



Ricerca di Sistema elettrico

## Uso di additivi per la realizzazione di stese elettrodiche basate su polimeri idrosolubili

M. Di Carli, L. Della Seta, A. Aurora, Pier Paolo Prosinì

USO DI ADDITIVI PER LA REALIZZAZIONE DI STESE ELETTRODICHE BASATE SU POLIMERI IDROSOLUBILI

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

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Materiali e tecnologie per l'accumulo d'energia per il sistema elettrico

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 VOLTAMMETRIA A SCANSIONE LINEARE .....	6
2.2 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI .....	7
2.3 ANALISI MORFOLOGICA (SEM).....	11
2.4 ANALISI ELETTROCHIMICA.....	17
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	23
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	23

## Sommario

Il processo acquoso per la fabbricazione di elettrodi sta attualmente suscitando sempre più interesse, sia per l'aspetto di sostenibilità ambientale che per la considerevole riduzione dei costi, tuttavia, lavorare in fase acquosa presenta un inconveniente dovuto all'agglomerazione della maggior parte degli ossidi, compreso il  $\text{LiFePO}_4$  spesso scelto come materiale attivo per i suoi valori elevati di energia e potenza specifica. Fino ad ora l'unico approccio efficace per prevenire l'agglomerato di polveri si è rivelato essere quello che prevede l'aggiunta di appropriati disperdenti. In questo lavoro viene evidenziato come le caratteristiche fisiche e le proprietà elettrochimiche di un catodo a base di  $\text{LiFePO}_4$  sono diverse in funzione della natura degli additivi aggiunti. Sono stati realizzati elettrodi con  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo, carbone super P come materiale conduttivo e due colle, la metacrilata Crilat o l'EtilenVinilAcetato (EVA) della Vinavil s.p.a come leganti polimerici. Additivi funzionali, come disperdenti o tensioattivi, sono stati aggiunti durante la fase di preparazione dei nastri catodici al fine di migliorare le proprietà di omogeneità e di adesione delle stese. Gli elettrodi sono stati caratterizzati morfologicamente mediante Microscopio a Scansione Elettronica (SEM) e dal punto di vista elettrochimico. La loro caratterizzazione elettrochimica in celle al litio ha permesso di determinare la densità di corrente degli elettrodi ed il loro comportamento in funzione della capacità specifica e del numero di cicli stabili. Quando accoppiati al litio metallico, i materiali hanno mostrato differenti valori di capacità specifica ed una diversa stabilità con il progredire della ciclazione. Dal punto di vista morfologico non è stato possibile trovare una correlazione con le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi. In particolare i due additivi Hypermer KD24 e Synperonic 105 hanno permesso di migliorare sia la maneggiabilità degli 'slurry' che le caratteristiche elettrochimiche, dimostrando di essere disperdenti efficaci per il sistema  $\text{LiFePO}_4$ /carbone/Crilat.

## 1 Introduzione

Il tipico catodo di una batteria agli ioni litio, è costituito da una miscela di particelle agglomerate di materiale attivo (serbatoio di litio nell'elettrodo) e di additivi, conduttivi e non, depositati sul collettore di corrente. Gli additivi si possono distinguere in tre categorie: quelli conduttivi, come il carbone e la grafite, i leganti polimerici e gli additivi funzionali; il legante svolge il ruolo di mantenere i materiali attivi e il carbone coesi tra di loro ed adesi sul foglio porta corrente, mentre gli additivi funzionali quali tensioattivi, disperdenti e plastificanti possono migliorare la conducibilità e favorire anch'essi l'adesione [1,2]. In particolare, il ruolo dei disperdenti è quello di adsorbirsi sulla superficie delle particelle e, quindi, di mantenere una distanza adeguata tra le particelle attraverso una repulsione elettrostatica e/o sterica riducendo così la tendenza all'agglomerazione. La cooperazione tra i diversi componenti contribuisce al miglioramento delle proprietà elettrochimiche [3]. La scelta tra gli additivi può variare da sistema a sistema e in base alle applicazioni previste, in quanto l'impatto degli additivi sulle prestazioni degli elettrodi è strettamente associato al tipo di materiale catodico. Tra tutte le strategie di progettazione e formulazione elettrodiche esistenti, per migliorarne le proprietà conduttive e meccaniche, il metodo più semplice, scalabile ed economico è la scelta e l'utilizzo di additivi specifici. La sospensione di inchiostro elettrodico gioca un ruolo centrale nel processo di fabbricazione: il comportamento della sospensione è determinato dal rapporto delle materie prime (materiale attivo e additivi), dalla procedura e dalla sequenza di miscelazione. Il processo di preparazione dello 'slurry' prevede una prima fase di miscelazione delle polveri e degli additivi seguita dalla deposizione della sospensione sul collettore di corrente; seguono poi le fasi di essiccazione e di calandratura del nuovo elettrodo e infine si procede all'assemblaggio della cella.

Il processo per la fabbricazione di elettrodi in fase acquosa sta attualmente suscitando sempre più interesse, sia per il suo aspetto di sostenibilità ambientale che per la considerevole riduzione dei costi, tuttavia lavorare in fase acquosa presenta un inconveniente dovuto all'agglomerazione della maggior parte degli ossidi, compreso il  $\text{LiFePO}_4$  spesso scelto come materiale attivo per i suoi valori elevati di energia specifica e potenza specifica [4,5,6]. Attualmente, il litio ferro fosfato (LFP)  $\text{LiFePO}_4$ , che appartiene alla classe delle fosfo-olivine di litio, è uno dei materiali maggiormente studiati e sviluppati a livello industriale [7]. Questo materiale è molto stabile anche alle alte temperature, è ecocompatibile e poco costoso, in quanto si trova in natura sotto forma di minerale e i singoli elementi che lo compongono sono piuttosto abbondanti. Fino ad ora l'unico approccio efficace per prevenire l'agglomerato di polveri si è rivelato essere quello che prevede l'aggiunta di appropriati disperdenti [8]. In questo lavoro viene evidenziato come le caratteristiche fisiche e le proprietà elettrochimiche di un catodo a base di  $\text{LiFePO}_4$  sono diverse in funzione della natura e percentuale di additivi aggiunti. Gli elettrodi testati sono stati quindi realizzati con  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo, carbone super P come materiale conduttivo e due colle, la metacrilata Crilat o l'EtilenVinilAcetato (EVA) della Vinavil s.p.a come leganti polimerici. Le due colle sono state confrontate in precedenti lavori, ed hanno mostrato comportamenti elettrochimici analoghi risultando inattive nell'intervallo di potenziale di lavoro in esame; l'utilizzo dell'una o dell'altra influisce solo nella meccanica delle stese, aspetto non in studio nel presente lavoro e possono essere utilizzate indistintamente senza significative variazioni nelle prestazioni elettrochimiche. Disperdenti o tensioattivi sono stati aggiunti in piccole dosi al materiale catodico, con l'obiettivo di ottenere una distribuzione omogenea delle particelle solide nel mezzo liquido e di migliorare le caratteristiche elettrochimiche garantendo la stabilità a lungo termine del sistema. Gli elettrodi sono stati caratterizzati anche dal punto di vista morfologico nel tentativo di correlare la struttura elettrodica con le proprietà elettrochimiche.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

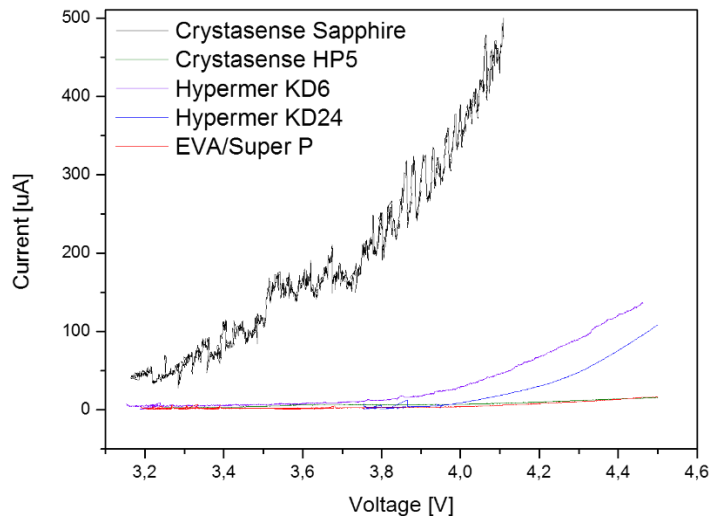
### 2.1 Voltammetria a scansione lineare

