Carli, L. Della Seta

PRESTAZIONE ELETTROCHIMICA DI ELETTRODI A BASE DI POLI(VINIL-ACETATO) OMOPOLIMERO
ADDIZIONATO CON GLICEROLO TRIACETATO

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

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2016

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 EFFETTO DELLA TRIACETINA.....	6
2.2 PREPARAZIONE DEL NASTRO ELETTRODICO	7
2.3 MORFOLOGIA E COMPOSIZIONE DEL MASTRO ELETTRODICO	8
2.4 CARATTERIZZAZIONE TERMICA	10
2.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	11
3 CONCLUSIONI	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17

Sommario

L'elevata densità di energia e di potenza rende le batterie ricaricabili agli ioni di litio molto attraenti per un'ampia gamma di applicazioni, dall'elettronica portatile alle applicazioni satellitari. La crescente domanda di immagazzinamento energetico richiede ulteriori ricerche per migliorare le prestazioni di questo tipo di fonte di energia. Numerose ricerche sono state condotte su materiali elettrodi e sull'elettrolita. Non da meno è però importante considerare anche l'effetto dei componenti elettrochimicamente non attivi della batteria, quali il legante polimerico utilizzato per la realizzazione degli elettrodi. Il primo scopo del legante polimerico è quello di garantire la coesione delle particelle di materiale attivo. Tuttavia, recenti studi hanno dimostrato che alcuni leganti utilizzati per la preparazione dell'elettrodo influenzano le prestazioni elettrochimiche della batteria. In genere, un buon legante deve soddisfare diverse esigenze. Da un lato, esso deve collegare insieme le particelle di materiale attivo, consentire alla pasta elettrodica di aderire al collettore di corrente e resistere al cambiamento del volume dell'elettrodo durante il ciclo della cella. Inoltre, deve essere elettrochimicamente stabile e rispettoso dell'ambiente. Il legante più comunemente utilizzato nelle batterie agli ioni di litio è il poli (vinilidene fluoruro), abbreviato solitamente con PVdF. Le proprietà meccaniche ed elettrochimiche di PVdF sono un buon compromesso tra i criteri multipli sopra elencati. Tuttavia, la stabilità di questo legante nei confronti di agenti riducenti non è soddisfacente a causa della presenza di fluoro che compromette la sicurezza del dispositivo in caso di fuga termica. Per questa ragione di recente molte ricerche sono state focalizzate su leganti polimerici idrosolubili.

In questo lavoro è stato usato come legante per la fabbricazione di catodi per batterie al litio il poli (vinilacetato) (PVA). Per migliorare le caratteristiche di filmabilità il PVA è stato addizionato con il triacetato di glicerolo (GT). La stabilità elettrochimica del polimero è stata valutata utilizzando un elettrodo polarizzante preparato mescolando il polimero e il carbone. Un elettrodo che utilizza $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come materiale attivo è stato preparato e caratterizzato tramite SEM, EDS e TGA. L'elettrodo è stato utilizzato come catodo di una cella elettrochimica al litio e testato per stimare la capacità specifica, la potenza e l'energia a varie velocità di scarica. La vita ciclica dell'elettrodo è stata indagata attraverso ciclazioni galvanostatiche condotte a velocità costante o a rate variabili. I test hanno mostrato che l'elettrodo è caratterizzato da prestazione elettrochimiche molto buone in termini di ritenzione di capacità sia in funzione della velocità di scarica sia in funzione del numero di cicli.

1 Introduzione

Un appropriato design degli elettrodi risulta di fondamentale importanza per soddisfare le elevate prestazioni richieste dalle varie applicazioni cui sono destinate le batterie ricaricabili agli ioni di litio (LIB). Nelle batterie tradizionali, l'elettrodo è costituito da un sistema a tre componenti formato dal materiale attivo, dall'additivo conduttivo e dal legante polimerico. Gli elettrodi per le LIB vengono tipicamente preparati su un collettore di corrente metallico partendo da una sospensione formata da un solvente nel quale sono miscelati tutti i componenti dell'elettrodo. Leganti e additivi conduttivi, anche se non elettrochimicamente attivi, sono componenti essenziali nella realizzazione degli elettrodi. Dopo la rimozione del solvente si ottengono delle stese elettrodiche compatte, uniformi e di spessore controllato. Queste stese possono essere facilmente tagliate e ridimensionate, consentendo la fabbricazione degli elettrodi a bassi costi. Per migliorare l'adesione al substrato metallico e aumentare la resistenza meccanica dei rivestimenti elettrodici sul collettore di corrente, si utilizza un legante (o una miscela di diversi leganti) che viene aggiunto in opportune quantità alla sospensione. I leganti utilizzati sono generalmente polimeri ad alto peso molecolare (il peso molecolare di questi polimeri può arrivare a diverse centinaia di migliaia di milioni di grammi per mole di polimero) e presentano una buona solubilità nel solvente usato come mezzo di dispersione della sospensione. Inoltre, i leganti dovrebbero comportarsi da tensioattivi in modo da contribuire all'omogenea miscelazione dei componenti dell'elettrodo. Poiché i leganti rappresentano un aumento di peso nella batteria senza però aumentarne la sua capacità, la densità energetica dell'intero sistema diminuisce. Per questa ragione la loro quantità all'interno dell'elettrodo dovrebbe essere la più bassa possibile. Fino a poco tempo fa i leganti sono stati selezionati esclusivamente al fine di conferire all'elettrodo le migliori proprietà meccaniche. Con l'avvento di materiali elettrodici alternativi ai consueti elettrodi ad intercalazione -principalmente materiali capaci di formare leghe con il litio nei quali durante il processo di inserimento/estrazione si assiste ad una drammatica variazione di volume- è stato evidenziato che il legante può avere effetti benefici anche sulle prestazioni dell'elettrodo in termini di maggiore capacità specifica e migliore ritenzione di capacità. Il legante tradizionalmente utilizzato per la realizzazione di elettrodi per le LIB è il poli(vinilidene difluoride) (PVdF), o il copolimero del vinilidene difluoride (VdF) e di esafluoropropilene (HFP), il cosiddetto PVdF-HFP (Kynar o KynarFlex). Il PVdF è un fluoropolimero termoplastico altamente inerte, utilizzato generalmente in applicazioni che richiedono un elevato grado di purezza, forza e resistenza ai solventi, agli acidi, alle basi ed al calore, limitando la produzione di fumo in caso di incendio. Rispetto ad altri fluoropolimeri, ha un processo di fusione più semplice grazie al suo punto di fusione relativamente basso. L'aggiunta di catene VdF e HFP al PVdF fornisce una combinazione di vantaggi nelle prestazioni, quali la capacità di legarsi agli elastomeri e a materie plastiche a base di idrocarburi, aumentandone la flessibilità e la trasparenza. La combinazione di questi vantaggi offre l'opportunità di produrre tubi multi-strato, condutture, lastre e pellicole come nessun altro materiale fluorotermostoplastico trasformabile tramite fusione è in grado di fare. Da un punto di vista della preparazione degli elettrodi, l'uso di questo polimero risulta particolarmente favorevole specialmente in virtù della sua elevata inerzia chimica, grande forza di adesione sia alle particelle del materiale attivo che sul collettore di corrente [1]. Tuttavia, ad una più attenta analisi occorre considerare che l'aggiunta dell'elettrolita determina un rigonfiamento del polimero (*swelling*), che causa la perdita di gran parte delle sue eccellenti proprietà meccaniche [2]. Il fatto che il PVdF(-HFP) sia capace di gelificare in presenza degli elettroliti aprotici utilizzati nelle batterie al litio rende questo polimero particolarmente adatto per essere utilizzato nella realizzazione di batterie gel-polimeriche [3-4]. Conseguentemente le proprietà meccaniche del polimero sono fortemente diminuite [5]. Per migliorare le proprietà meccaniche anche in presenza dell'elettrolita occorre modificare ulteriormente il polimero o sostituirlo con altri che non presentino questo inconveniente [6]. Come detto in precedenza, la fabbricazione delle stese richiede generalmente la sospensione dei componenti dell'elettrodo in un opportuno solvente, capace di solubilizzare il polimero usato come legante. La solubilità del PVdF(-HFP) è limitata nei solventi fortemente polari e risulta buona solo in solventi organici. Il solvente comunemente utilizzato per sciogliere il PVdF(-HFP) è l'N-metil-2-pirrolidone (NMP). L'NMP è un solvente tossico, alto-bollente, il cui uso determina spese aggiuntive, legate

alla sua rimozione, e problemi di sicurezza durante la fabbricazione dell'elettrodo, nonché problemi relativi alla pulizia delle attrezzature ed allo smaltimento dei rifiuti [7-8]. Un altro inconveniente legato all'uso del PVdF(-HFP) è la sua scarsa stabilità chimica nei confronti di forti agenti riducenti [9]. Questa instabilità non esclude la possibilità di formazione di LiF e l'eventuale rilascio di HF in caso di fuga termica [10-11]. Un altro punto da considerare è il costo del polimero. La presenza di fluoro e il processo di sintesi del PVdF(-HFP) fanno sì che il costo del polimero sia relativamente alto, circa 15-18 kg⁻¹. L'uso di leganti polimerici solubili o disperdibili in acqua si sta dimostrando una tecnologia molto promettente per la fabbricazione di elettrodi per batterie al litio [12-18]. Questa procedura combina i vantaggi di utilizzare materiali polimerici a basso costo con un processo di produzione di elettrodi compatibile con l'ambiente. Vari leganti idrodispersibili sono stati proposti in letteratura: la carbossimetilcellulosa (CMC) [15,19], la sodio-CMC [20], il sodio poliacrilato [16], la gomma stirene-butadiene (SBR) [13,14], il carbossimetil chitosano (MCC) [17], l'alginato [21] e l'acetato di vinile [22,23]. Questi polimeri sono stati utilizzati per legare i vari materiali attivi che lavorano a bassa [14-16], media [17,22] ed ad alta tensione [13,23]. Tra questi, lo spinello misto di manganese e nichel di formula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ rappresenta uno dei materiali catodici più promettenti e interessanti per la realizzazione di batterie agli ioni di litio di ultima generazione perché presenta un'alta tensione di lavoro (4,7 V), una buona stabilità e buone prestazioni cicliche [24]. Per essere adatto ad essere usato come legante con materiali catodici ad alta tensione di lavoro, il polimero deve avere una stabilità elettrochimica molto elevata. In un precedente lavoro [23] è stato mostrato che il PVA può essere usato come legante per la realizzazione di catodi ad alta tensione. Infatti, nonostante il polimero abbia mostrato una limitata stabilità soprattutto ad alte tensioni, l'elettrodo preparato con il PVA come legante e con il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come materiale attivo ha ciclato per svariati cicli con una buona ritenzione di capacità. Per migliorare questo risultato, si è pensato di aggiungere al polimero un agente filmabile, vale a dire il triacetato di glicerolo (GT), l'estere acetico del glicerolo, anche conosciuto come triacetina. Il GT è un additivo utilizzato come plastificante in numerose applicazioni [25]. Esso è stato inoltre utilizzato per modificare la viscosità dei combustibili liquidi [26]. A temperatura ambiente si presenta come un liquido oleoso incolore con punto di ebollizione di 248 °C. Il GT ha una notevole capacità di aumentare le proprietà di filmazione del polimero [27]. La base razionale del lavoro è quella di sfruttare le migliori proprietà di filmazione del PVA ottenute tramite l'aggiunta di GT, in modo da migliorare l'adesione delle particelle di materiale attivo con quelle del carbon black, che funziona come filler conduttivo. L'obiettivo è di aumentare l'adesione di quest'ultimo con il collettore di corrente in modo da diminuire le resistenze di contatto e migliorare le prestazioni della batteria.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Effetto della triacetina

La realizzazione di un film con buone caratteristiche meccaniche ed elettrochimiche partendo da una dispersione polimerica acquosa è una operazione che presenta diverse criticità. Allo stato umido il polimero è presente con un certo numero di particelle discrete le quali devono unirsi, deformarsi e fondersi insieme per formare un film soddisfacente. Durante il processo di lavorazione, la superficie del substrato è inizialmente bagnata con la dispersione nella sua forma diluita. Nella successiva fase di trattamento l'acqua evapora dal film con un conseguente aumento della concentrazione delle particelle di polimero. Ciò determina che le particelle di polimero si trovano in prossimità l'una dell'altra. Questo processo è notevolmente aiutato dalla capillarità della pellicola d'acqua che circonda le particelle. La completa coalescenza si verifica quando le particelle adiacenti sono reciprocamente capaci di diffondere l'una nell'altra. Si definisce la temperatura minima di filmazione (MTF) quella temperatura minima oltre la quale avrà luogo la formazione del film in condizioni individualmente definite. La MTF è strettamente legata alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) del polimero, cioè alla temperatura sotto la quale un polimero nella sua forma dura vetrosa o amorfa si modifica a formare un materiale più morbido con una consistenza più gommosa, perché proprio la T_g determina l'effetto plastificante dell'acqua sul processo filmogeno. Per

dispersioni acquose la raccomandazione è quella di mantenere il rivestimento ad una temperatura di 10-20 °C al di sopra della MFT per garantire che si ottengono le condizioni ottimali per la formazione del film. Dato che la T_g per il PVA è di 40°C, per avere una buona filmazione occorrerebbe effettuare il processo a temperature di 50-60 °C. La figura 1 mostra la variazione della T_g del PVA in funzione della quantità di triacetina addizionata. Si nota come l'aggiunta di triacetina permette di ridurre la T_g del PVA: l'aggiunta di un 8% di triacetina porta la T_g del PVA a 12 °C, permettendo di effettuare il processo di filmazione già a temperatura ambiente.

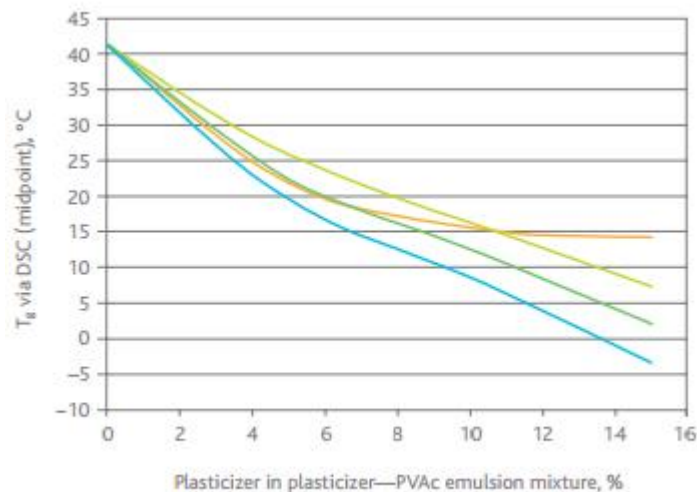


Figura 1. Temperatura di transizione vetrosa del PVA in funzione della quantità di triacetina aggiunta al polimero di poli(vinilacetato) (tratto da http://www.eastman.com/Literature_Center/T/TT141.pdf).