In questo lavoro la prima analisi effettuata è stata la voltammetria a scansione lineare con l'obiettivo di testare, valutare e quindi selezionare gli additivi funzionali inerti da poter includere nella preparazione dei nastri catodi. Questa metodologia permette di valutare se gli additivi analizzati interferiscono nelle reazioni elettrochimiche delle batterie al litio, permettendo di misurare l'intensità di corrente all'interno di una cella elettrochimica al variare della finestra di potenziale. È importante che gli additivi funzionali non partecipino alle reazioni di ossidoriduzione, devono perciò essere specie inerti, ossia elettrochimicamente inattive nel range di potenziale in cui la cella opera. Se gli additivi aggiunti in soluzione insieme all'elettrolita, sono specie elettrochimicamente attive, quindi in grado di ossidarsi o ridursi, parteciperanno attivamente alle reazioni all'interno della cella generando corrente elettrica. Dal variare della corrente elettrica, è stato possibile, determinare quale degli additivi è capace di interferire nel processo elettrochimico nella finestra di potenziale di lavoro tipicamente compresa tra i 2 V- 4 V. Ogni singolo additivo (**Tabella 1**) è stato aggiunto direttamente all'elettrolita LP30, invece che nella stesa elettrodoica che è costituita solamente da carbone e legante (elettrodo "bianco"), prima dell'analisi voltammetrica, al fine di valutare il contributo di ciascun additivo aggiunto. È stata effettuata una prima prova "in bianco" per valutare il comportamento del sistema EVA/carbone con l'aggiunta dell'elettrolita in assenza di additivi. Quindi stabilita la variazione di corrente per l'elettrodo tal quale, sono stati aggiunti gli additivi ed è stata osservata la variazione di corrente in funzione dell'incremento di potenziale.

**Tabella 1.** Elenco degli additivi Croda testati mediante voltammetria a scansione lineare.

Additivi croda	Caratteristiche	Funzione
<b>Crystasense Sapphire</b>	Polimero acrilico	Tensioattivo
<b>Hypermer KD24-SS-(RB)</b>	Disperdente oligomero anionico	Disperdere stabilmente particolato in sistemi a base acquosa e/o solvente
<b>Crystasense HP5</b>	Polimero amidico	Modificare la viscosità
<b>Hypermer KD6</b>	Disperdente polimerico non ionico	Disperdere stabilmente particolato in sistemi a base acquosa

I valori massimi di corrente raggiunti in seguito all'aggiunta dell'elettrolita LP30 all'elettrodo costituito da carbone KJB/colla EVA in un range di potenziale compreso tra 3.1 V (potenziale iniziale dell'elettrodo) e 4.5 V (valore limite impostato), sono di circa 20  $\mu$ A (**Figura 1**). L'aggiunta dell'additivo Crystasense Sapphire nell'elettrolita ha determinato un sostanziale aumento della corrente: il valore raggiunto è 500  $\mu$ A per valori di potenziale superiori a 4.35 V. Di contro, l'aggiunta dell'additivo Crystasense HP5, una resina poliamidica, non ha provocato alcuna variazione di corrente anche ai valori limite di potenziale impostato (4.5 V). L'aggiunta dell'additivo KD24-SS-Hypermer dopo i 4 V induce un aumento di corrente graduale fino a raggiungere 100  $\mu$ A al valore limite di 4.5 V. Infine l'aggiunta dell' additivo Hypermer KD6 ha evidenziato un modesto incremento della corrente fino a 138  $\mu$ A per valori di potenziale intorno a 4.5 V. In conclusione dall' analisi di questi quattro additivi si evince che una stesa elettrodoica potrebbe essere preparata aggiungendo l'additivo Crystasense HP5, come anche l'aggiunta degli Hypermer KD6 e KD24, potrebbe essere parzialmente tollerata anche per potenziali di lavoro superiori a 4. È stato invece escluso dalle analisi successive l'additivo Crystasense Sapphire.



**Figura 1.** Voltammetrie a scansione lineare sovrapposte dell'elettrodo EVA/carbone (curva rossa) con aggiunta dei singoli additivi nell'elettrolita LP30: Crystasense HP5 (verde), Hypermer KD24 (celeste), Hypermer KD6 (viola), Crystasense Sapphire (nero).

## 2.2 Preparazione degli elettrodi

Sono state realizzate diverse stese elettrodiche a base di  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo, colla Crilat (Vinavil s.p.a.) come legante, carbone Super P come materiale conduttivo aggiungendo singolarmente i vari additivi. Il legante polimerico Crilat, è una dispersione acrilica, solubile in acqua, auto reticolante progettata per i rivestimenti esterni in legno, in impieghi di falegnameria. Il polimero dopo l'evaporazione dell'acqua forma un film continuo, trasparente e lucido. Alla luce delle sue caratteristiche chimico-fisiche in questo lavoro è stato utilizzato per sostituire il legante fluorurato PVDF comunemente utilizzato per la preparazione dei nastri catodici. Gli effetti della variazione dei parametri chimici/fisici determinati dall'aggiunta dei diversi additivi funzionali sono stati valutati.

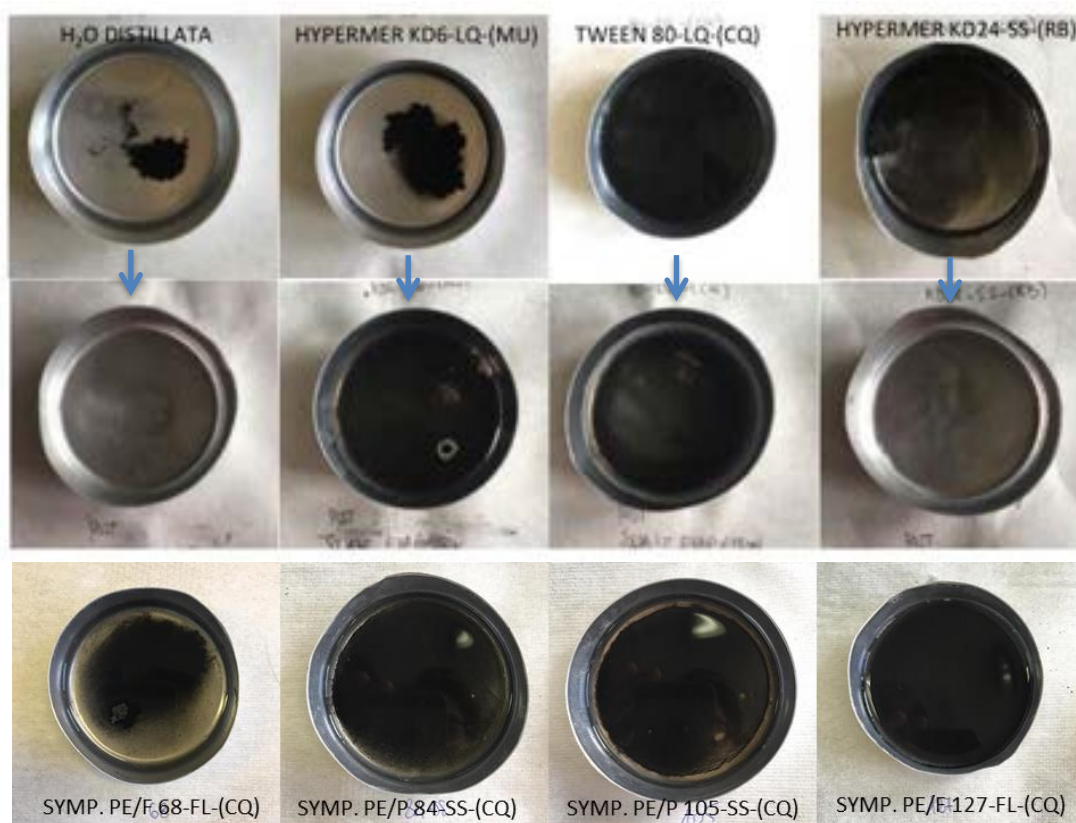
L'efficacia di un disperdente è legata alla natura del materiale da disperdere e dal mezzo in cui deve essere dissolta. Per questa ragione, prima di procedere alla loro verifica elettrochimica, l'azione disperdente di alcuni prodotti CRODA è stata valutata in modo qualitativo secondo una procedura semplice ma assolutamente indicativa della loro efficacia. Sono stati aggiunti disperdenti o tensioattivi, forniti da Croda, con l'obiettivo di valutare i loro effetti sulle proprietà meccaniche e di conseguenza sulle prestazioni elettrochimiche del film catodico. Oltre ai 3 disperdenti Crystasense HP5, Hypermer KD6 e KD24 selezionati in seguito all'analisi di voltammetria a scansione lineare (**Figura 1**) sono stati presi in considerazione anche i disperdenti scelti in un precedente rapporto tecnico (M. Di Carli e P.P. Prosini 2016) che avevano mostrato bassi valori di corrente all'aumentare del potenziale, nello specifico: Synperonic 127, Synperonic 84SS, Synperonic 68 e Synperonic 105. Come processo preliminare, il potere disperdente dei diversi additivi è stato valutato semplicemente sciogliendo i disperdenti in  $\text{H}_2\text{O}$  e aggiungendo successivamente la polvere  $\text{LiFePO}_4$ /carbone. Una piccola quantità di additivo (0,05g) è stata disciolta in 13 g di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata in tanti contenitori di alluminio quanti sono i disperdenti da testare. Dopo aver agitato bene per disciogliere il disperdente, in ciascun contenitore è stata aggiunta una punta di spatola della miscela  $\text{LiFePO}_4$ /SuperP (5:1) ed è stato osservato il comportamento della polvere nel liquido. È importante sottolineare che è stato scelto di usare una quantità di disperdente in largo eccesso rispetto alle quantità di polvere usate nella formulazione normale al fine di accentuarne l'efficacia.

Le fotografie delle singole prove sono riportate in **Figura 2**. La prima riga riporta le foto scattate non appena è stata versata la polvere nella navicella; le foto della seconda riga sono state scattate dopo aver fatto evaporare il solvente e risciacquato il deposito per verificare l'eventuale adesione della polvere al fondo di

alluminio. Per confronto la polvere è stata aggiunta anche a della semplice acqua distillata a cui non è stato aggiunto alcun disperdente. Come atteso, in questo caso, la polvere è rimasta compatta, minimizzando la superficie esposta all'acqua.

Dall'osservazione del comportamento delle polveri nella soluzione si nota che il Tween 80 disperde immediatamente la polvere mostrandosi il più efficace in assoluto. Dopo l'evaporazione del solvente, la polvere rimane adesa alla navicella di alluminio mostrando anche delle lievi caratteristiche "adesive".

Meno efficace -ma in ogni caso soddisfacente- è l'azione del KD24 grazie alla presenza del quale la polvere si disperde nella soluzione abbastanza velocemente. All'evaporazione del solvente la polvere resta nel fondo della navicella ma è facilmente rimovibile con una lieve azione meccanica. Il KD6, tra i tre prodotti, è certamente quello meno efficace: il processo di dispersione procede lentamente e non è completo, tuttavia la polvere, dopo evaporazione del solvente, resta ben adesa al fondo della navicella di alluminio.

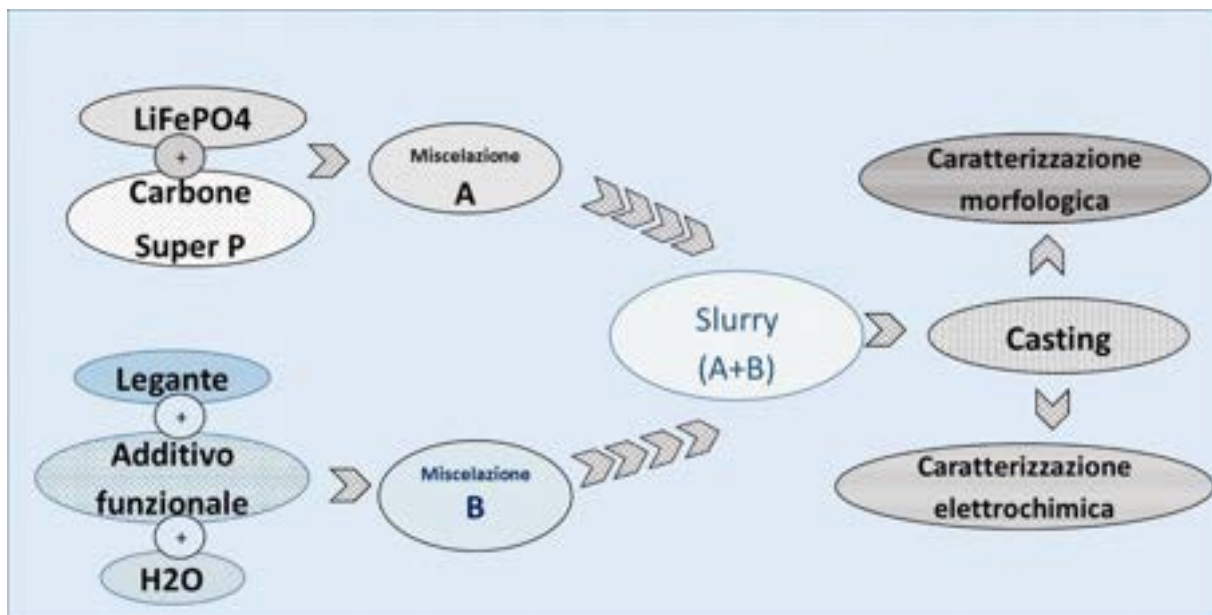


**Figura 2.** Prove preliminari sul potere disperdente dei singoli additivi forniti da Croda.

Con la stessa modalità è stata valutata l'azione disperdente della serie "Synperonic" (**Figura 2** in basso). Sono stati tutti disciolti utilizzando l'ancoretta magnetica con pochi minuti di agitazione. L'azione disperdente è comparabile, anche se il Synperonic 105 disperde la polvere in tempi brevissimi diversamente dagli altri che impiegano qualche minuto di più. Il peggiore si è rivelato il Synperonic 68, il quale, come si evidenzia dalle foto, dopo 30 secondi non ha ancora disperso del tutto la polvere.

In seguito a questa analisi, come esemplificato in **Figura 3**, sono stati preparati gli elettrodi diversi tra loro per l'additivo aggiunto (2%). La procedura di preparazione degli 'slurry' ha previsto inizialmente la dissoluzione, per alcuni minuti, dei disperdenti e del legante in H<sub>2</sub>O, mediante il miscelatore planetario Thinky, seguita dall'aggiunta della polvere precedentemente miscelata Carbone Super P-LiFePO<sub>4</sub>. Dopo alcuni minuti di miscelazione è stata aggiunta la quantità necessaria di H<sub>2</sub>O per raggiungere la consistenza giusta per stendere lo 'slurry' sul supporto rigido. La miscela costituita dal materiale attivo LiFePO<sub>4</sub> (70 %) e dal carbone è stata preventivamente passata 3 volte al setaccio da 250 µm e successivamente mescolata

per 12 h in un giragiare a rulli con delle sfere di vetro. Le stese sono state lasciate asciugare all'aria in camera secca per almeno 12 h.



**Figura 3.** Schema riassuntivo che descrive il processo di preparazione degli elettrodi e la loro successiva caratterizzazione.