2.2 Preparazione del nastro elettrodico

0,78 g di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Nanomyte SP-10, IN Corporation Somerset, NJ, USA) e 0,12 g di carbone (Super P, MMM carbonio, Belgio) sono stati pesati e trasferiti in un frullatore a lame. Le polveri sono state mescolate, azionando il frullatore per qualche minuto. 0,16 g di una dispersione al 60% in peso di PVA in acqua, corrispondenti a 0,1 g di polimero secco sono stati pesati e diluiti con 8 g di acqua. Il polimero conteneva un 8% in peso di triacetina. La dispersione di polimero diluito è stata aggiunta alla miscela di polveri e il tutto è stato miscelato azionando il frullatore per qualche minuto. La sospensione delle polveri e del polimero così ottenuta è stata usata per depositare un sottile strato del composito su un foglio di alluminio, coprendo una superficie di 81 cm². Dopo aver fatto evaporare l'acqua portando il foglio di alluminio su una piastra riscaldata a 90-100 °C, la procedura è stata ripetuta diverse volte in modo da utilizzare l'intera sospensione. Lo spessore del nastro elettrodo così ottenuto varia tra i 60 e 100 μm. La composizione del nastro elettrodico è costituito dal 78% in peso $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 10% in peso PVA, e 12% in peso di carbone. Dal nastro elettrodico sono stati poi ritagliati degli elettrodi circolari con un diametro di 12 mm. Il peso degli elettrodi varia tra i 10.5 e 16.0 mg, con un carico specifico di materiale attivo compreso tra 9,3 e 14,1 mg cm⁻². Prima della caratterizzazione elettrochimica gli elettrodi sono stati essiccati per riscaldamento sotto vuoto a 80 °C per 12 h. Una procedura simile è stata utilizzata per preparare un nastro elettrodo privo del materiale attivo. In questo caso 0,10 g di carbone sono stati miscelati con una dispersione acquosa di PVA additivata con TG. Quest'ultima è stata preparata aggiungendo 8 g di acqua a 0,16 g di una sospensione acquosa al 60 del polimero. Anche in questo caso, la miscela è stata utilizzata per depositare un sottile strato di composito su un foglio di alluminio. Dopo essiccamento in aria a 90-100° C, la procedura è stata

ripetuta fino a consumare l'intera sospensione. L'elettrodo polarizzante è stato utilizzato per valutare la finestra di stabilità elettrochimica del polimero.

2.3 Morfologia e composizione del mastro elettrodo

La morfologia e composizione del nastro elettrodo sono state valutate usando un microscopio elettronico a scansione (SEM). Le microfotografie ad alto ingrandimento sono state ottenute utilizzando un JEOL JSM-5510LV. La composizione chimica è stata mappata tramite spettroscopia a dispersione di energia (EDS) con il sistema IXRF EDS-2000. I campioni sono stati montati direttamente su un substrato di carbone conduttivo con un nastro biadesivo. La densità dei materiali è stata determinata utilizzando un picnometro ad elio (Micromeritics AccuPyc). La Figura 2 mostra una immagine a basso ingrandimento (50x) della superficie dell'elettrodo. L'area mostrata nella figura ha una superficie di circa 4 mm². L'area dell'elettrodo appare liscia e solcata da profonde scanalature che partendo dalla superficie del substrato di alluminio utilizzato come collettore di corrente risalgono verso la superficie dell'elettrodo.

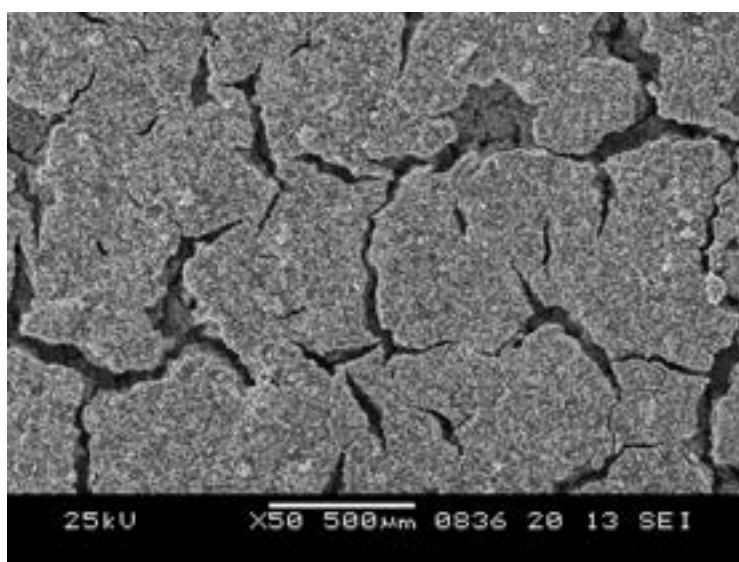


Figura 2. Immagine a basso ingrandimento (50X) della superficie dell'elettrodo preparato con il PVA addizionato con triacetina.

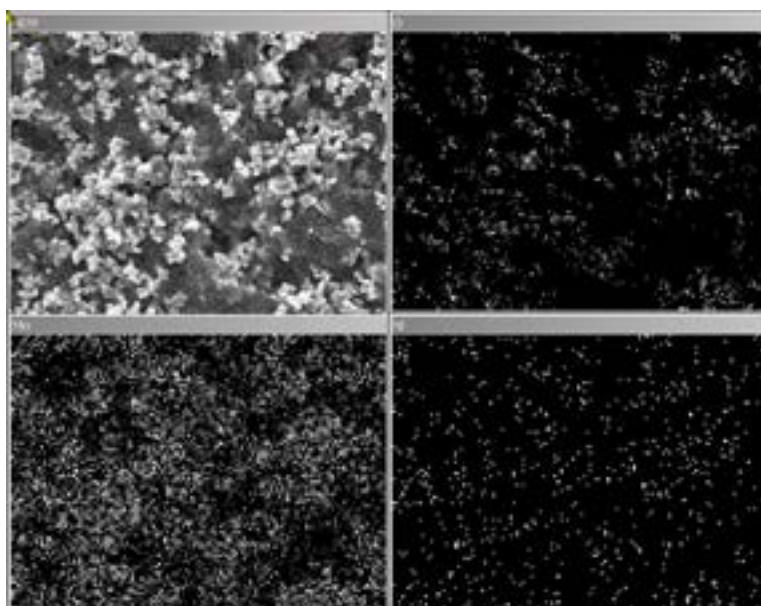


Figura 3. in alto a sinistra: immagine ad alto ingrandimento (1000X) della superficie dell'elettrodo e distribuzione dei vari costituenti del materiale attivo; ossigeno (in alto a destra), manganese (in basso a sinistra, e il nichel (in basso a destra).

A maggiore ingrandimento (1000X, Figura 3 in alto a sinistra) l'area appare ruvida e granulosa. La rugosità è principalmente dovuta alla presenza di numerose strutture emergenti dalla superficie dell'elettrodo e formata dall'aggregazione delle particelle del materiale attivo. Intorno a queste strutture si possono notare depressioni e cavità. L'analisi EDS (Figura 3) mostra che, ad eccezione dei punti in cui sono presenti le depressioni, sia il manganese che l'ossigeno appaiono uniformemente distribuiti sulla superficie dell'elettrodo. Lo studio della sezione trasversale (Figura 4) mostra che l'elettrodo è abbastanza compatto e ben aderente al substrato di alluminio. Lo spessore degli elettrodi, stimato attraverso l'immagine della sezione, è di circa 103 μm .