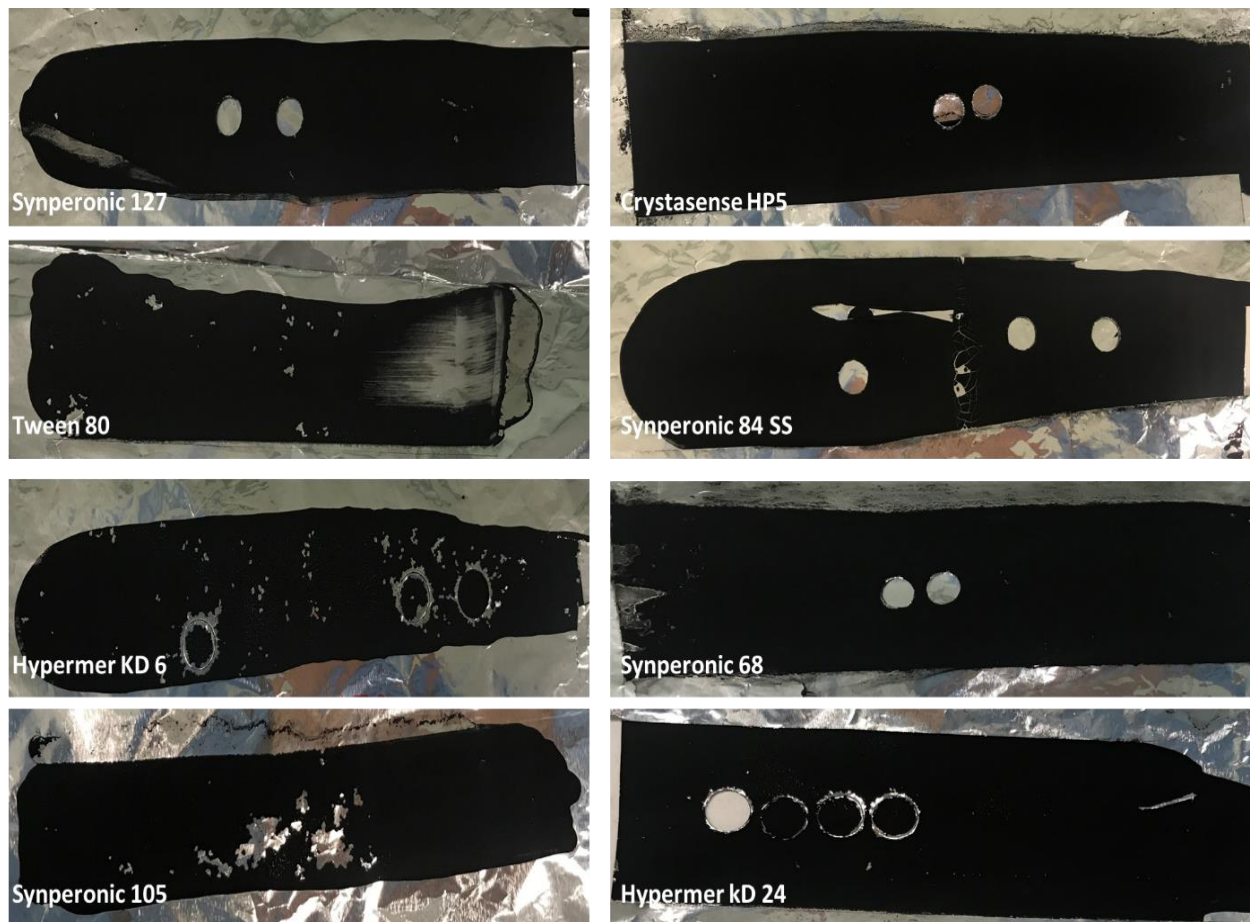
Sono stati realizzati 8 elettrodi, a base di  $\text{LiFePO}_4$  al 70 %, differenti per il tipo di additivo funzionale aggiunto (**Tabella 2**).

**Tabella 2.** Elenco degli additivi Croda utilizzati per le stese elettrodiche.

Additivi croda	Caratteristiche	Funzione
<b>Hypermer KD24-SS-(RB)</b>	Disperdente oligomero anionico	Disperdere stabilmente particolato in sistemi a base acquosa e/o solvente
<b>Crystasense HP5</b>	Polimero amidico	Modificare la viscosità
<b>Hypermer KD6</b>	Disperdente polimerico non ionico	Disperdere stabilmente particolato in sistemi a base acquosa
<b>Synperonic 127</b>	Copolimero ossido di polialchene	Surfattante non ionico idrosolubile
<b>Synperonic 84SS</b>	Copolimero di ossido di etilene/ossido di propilene	Tensioattivo idrosolubile
<b>Synperonic 68</b>	Copolimero di ossido di etilene/ossido di propilene	Emulsionante idrosolubile
<b>Synperonic 105</b>	Copolimero ossido di polialchene	Disperdente acquoso
<b>Tween 80</b>	Polisorbato	Surfattante non ionico

Le stese elettrodiche ottenute secondo lo schema di preparazione (**Figura 2**) mostrano caratteristiche diverse di omogeneità e di adesione che incidono sulle proprietà meccaniche finali come illustrato in **Figura 4**. Vari aspetti delle stese sono stati presi in considerazione quali loro plasticità ed omogeneità, l'assenza di crepe e la resistenza alla manipolazione nella successiva fase di taglio degli elettrodi e assemblaggio delle

celle. Le stese ottenute con l'aggiunta dei disperdenti Synperonic 127, 84 SS, 68 e Crystasense HP5 sono quelle che hanno mostrato maggiore omogeneità ed integrità senza subire fratture e distacamenti durante la fase di essiccazione. Le stese ottenute con gli additivi Hypermer KD24, Synperonic 105 ed in particolare con Hypermer KD6 hanno mostrato zone omogenee ed adese al supporto intervallate da zone frastagliate soprattutto per quanto riguarda l'Hypermer KD24 sono risultate evidenti al momento del taglio dei dischetti elettrodi. Le stese ottenute con l'additivo Tween 80 sono caratterizzate da una moderata omogeneità ed adesività sul supporto, evidenziando minime fratture della stesa finale.



**Figura 4.** Stese dei nastri catodici sul supporto di alluminio utilizzando i disperdenti Synperonic 127, Tween 80, Hypermer KD6, Synperonic 105, Crystasense HP5, Synperonic 84 SS, Synperonic 68, Hypermer KD24.

### 2.3 Analisi Morfologica (SEM)

Le otto stese differenti ottenute aggiungendo 8 diversi disperdenti e nominate come in **Tabella 3** sono state osservate al Microscopio a Scansione Elettronica (SEM) a diversi ingrandimenti per evidenziare differenze macro e microscopiche.

Nella prima immagine, a basso ingrandimento (**Figura 5**), si può osservare la compattezza delle stese. A parte quella ottenuta utilizzando il **Synperonic 84 SS**, che appare liscia e omogenea, le altre presentano fratture più o meno ampie e profonde. Una superficie così crepata, porta a pensare che vi possano essere problemi di contatto e che una superficie così poco omogenea, dal punto di vista morfologico, possa più facilmente staccarsi dal substrato conduttivo.

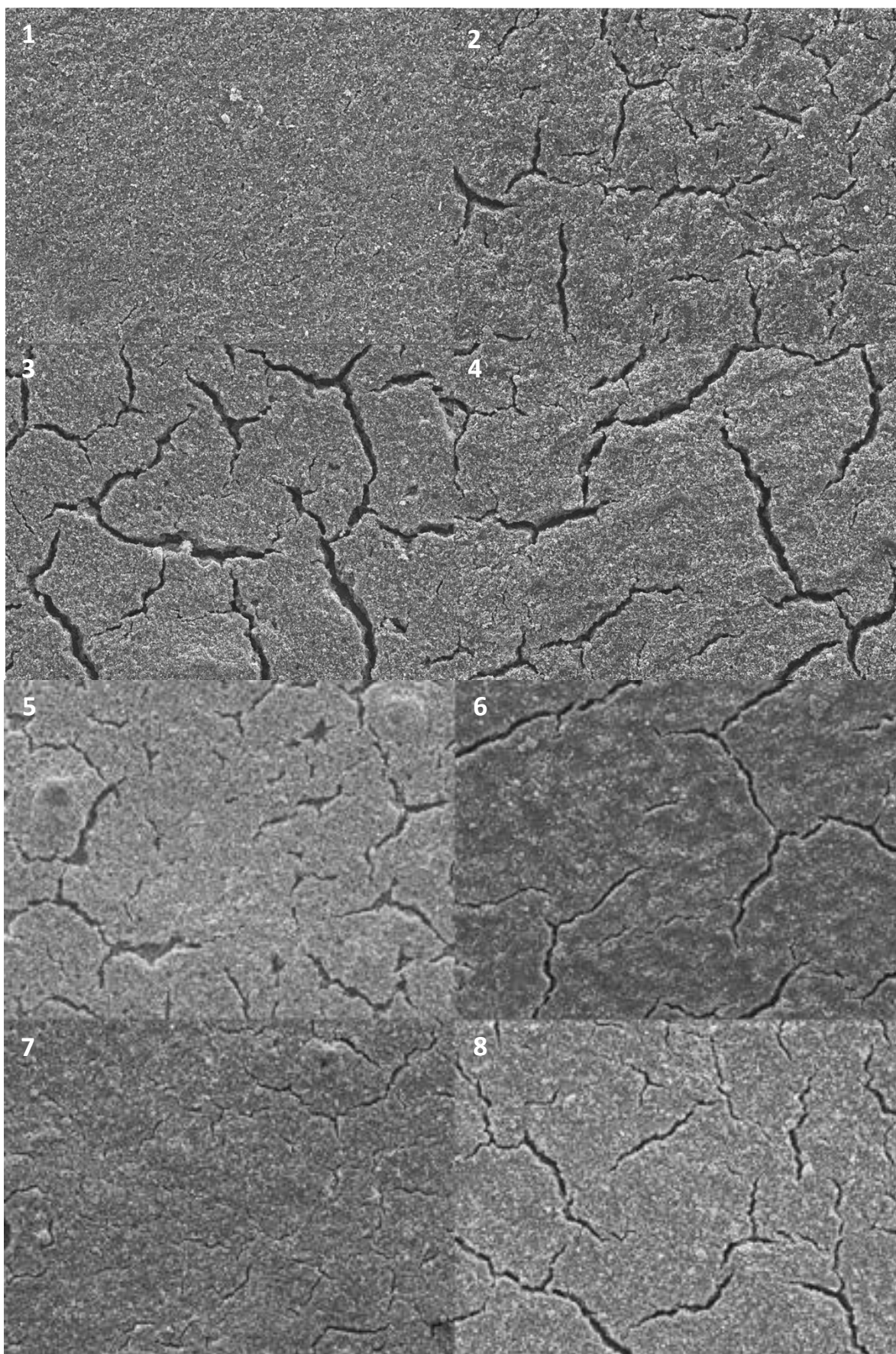
**Tabella 3.** Elenco delle stese ottenute con differenti additivi Croda osservate al SEM.