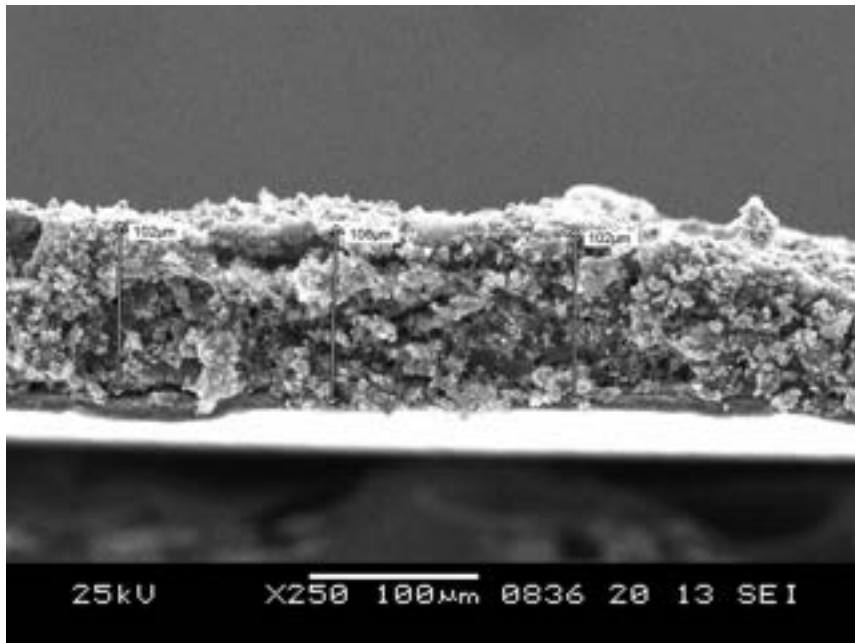


Figura 4. Immagine SEM a medio ingrandimento (250X) della sezione trasversale dell'elettrodo dalla quale è possibile valutare lo spessore dello stesso.

Per valutare la porosità degli elettrodi, sono state calcolate la densità teorica e apparente [28]. L'equazione (1) è stata utilizzata per valutare la densità teorica dell'elettrodo composito:

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

dove: d_t è la densità teorica dell'elettrodo denso (porosità 0%) [espressa in g cm^{-3}], $d_{p(i)}$ è la densità dell' i -esimo componente così come determinata dal picnometro ad elio [espressa in g cm^{-3}], e x_i è la frazione in peso del componente i .

La densità dei singoli componenti dell'elettrodo composito, come determinato dal picnometro di elio così come la loro percentuale nell'elettrodo, sono riportati in Tabella 1. A partire da ed utilizzando l'eq. 1, è possibile calcolare la densità teorica del nastro elettrodico che risulta pari a 3.16 g cm^{-3} .

Tabella 1. Densità e percentuale in peso dei componenti dell'elettrodo.

Materiale	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	Carbone	PVA
Densità [g/cm ³]	4.45	2.13	1.18
Percentuale in peso [%]	78	12	10

L'equazione (2) è stata utilizzata per calcolare la densità apparente (o geometrica) degli elettrodi:

$$d_a = \frac{m_s}{V_s} \quad (2)$$

dove: d_a è la densità apparente dell'elettrodo [espressa in g cm⁻³], m_s è la massa del campione [espressa in g] e V_s è il volume del campione [espressa in cm³]. Considerando il peso specifico degli elettrodi (10,5-16,0 mg), la loro area (1,13 cm²) e lo spessore (68-103 μm), è stata calcolata una densità apparente dell'elettrodo pari a 1.37 g cm⁻³.

L'equazione (3) è stata infine utilizzata per calcolare la porosità dell'elettrodo:

$$p = \frac{d_t - d_a}{d_t} 100 \quad (3)$$

dove: p è la porosità dell'elettrodo [espressa in %], d_a è la densità apparente dell'elettrodo [espressa in g cm⁻³] così come calcolata dall'Eq. (2) e d_t è la densità teorica dell'elettrodo [espressa in g cm⁻³] così come valutata utilizzando l'Eq. (1). La porosità dell'elettrodo calcolata utilizzando l'Eq. (3) è pari al 56,6%, un valore superiore a quello ottenuto in precedenza [23] per un elettrodo formato con il PVA. L'alto valore della porosità è probabilmente legato alla presenza dei solchi che determina un incremento degli spazi vuoti all'interno dell'elettrodo.

2.4 Caratterizzazione termica

La stabilità termica è stata verificata in azoto e aria tramite analisi termogravimetrica (TG) e analisi termica differenziale (DTA) utilizzando un analizzatore termogravimetrico modello SDT Q600 della TA Instruments equipaggiato con il software Thermal Solution (versione 1.4). Per l'elaborazione dei dati è stato utilizzato il software per analisi termica Universal Analysis, versione 2.5. La temperatura è stata calibrata utilizzando il punto di nichel Curie come riferimento. La massa è stata calibrata utilizzando dei contenitori in ceramica forniti di serie con lo strumento. Ossido di alluminio di elevata purezza è stato utilizzato come materiale di riferimento. Crogioli aperti di platino (con un diametro della sezione trasversale di 0,32 cm²) sono stati usati per contenere i campioni. Gli esperimenti sono stati eseguiti su campioni con un peso compreso tra 10 e 12 mg. La stabilità termica è stata valutata mediante riscaldamento del campione da temperatura ambiente fino a 750 °C ad una velocità di 10 °C min⁻¹. La temperatura di decomposizione è stata determinata individuando il valore di intersezione tra la linea basale del peso e la tangente estrapolata dai punti di flesso della curva peso/temperatura.

Il meccanismo di degradazione termica del PVA è ben noto. Il PVA degrada in due stadi consecutivi, corrispondenti dapprima alla de-acetilazione della catena polimerica e successivamente alla disintegrazione della catena poliolefinica [29]. Il primo stadio, che arriva fino a 400 °C, porta ad una perdita di peso di circa il 72%. Il secondo, che inizia a circa 450 °C, provoca la perdita della quasi totalità del peso. I profili TGA e DTG per l'elettrodo registrati in aria sono mostrati in Figura 5. Si osserva che non vi è alcuna perdita di peso fino a 250°C. Il primo step di degradazione, riferibile alla perdita di acido acetico, avviene a temperature comprese tra 227 e 360 °C con un massimo centrato a 321 °C. La seconda fase di degradazione comincia circa a 450 °C e continua fino a 600 °C con un massimo centrato a 550 °C. In questa seconda fase, il

carbonio aggiunto all'elettrodo per aumentarne la conducibilità elettrica viene bruciato, al pari della catena poliolefinica del polimero. La perdita di peso totale è di circa il 25%. Questa perdita risulta leggermente superiore alla somma della percentuale in peso del polimero (10%) e carbonio (12%).

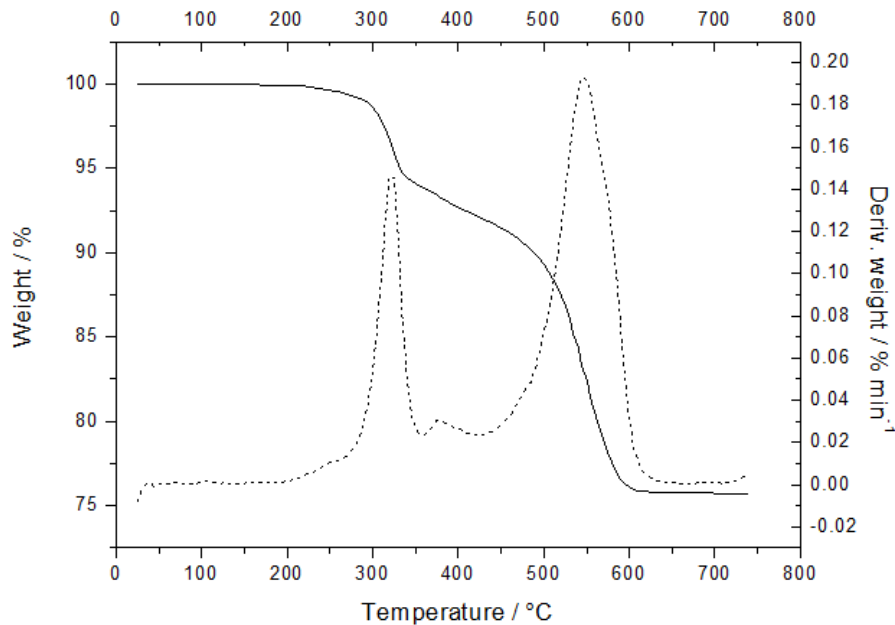


Figura 5. Termogravimetria (linea continua) e derivata del peso (linea tratteggiata) per l'elettrodo condotta in aria da temperatura ambiente fino a 750 °C ad una velocità di 10 °C min⁻¹.