N riferimento additivi Croda	Additivo
1	Synperonic 84 SS
2	Synperonic 68
3	Hypermer KD6
4	Synperonic 127
5	Synperonic 105 SS
6	Crystasense HP5
7	Tween 80
8	Hypermer KD24

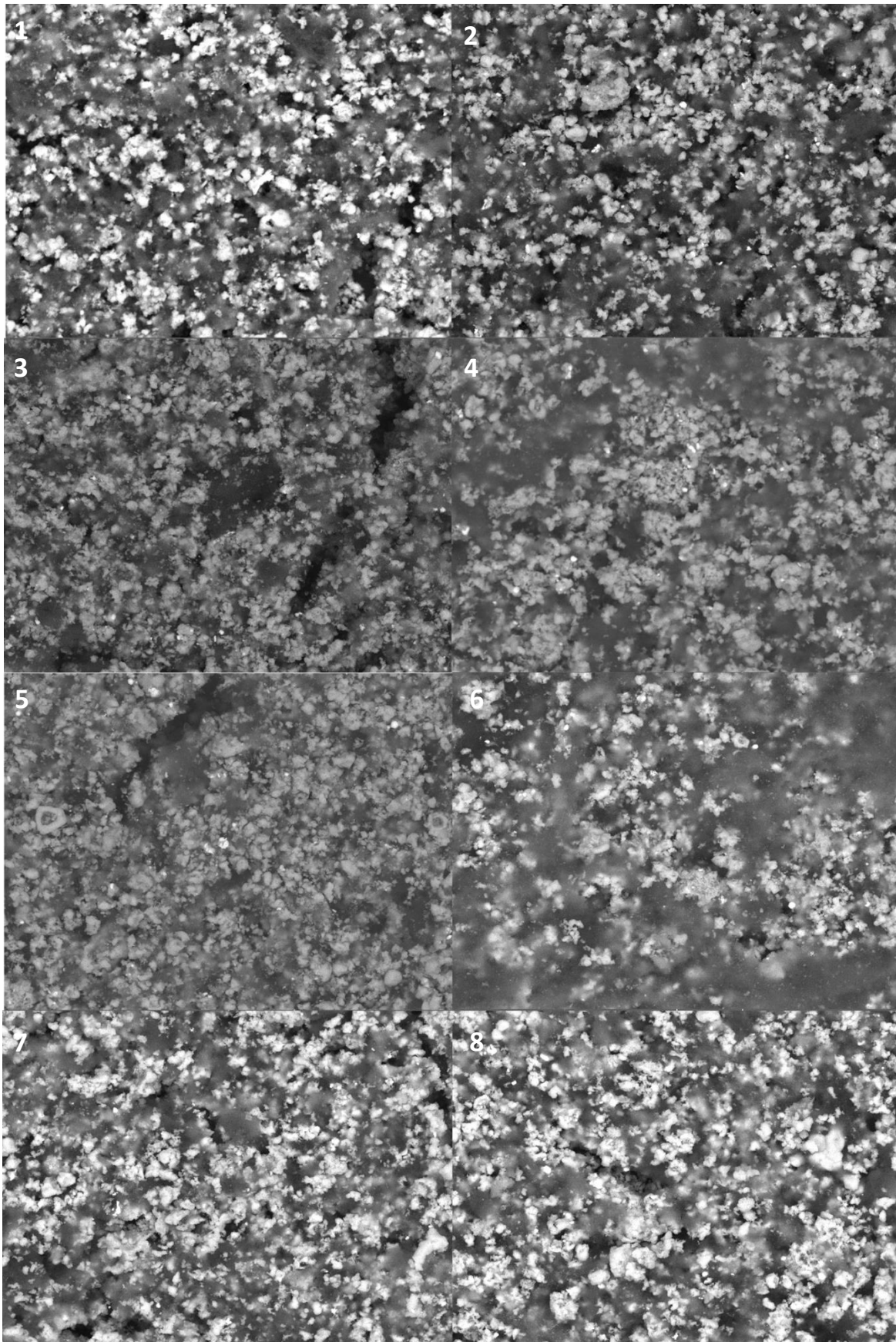
In **Figura 6** si possono osservare le immagini con elettroni retrodiffusi a 2000x. Tale modalità permette di fare qualche considerazione in più sulla effettiva dispersione di tutte le componenti dello 'slurry'; tale modalità di osservazione evidenzia la componente compositiva dell'immagine e permette di distinguere tra elementi a differente peso atomico. Le zone che appaiono più scure nelle immagini rappresentano aree in cui è maggiore la componente di origine carboniosa e più leggera dello 'slurry' (principalmente carbone e colla) nessuna delle stese appare del tutto omogenea ed è evidente come in ampie aree, il carbone non abbia ricoperto completamente e omogeneamente le particelle di materiale attivo ma rimanga invece aggregato.

In **Figura 7** l'ingrandimento ulteriore a 10000x (SE) permette di osservare in dettaglio la morfologia degli aggregati. Si possono chiaramente distinguere gli aggregati di dimensioni maggiori del materiale attivo e la componente carboniosa a struttura più fine. In presenza di **Synperonic 105 SS** gli aggregati di materiale attivo appaiono particolarmente compatti e privi di copertura da parte del carbone Super P, cosa che porterebbe a pensare ad una scarsa attività della cella prodotta con questo campione particolare.

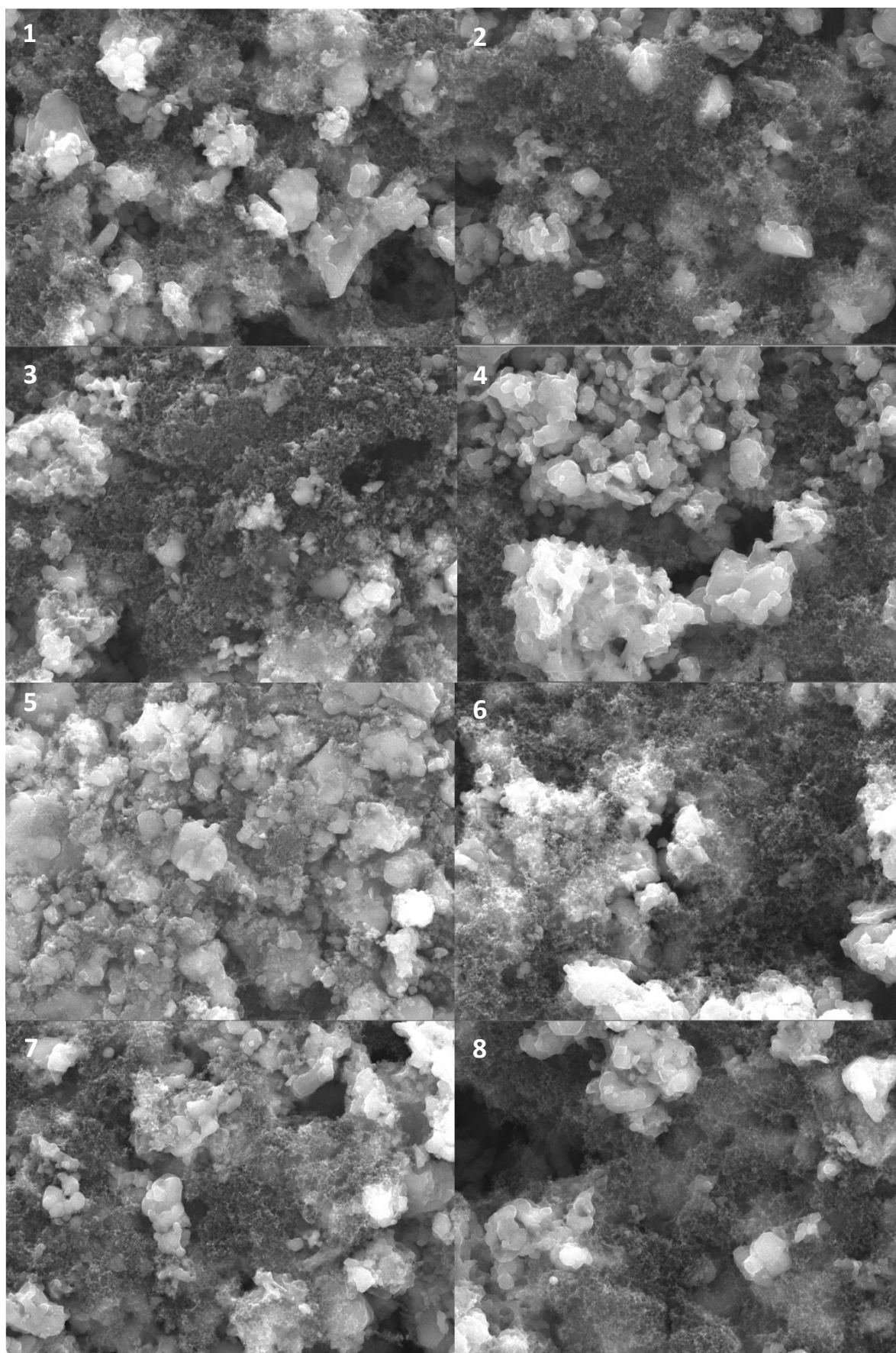
Negli ingrandimenti più spinti a 20000x che mostrano affiancate le immagini morfologiche ottenute con i SE e quelle composizionali ottenute con i BSE, mostrate per una selezione di elettrodi, è ulteriormente evidente come il  $\text{LiFePO}_4$  non sia amalgamato in modo omogeneo al carbone e agli additivi e che tenda invece ad ammassarsi ed aggregarsi (**Figura 8**).