2.5 Caratterizzazione elettrochimica

La stabilità elettrochimica del polimero e la ciclabilità degli elettrodi sono state esaminate in celle a bottone del tipo 2032. Degli elettrodi circolari da 14 mm sono stati ritagliati da un sottile foglio di litio metallico ed utilizzati simultaneamente come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Come separatore è stato utilizzato un foglio di lana di vetro. Una soluzione 1.0 M di LiPF₆ è stata preparata sciogliendo il sale in una miscela 1:1 di etilene carbonato/dietil carbonato. Questa miscela è stata utilizzata come soluzione elettrolitica. L'elettrodo preparato solo con il carbone e il polimero (senza il materiale attivo) è stato utilizzato per valutare la finestra di stabilità elettrochimica del polimero. Questo test è stato eseguito applicando una scansione di una tensione anodica partendo dalla potenziale di circuito aperto (OCV) e salendo ad una velocità di 0,1 mV s⁻¹. Le prestazioni della batteria a diversa velocità di scarica e la vita ciclica sono state valutate automaticamente tramite un ciclatore per batterie (Maccor 4000). La gestione dei materiali, la preparazione dell'elettrodo composito, l'assemblaggio delle celle e il test elettrochimico sono stati eseguiti a 20 °C in una camera secca (R.H. <0,1% a 20 °C). La Figura 6 mostra il risultato del test utilizzato per valutare-finestra stabilità elettrochimica. Questa misura è tratta da letteratura e si riferisce ad un test di valutazione della stabilità degli elettroliti polimerici [30]. La prova consiste nell'applicare una scansione voltammetrica in una cella costituita da un anodo di litio e da un catodo polarizzante. Questo è formato solo da carbone e dal polimero legante. La tensione della cella viene portata dalla tensione di circuito aperto (OVC) verso tensioni superiori misurando la corrente che fluisce attraverso il sistema. La Figura 6 riporta appunto il flusso di corrente in funzione della tensione applicata.

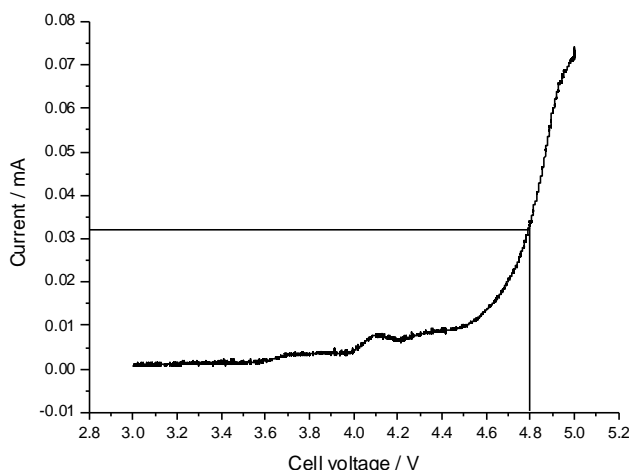


Figura 6. Curva di polarizzazione di un elettrodo contenente una miscela di carbone e PVA al 50% in peso. La misura è stata condotta in una cella contenente un contro-elettrodo di litio che fungeva anche da elettrodo di riferimento.

Si può osservare che il flusso di corrente rimane molto basso, una frazione di μA , fin quando la tensione di cella non arriva a raggiungere i 4.0 V. Per valori di tensione superiori una corrente di moderata intensità comincia a fluire attraverso la cella. Questo indica il verificarsi di una reazione anodica all'elettrodo inerte, molto probabilmente l'ossidazione dell'anione. Il valore della corrente rimane tuttavia molto basso (circa 8 μA a 4.5 V), pertanto la velocità di questa reazione di ossidazione (proporzionale all'intensità della corrente) è molto bassa. Infine, per valori di polarizzazione superiori ai 4.5 V, la corrente comincia rapidamente ad aumentare. Quando la tensione di cella raggiunge il valore di 4.8 V (condizione tipica di fine carica utilizzata per caricare batterie basate sul $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come materiale attivo,) la corrente che fluisce nel sistema raggiunge il valore di 32 μA . Questo valore è comunque basso rispetto ai valori utilizzati per caricare le batterie. Considerando che l'estrazione reversibile di una mole di Li ione per unità di formula chimica per il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ porta ad una capacità specifica teorica di 147 mAh g^{-1} , segue che la corrente usata per caricare a C/10 rate elettrodo contenente 10 mg di materiale attivo (simile al peso di alcuni degli elettrodi preparati in questo lavoro) è di circa 147 μA , 4-5 volte superiore della corrente parassita precedentemente misurata.

Per valutare le prestazioni dell'elettrodo, una cella è stata ciclata galvanostaticamente a C/10 tra 4.8 e 3.0 V. La Figura 7 mostra i profili di tensione in carica e scarica registrati durante il primo ciclo. Durante la fase di carica è possibile osservare un piccolo plateau localizzato a 4.1 V ed uno più esteso a 4.7 V. Il primo plateau proviene dall'ossidazione di Mn^{3+} a Mn^{4+} mentre il secondo è legato all'ossidazione del Ni^{2+} a Ni^{4+} [31]. Al termine del processo di carica l'elettrodo è riuscito ad accumulare circa 124 mAh g^{-1} , valore calcolato basandosi sul peso del materiale attivo contenuto nell'elettrodo. Nella fase di scarica si osservano nuovamente i due plateau, sebbene caratterizzati da una piccola isteresi nei valori di tensione caratteristici. Al termine della scarica la capacità specifica è di 122 mAh g^{-1} .

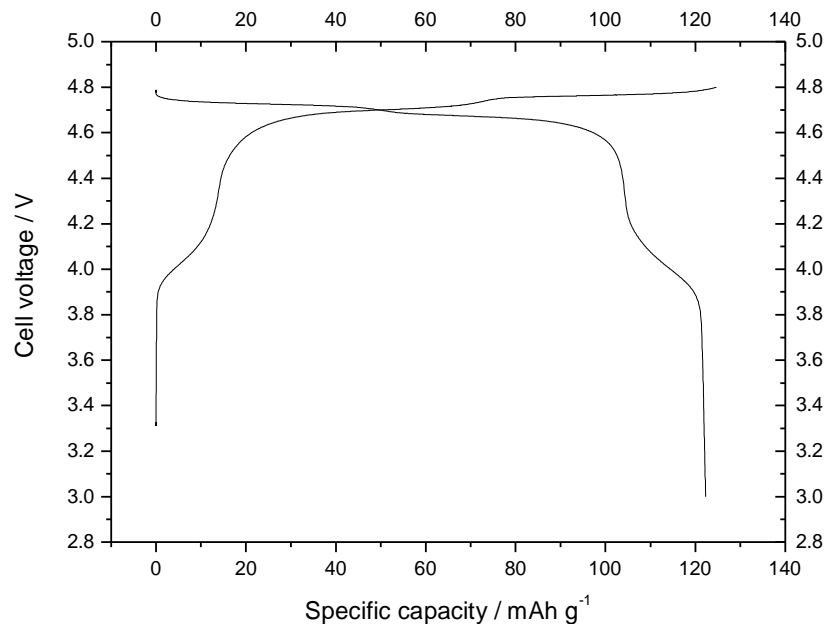


Figura 6. Profili di tensione esibiti durante il primo ciclo in carica e in scarica di una cella al litio contenente un elettrodo preparato utilizzando il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come materiale attivo ed il PVA come legante. La misura è stata effettuata con una corrente di carica e scarica pari a $C/10$.

La cella si comporta pertanto in modo altamente reversibile con un'efficienza Coulombiana superiore al 98%. Per valutare la ciclabilità degli elettrodi, la cella è stata caricata galvanostaticamente a *rate* pari 1C fino a 4.80 V e successivamente caricata potenziostaticamente a 4.80 V, fino a quando la corrente non diminuisce ad un valore pari a $C/10$ (carica di tipo top-off). La Figura 8 mostra i profili di tensione e corrente di un tipico ciclo di carica e scarica (in particolare il 25° ciclo). In carica, la tensione raggiunge il valore di top-off dopo aver accumulato circa il 50% della capacità totale, essendo la quota restante immagazzinata durante la fase di carica potenziostatica. In questa *step* potenziostatico, nel profilo della corrente è possibile osservare un'inflessione localizzato a circa 80 mAh g^{-1} . Prima dell'inflessione la corrente tende a scendere rapidamente raggiungendo un valore di circa 80 mA g^{-1} . Dopo il punto di flesso la corrente continua a diminuire meno rapidamente fino a raggiungere la condizione di fine carica (corrispondente ad un valore di corrente specifica inferiore a 13 mA g^{-1}). Durante tutto il processo di carica la capacità accumulata è di 114 mAh g^{-1} . Nella fase di scarica successiva, condotta ad un *rate* pari a 3C, la caduta di tensione iniziale è molto alta. Questo è dovuto al fatto che la caduta ohmica è fortemente influenzata dall'alto valore della corrente di scarica: la tensione, subito dopo il processo potenziostatico di carica, scende da 4.8 V a 4.47 V.

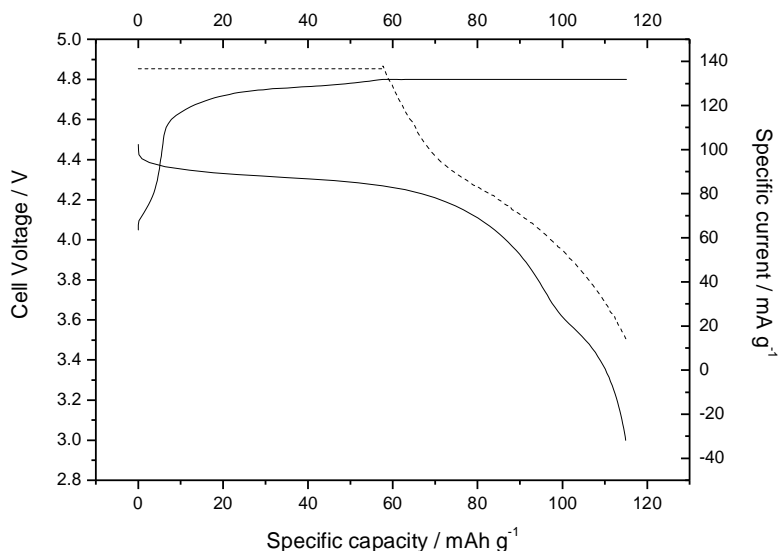


Figura 8. Profili di tensione (linea continua) e di corrente (linea tratteggiata) in funzione della capacità specifica registrati durante il 25° ciclo per una cella litio contenente un elettrodo preparato utilizzando il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come materiale attivo ed il PVA come legante. La misura è stata effettuata con una corrente di carica pari a $C/10$ seguita da uno step potenziostatico a 4.8 V. La cella è stata scarica a 3C rate.

In seguito, la tensione di cella raggiunge un plateau con un valore di tensione centrato a 4.31 V durante il quale viene rilasciata circa il 70% della carica accumulata. Poi la tensione scende a 3.5 V, valore in cui viene rilasciata la restante quota della capacità, per arrivare quindi a 3.0 V, a cui corrisponde la condizione di fine scarica. La capacità specifica in scarica è di 113 mAh g^{-1} , praticamente più del 98% della capacità accumulata nel precedente *step* di carica.

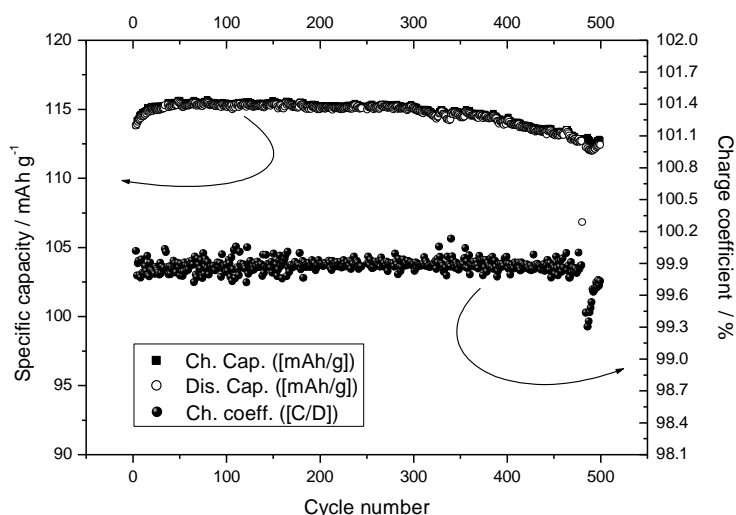


Figura 9. Variazione della capacità specifica e del coefficiente di carica in funzione del numero di cicli per la cella descritta in Figura 8.

La Figura 9 mostra la variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli. La capacità specifica tende leggermente ad aumentare con il progredire del numero dei cicli, per raggiungere un valore di circa 115 mAh g^{-1} al 50° ciclo. La cella non presenta alcuna perdita di capacità nei cicli successivi così che questo valore di capacità specifica è mantenuto invariato durante i 300 cicli successivi. Dopo 300 cicli si osserva un

leggerissimo declino della capacità. Dopo 500 cicli di scarica e carica profonda la capacità specifica è ancora pari a 112 mAh g^{-1} . La ritenzione di capacità dopo 500 cicli risulta pari al 97,4% della capacità massima raggiunta dalla cella. Un notevole risultato è che il valore dell'efficienza Coulombica rimane poco sopra il 99,8% per oltre 450 cicli. È ben noto che l'instabilità meccanica a livello dell'interfaccia elettrodica (elettrodo/collettore di corrente oppure interfacce carbone/materiale attivo) porta all'isolamento delle particelle del materiale attivo e alla delaminazione dell'elettrodo. Questi fattori sono considerati essere i principali responsabili della perdita di capacità della cella e quindi la compromissione delle prestazioni delle batterie litio-ione [32]. Al contrario, l'elevata ritenzione di capacità dimostrata dall'elettrodo è probabilmente legata all'elevata flessibilità del legante che permette di tollerare maggiormente il movimento del materiale attivo durante i processi di carica e scarica, evitando il verificarsi del distacco di questo dalle particelle di carbone conduttivo e di queste ultime dal collettore di corrente.

Per valutare l'effetto della corrente di scarica sulla capacità specifica, l'elettrodo è stato ciclato a varie correnti di scarica, pari a $C/10$, $C/5$, $1C$, $2C$, $3C$ e $5C$. Le prove sono state eseguite caricando l'elettrodo galvanostaticamente a C rate fino a 4.80 V e potenziostaticamente a 4.80 V , fino a quando la corrente non è scesa ad un valore pari a $C/10$. La Figura 10 mostra i profili di tensione in scarica registrati alle differenti correnti di scarica.