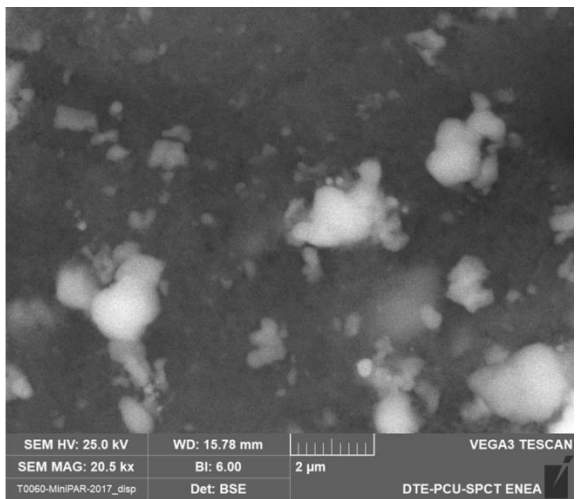
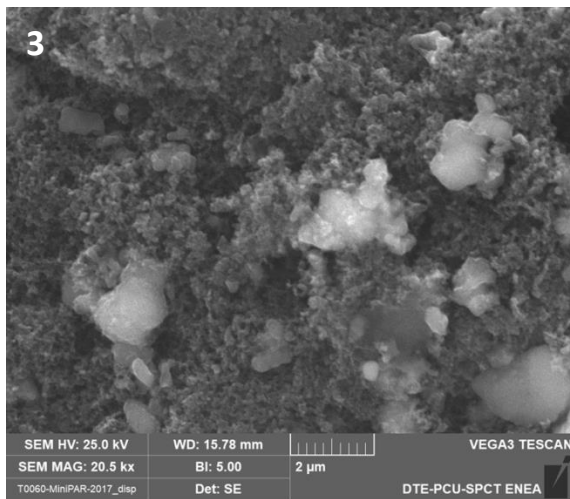
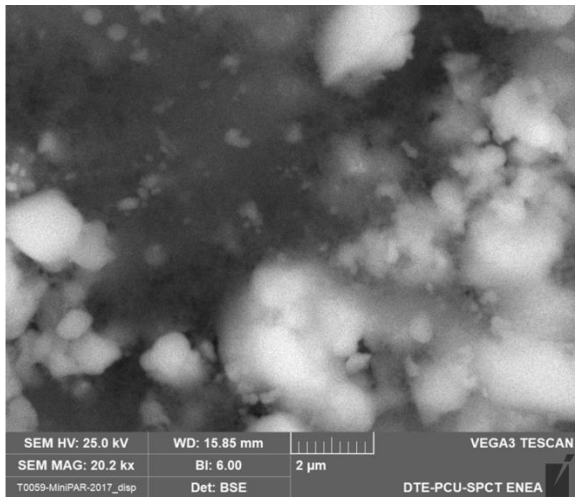
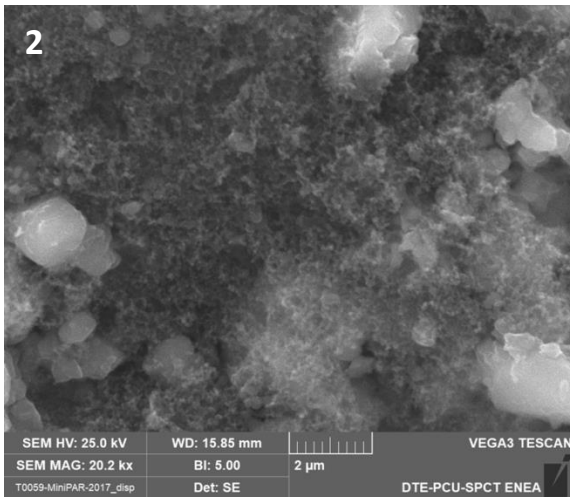
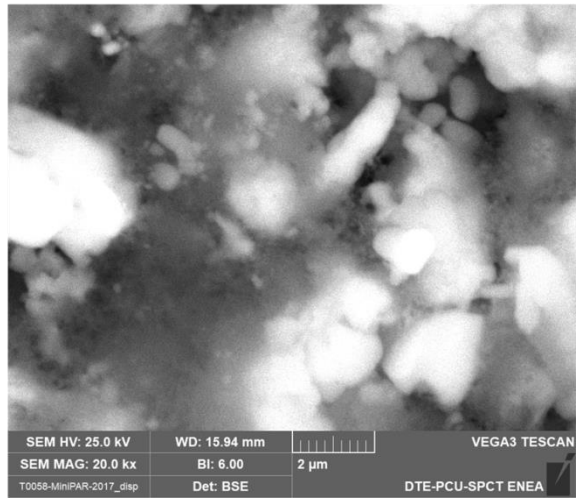
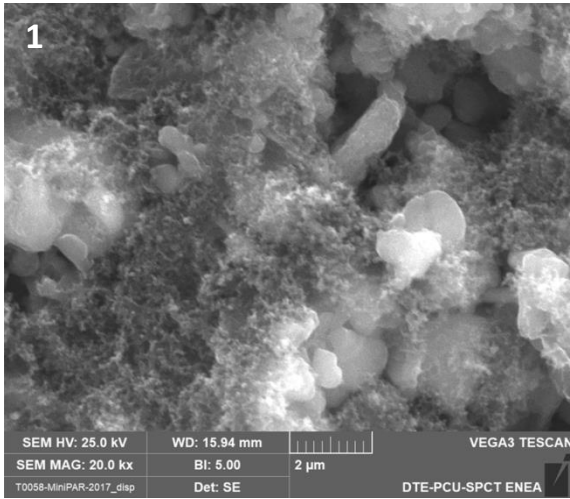
**Figura 5.** Immagini SEM a 200x. Nell'ordine: Synperonic 84 SS, Synperonic 68, Hypermer KD6, Synperonic 127, Synperonic 105 SS, Crystasense HP5, Tween 80, Hypermer KD24-SS-(RB). Secondary Electrons (SE).

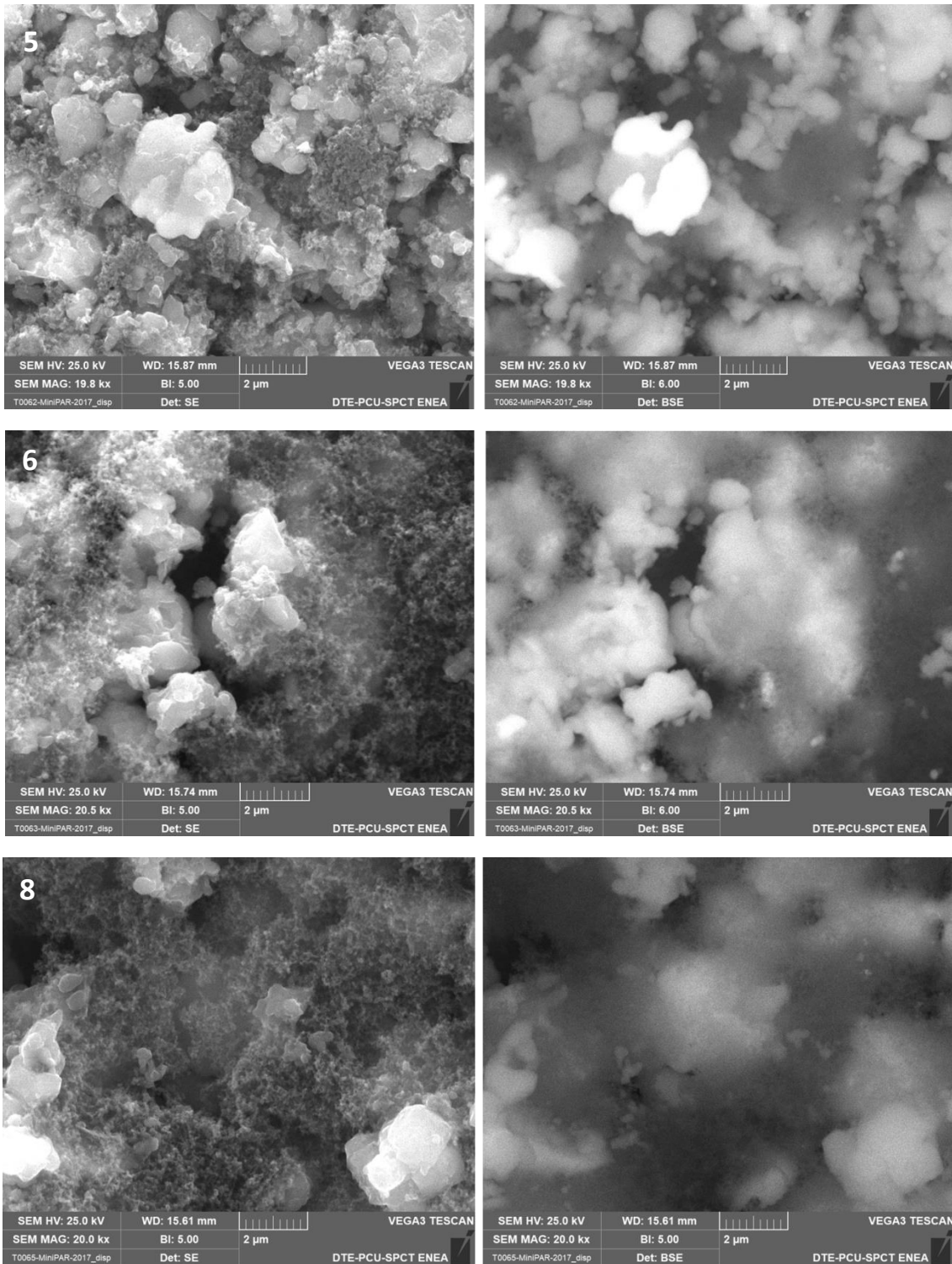


**Figura 6.** Immagini SEM a 2000x. Nell'ordine: Synperonic 84 SS, Synperonic 68, Hypermer KD6, Synperonic 127, Synperonic 105 SS, Crystasense HP5, Tween 80, Hypermer KD24-SS-(RB). Back Scattered Electrons (BSE).



**Figura 7.** Immagini SEM a 10000x. Nell'ordine: Synperonic 84 SS, Synperonic 68, Hypermer KD6, Synperonic 127, Synperonic 105 SS, Crystasense HP5, Tween 80, Hypermer KD24-SS-(RB). Secondary Electrons (SE)





**Figura 8.** Immagini SEM a 20000x SE a sinistra e BSE a destra di una selezione di stese. Nell'ordine: Synperonic 84 SS, Synperonic 68, Hypermer KD6, Synperonic 105 SS, Crystasense HP5, Hypermer KD24-SS-(RB). Secondary Electrons (SE)

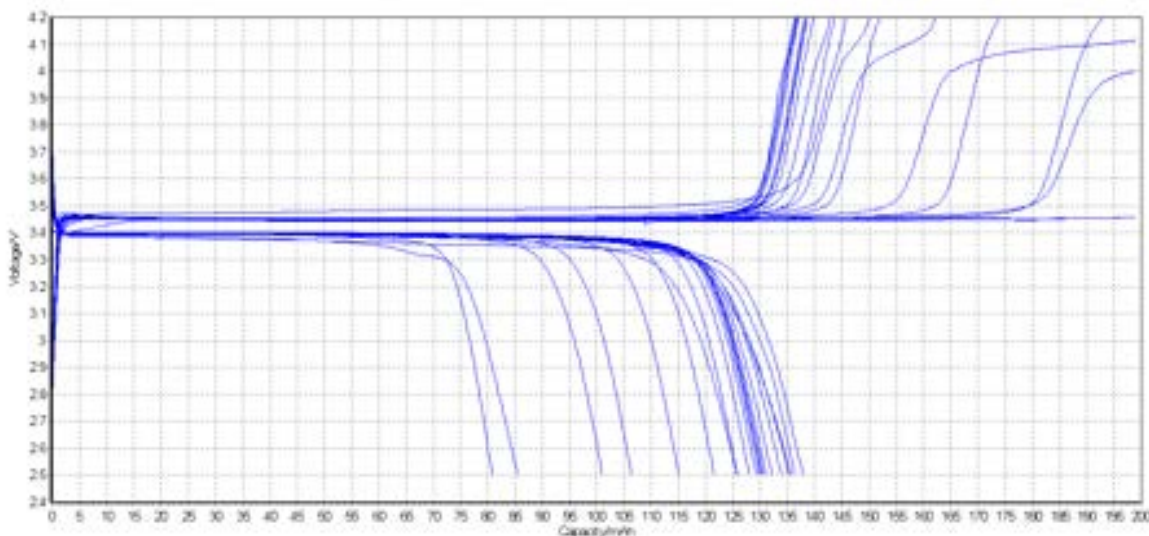
## 2.4 Analisi elettrochimica

L'analisi elettrochimica è stata effettuata sugli elettrodi contenenti LiFePO<sub>4</sub>/Super P/Crilat differenti unicamente per l'additivo funzionale aggiunto. Le celle una volta assemblate sono state fatte ciclare a corrente costante C/10 e confrontate in termini di capacità specifica, numero di cicli stabili ed efficienza Coulombica (ovvero il rapporto percentuale tra la capacità specifica ottenuta nel corso della scarica e della successiva carica) (**Tabella 3**).

**Tabella 3.** Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di LiFePO<sub>4</sub>/Crilat/Super P in presenza dei singoli additivi Hypermer KD24, Tween 80, Synperonic 68, Synperonic 127, Hypermer KD6, Synperonic 84 SS, Synperonic 105, Crystasense HP5, depositati su foglio di alluminio in termini di numero di cicli stabili a corrente costante C/10, di capacità teorica (%) ed efficienza Coulombica (%).

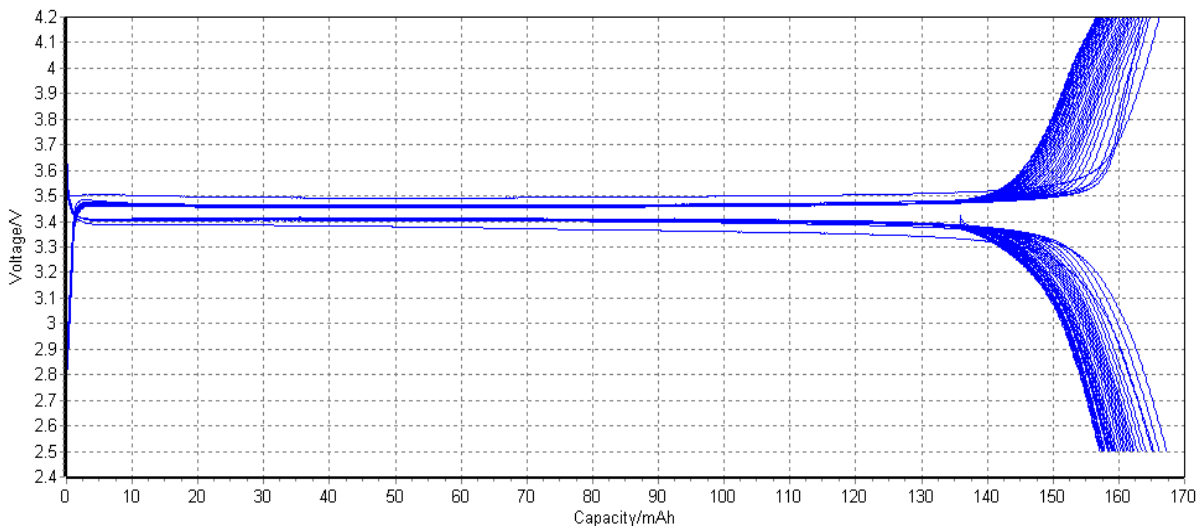
	Numero di cicli stabili @ C/10	% Capacità teorica al 1° ciclo (170 mAh/g)	% Efficienza Coulombica al 10° ciclo
Hypermer KD24	100	98.8	99.97
Tween 80	20	79.4	94.19
Synperonic 68	100	94.1	99.27
Synperonic 127	100	79.4	99.81
Hypermer KD6	54	92.9	99.99
Synperonic 84 SS	80	83.5	99.91
Synperonic 105	100	100	99.55
Crystasense HP5	15	100	99.23