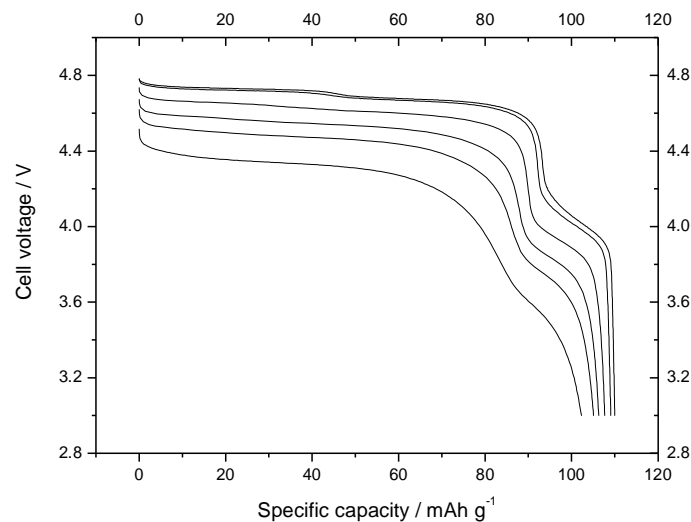


Figura 10. Profili di tensione in funzione della capacità specifica per una cella al litio contenente un elettrodo preparato utilizzando il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come materiale attivo ed il PVA come legante e ciclata a varie correnti di scarica corrispondente a $C/10$, $C/5$, $1C$, $2C$, $3C$ e $5C$.

È facile osservare che l'elettrodo è in grado di sostenere elevate correnti pur conservando gran parte della propria capacità, in quanto proprio la capacità in scarica risulta quasi insensibile alle variazioni di corrente. L'elettrodo fornisce circa il 93% della capacità nominale, valutata a $C/10$ rate quando è scaricata a corrente 50 volte superiore ($5C$ rate). Questo risultato è sicuramente correlato ad una bassa resistenza dell'elettrodo, probabilmente dovuta ad una migliore adesione del materiale attivo con il carbone, un fenomeno che porta ad un miglioramento delle prestazioni soprattutto ad alta velocità di scarica.

Per valutare la risposta in potenza del sistema è stato utilizzato un metodo elettrochimico precedentemente proposto in letteratura [33,34]. Il metodo si basa sul calcolo di un parametro k (in ore) definito dall'equazione:

$$Q = Q_0 - k * I_m \quad (4)$$

Dove Q [espressa in mAh g^{-1}] è la capacità specifica esibita alla corrente specifica I_m [espressa in mA g^{-1}] (essendo la corrente specifica la corrente di scarica divisa per la massa del materiale attivo nell'elettrodo) e

Q_0 [espressa mAh g^{-1}] è la capacità teorica specifica nominale (la capacità specifica esibita al rate inferiore di scarica pari a $C/10$). Maggiore è il parametro k , peggiore le prestazioni in potenza dell'elettrodo in termini di potenza. La Figura 11 mostra la capacità specifica in funzione della corrente specifica. Si nota una correlazione lineare per correnti di scarica superiori a $C/10$. Dalla figura è possibile estrapolare il valore del parametro k , che è stato calcolato essere pari a 0.01 ore. Questo valore è inferiore a quello trovato per elettrodi basati sul LiFePO_4 e PVA e conferma la buona risposta in corrente degli elettrodi preparati utilizzando il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ come materiale attivo e il PVA come legante.

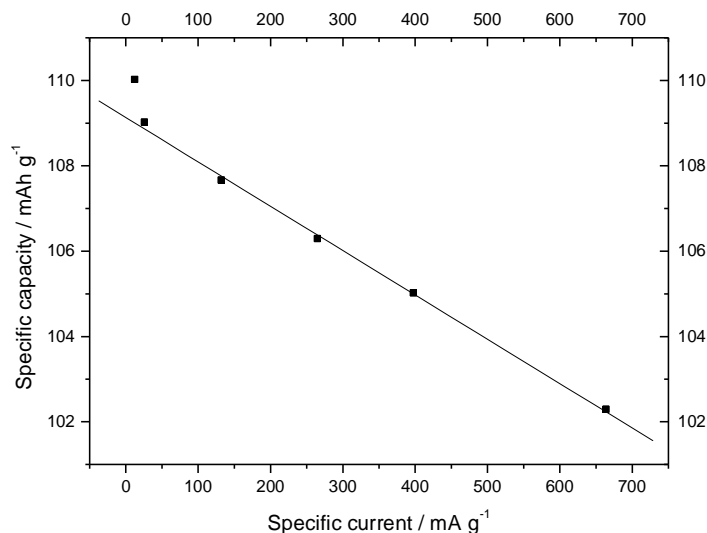


Figura 11. Variazione della capacità specifica in funzione della corrente specifica per la cella descritta in figura 10.

La Figura 12 mostra la capacità specifica in funzione del numero di cicli quando la cella è ciclata a varie velocità di scarica. Anche in questo caso è possibile osservare un'elevata ritenzione di capacità: la cella ha ciclato per 400 cicli senza alcuna perdita di capacità. Durante i successivi 100 cicli si osserva una leggera perdita di capacità. In ogni caso, le prestazioni dell'elettrodo sono ancora più che sufficienti, anche dopo 550 cicli di scarica profonda, essendo in grado di scaricare tra il 94% ed il 97% della massima capacità raggiunta.

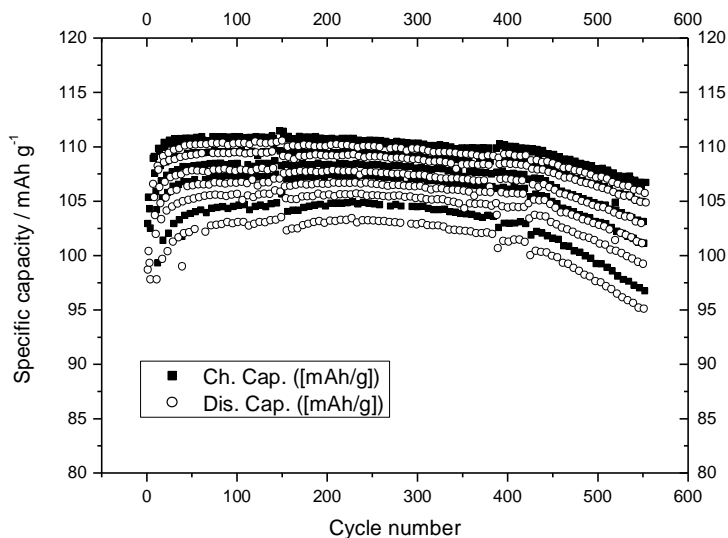


Figura 12. Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli a varie correnti di scarica corrispondenti a $C/10$, $C/5$, $1C$, $2C$, $3C$ e $5C$.

3 Conclusioni

In questo lavoro si è dimostrato che l'aggiunta di GT al PVA permette la realizzazione un elettrodo polarizzate caratterizzato da una elevata stabilità elettrochimica, tale da consentire l'uso del PVA come legante per elettrodi ad alta tensione di lavoro quali il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Questi elettrodi sono stati realizzati e di essi è stata calcolata la densità teorica e quella apparente. Dal loro confronto è stato possibile calcolare la porosità dell'elettrodo, che è risultato molto poroso. L'elevata porosità deve però essere ascritta alla particolare morfologia dell'elettrodo che risulta solcato da numerose scanalature. Ne segue che la preparazione dell'elettrodo dovrebbe essere rivista per ottimizzare la densità di energia. Una diversa preparazione dell'elettrodo, ad esempio tramite *doctor balde* potrebbe produrre un elettrodo più uniforme e meno poroso. L'elettrodo è stato utilizzato per realizzare una cella. Come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento è stato utilizzato un disco di litio di metallo. La cella ha mostrato una eccezionale ritenzione di capacità sia in funzione del numero dei cicli che della corrente di scarica. La cella è stata capace di ciclare per 500 cicli con un'ottima ritenzione di capacità ed una sorprendente efficienza Coulombica. La ritenzione di capacità al 500° ciclo è risultata essere del 97.4% e l'efficienza Coulombica ha raggiunto il 99,9%. La capacità esibita dall'elettrodo è risultata quasi insensibili all'aumento della corrente di scarica. L'elettrodo è riuscito a fornire il 93% della capacità esibita a C/10 quando è stato scaricato a correnti 50 volte superiori. L'ottima risposta in corrente dell'elettrodo è stata valutata tramite il parametro k che caratterizza la risposta in potenza del sistema, il cui valore è stato stimato pari a 0,01 ore. Un valore basso se comparato ad altri sistemi elettrochimici. Questo risultato è stato correlato alla bassa resistenza dell'elettrodo ed alla migliore adesione del materiale attivo con il carbone che è stato utilizzato per aumentare la conducibilità elettrica dell'elettrodo. L'aumentata adesione e la possibilità di sopportare le variazioni di volume che subisce il materiale attivo durante il processo di litiazione/delitiazione senza determinare il distacco del carbone dalle particelle del materiale attivo, portano ad un miglioramento delle prestazioni che si manifestano non solo come una migliore utilizzabilità del materiale attivo anche ad elevate correnti di scarica ma anche come un aumento della vita ciclica dell'elettrodo.

4 Riferimenti bibliografici

1. S.-L. Chou, Y. Pan, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, and S.-X. Dou, Small things make a big difference: binder effects on the performance of Li and Na batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 20347 (2014).
2. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, and G. Yushin, Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 3004 (2010).
3. A.M. Stephan and Y. Saito, Ionic conductivity and diffusion coefficient studies of PVdF HFP polymer electrolytes prepared using phase inversion technique, *Solid State Ion.* 148, 475 (2002).
4. J.Y. Song, Y.Y. Wang, and C.C. Wan, Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 77, 183 (1999).
5. M. Yoo, C.W. Frank, S. Mori, and S. Yamaguchi, Effect of poly(vinylidene fluoride) binder crystallinity and graphite structure on the mechanical strength of the composite anode in a lithium ion battery, *Polymer* 44, 4197 (2003)
6. Y. Takahashi, F. Suzuki, and T. Iwasaki, US005415958A (1995).
7. J. Li, R. Klöpsch, S. Nowak, M. Kunze, M. Winter, and S. Passerini, Investigations on cellulose-based high voltage composite cathodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 196, 7687 (2011).

8. S.F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, and M. Winter, Low Cost, Environmentally Benign Binders for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 157, A320 (2010).
9. H. Maleki, G. Deng, and I. Kerzhner-Haller, Thermal stability studies of binder materials in anodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147, 4470 (2000).
10. Ph. Biensan, B. Simon, J.P. Peres, A. de Guibert, M. Broussely, J.M. Bodet, F. Pertont, On safety of lithium-ion cells, *J. Power Sources* 81-82, 906 (1999).
11. L. El Ouatani, R. Dedryvère, J.-B. Ledeuil, C. Siret, P. Biensan, J. Desbrières, and D. Gonbeau, Surface film formation on a carbonaceous electrode: Influence of the binder chemistry, *J. Power Sources* 189, 72 (2009).
12. D.L. Wood III, J. Li, C. Daniel, Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries, *J. Power Sources* 275 (2015) 234-242.
13. N.Yabuuchi, Y. Kinoshita, K. Misaki, T. Natsuyama, S. Komaba, Electrochemical Properties of LiCoO₂ Electrodes with Latex Binders on High-Voltage Exposure, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A538-A544.
14. M. He, L.-X. Yuan, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, Y.-H. Huang, Enhanced Cyclability for Sulfur Cathode Achieved by a Water-Soluble Binder, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 15703-15709.
15. M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M.W. Mehrens, R. Marassi, High performance, environmentally friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on TiO₂ anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose, *J. Power Sources* 196 (2011) 9665-9671.
16. S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.-J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, Comparative Study of Sodium Polyacrylate and Poly(vinylidene fluoride) as Binders for High Capacity Si-Graphite Composite Negative Electrodes in Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1380-1389.
17. M. Sun, H. Zhong, S. Jiao, H. Shao, L. Zhang, Investigation on Carboxymethyl Chitosan as New Water Soluble Binder for LiFePO₄ Cathode in Li-Ion Batteries, *Electrochim. Acta* 127 (2014) 239-244.
18. S. Klamor, M. Schröder, G. Bruncklaus, P. Niehoff, F. Berkemeier, F.M. Schappacher, M. Winter, On the interaction of water-soluble binders and nano silicon particles: alternative binder towards increased cycling stability at elevated temperatures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 175 (2015) 632-641.
19. L. Qiu, Z. Shao, D. Wang, F. Wang, J. Wang, Novel polymer Li-ion binder carboxymethyl cellulose derivative enhanced electrochemical performance for Li-ion batteries, *Carbohydr. Polym.* 112 (2014) 532-538.
20. I. Doberdo, N. Löffler, N. Laszczynski, D. Cericola, N. Penazzi, S. Bodoardo, G.-T. Kim, S. Passerini, Enabling aqueous binders for lithium battery cathodes - Carbon coating of aluminum current collector. *J. Power Sources* 248 (2014) 1000-1006.
21. K. Soeda, M. Yamagata, M. Ishikawa, Outstanding features of alginate-based gel electrolyte with ionic liquid for electric double layer capacitors. *ECS Trans* 64 (2015) 13-22.
22. P.P. Prosini, C. Cento, M. Carewska, A. Masci, Poly vinyl acetate used as a binder for the fabrication of a LiFePO₄-based composite cathode for lithium-ion batteries, *Solid State Ionics* 274 (2015) 34-39.
23. P.P. Prosini, M. Carewska, A. Masci, A high voltage cathode prepared by using polyvinyl acetate as a binder. *Solid State Ionics*, 274 (2015) 88-93.

24. R. Santhanam, B. Rambabu. Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material, *J. Power Sources* 195 (2010) 5442-5451.
25. A. Hasabnis, S. Mahajani, Entrainer-based reactive distillation for esterification of glycerol with acetic acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9058-9067.
26. N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14 (2010) 987-1000.
27. J. Zhu, X. Li, C. Huang, L. Chen, L. Li, Plasticization effect of triacetin on structure and properties of starch ester film, *Carbohydr. Polym.* 94 (2013) 874-881.
28. G.B. Appetecchi, M. Carewska, F. Alessandrini, P.P. Prosini, S. Passerini, Characterization of PEO-based composite cathodes - I. Morphological, thermal, mechanical, and electrical properties, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 451-459.
29. T. Uyar, A.E. Tonelli, J. Hacaloğlu, Thermal degradation of polycarbonate, poly(vinyl acetate) and their blends, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 2960-2967.
30. N. Yuca, H. Zhao, X. Song, M.F. Dogdu, W. Yuan, Y. Fu, V.S. Battaglia, X. Xiao, G.A. Liu, Systematic Investigation of Polymer Binder Flexibility on the Electrode Performance of Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 17111-17118.
31. Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J.R. Dahn, Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 205-213.
32. S. Sylla, J.-Y. Sanchez, M. Armand, Electrochemical study of linear and cross linked POE-based polymer electrolytes, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1699-1701.
33. P.P. Prosini, Modelling the voltage profile for LiFePO_4 , *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1925-A1929.
34. C. Fongy, A.C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, Ionic vs Electronic Power Limitations and Analysis of the Fraction of Wired Grains in LiFePO_4 Composite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A885-A891.