Sono state preparate almeno due celle per ogni tipologia di elettrodo al fine di ottenere un primo riscontro sulla riproducibilità dei dati elettrochimici. La percentuale di materiale attivo per tutte le stese è del 70 %. I nastri catodici preparati su foglio di alluminio dopo essere stati essiccati per 12 h a temperatura ambiente in camera secca (R.H. 0.1 ≤ % a 20 °C), sono stati ritagliati in modo da ottenere dei dischi di 10 mm di diametro. Il peso degli elettrodi era compreso tra 2.5 mg e 6 mg, corrispondente ad un carico specifico di materiale attivo compreso tra 1.75 mg cm<sup>-2</sup> e 4.2 mg cm<sup>-2</sup>. I catodi ottenuti sono stati analizzati in celle a bottone tipo-2016 utilizzando come elettrolita liquido LP30 costituito da LiPF<sub>6</sub> 1 M in una soluzione di etilen carbonato:dimetil carbonato (EC/DMC) 1:1. L'anodo era costituito da dischetti di Li metallico del diametro di 12 mm ed il separatore da dischetti di fibra di vetro di 14 mm. Le semi celle sono state assemblate poi in camera secca. I test di carica e scarica sono stati eseguiti a 20°C, utilizzando il ciclatore Maccor 4000. Le celle assemblate con gli elettrodi ottenuti per aggiunta del **Tween 80** hanno mostrato una capacità specifica iniziale al primo ciclo di 140 mAh g<sup>-1</sup>, che ha subito un forte decremento a 80 mAh g<sup>-1</sup> dopo pochi cicli di ciclagioni. Inoltre, è possibile osservare dal profilo elettrochimico (Figura 9) come durante il processo finale di carica intervengano delle reazioni di degradazione dell'additivo.



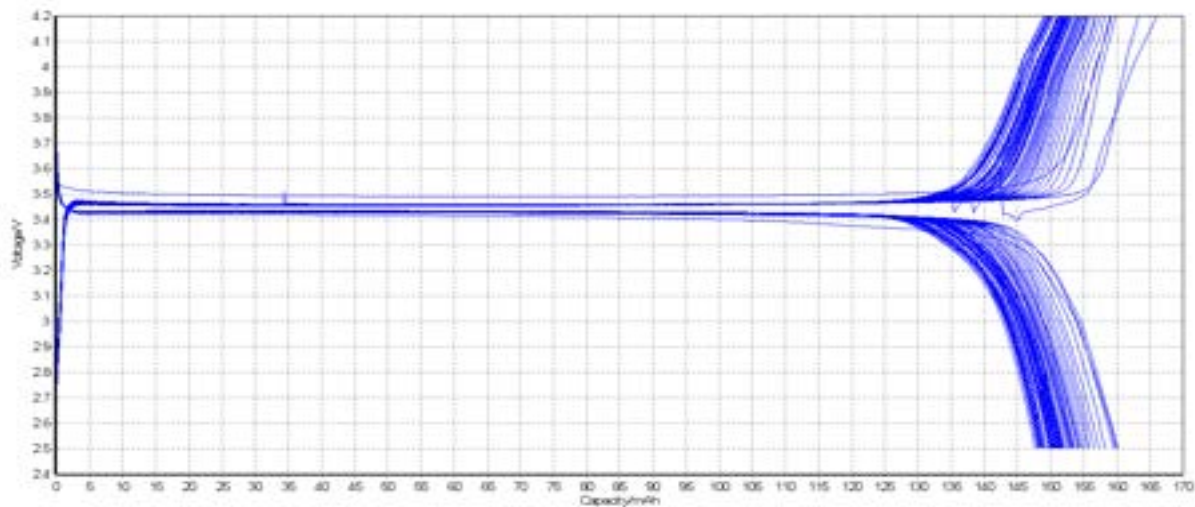
**Figura 9.** Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi 20 cicli delle celle contenenti elettrodi a base LiFePO<sub>4</sub> come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, il tensioattivo **Tween 80**, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Le celle assemblate con gli elettrodi ottenuti per aggiunta dell’ **Hypermer KD24** hanno presentato un profilo di tensione tipico del LiFePO<sub>4</sub> ed una capacità specifica iniziale comparabile a quella teorica di circa 170 mAh g<sup>-1</sup>, valore che si mantiene stabile per più di 50 cicli ed un’efficienza Coulombica pari al 99.97 %, misurata al decimo ciclo. La tensione iniziale dell'elettrodo era di circa 3 V. Con il procedere della carica la tensione dell'elettrodo aumenta fino a raggiungere un plateau situato a 3,48 V vs Li. In scarica la tensione raggiunge un plateau situato a 3,4 V vs Li.



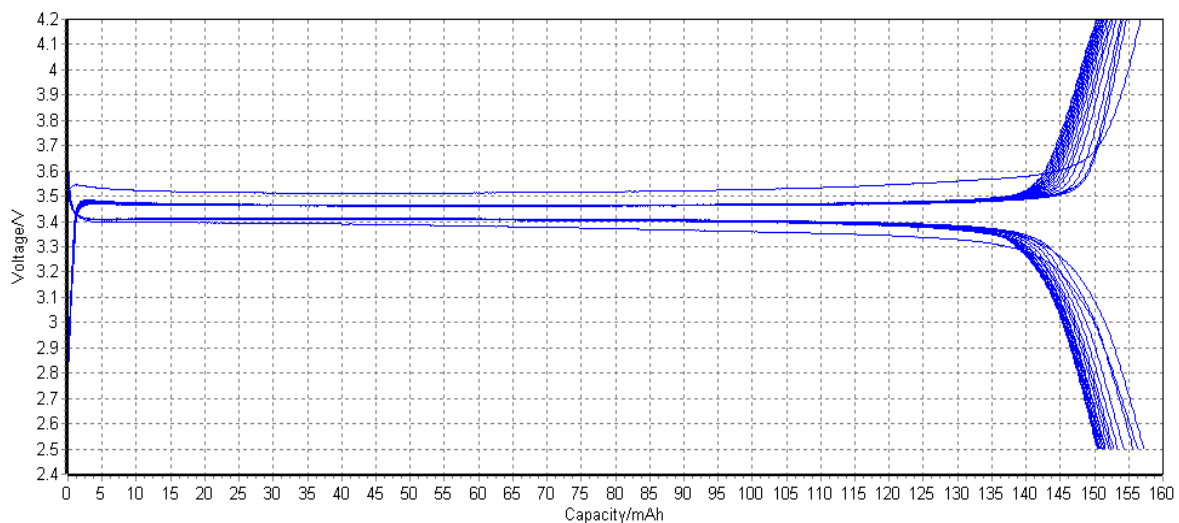
**Figura 10.** Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi 50 cicli delle celle contenenti elettrodi a base LiFePO<sub>4</sub> come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, il tensioattivo **Hypermer KD24**, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Anche le celle assemblate con gli elettrodi ottenuti per aggiunta del **Synperonic 68** hanno presentato un profilo di tensione tipico del LiFePO<sub>4</sub> con una capacità specifica iniziale di 160 mAh g<sup>-1</sup>, valore che subisce un decremento fino a 145 mAhg<sup>-1</sup> dopo 50 cicli ed un’efficienza Coulombica pari a 99.27 %, misurata al decimo ciclo. I profili di tensione in funzione della capacità specifica sono quelli tipici del LiFepO4, con il plateau in carica a 3,48 V vs Li.



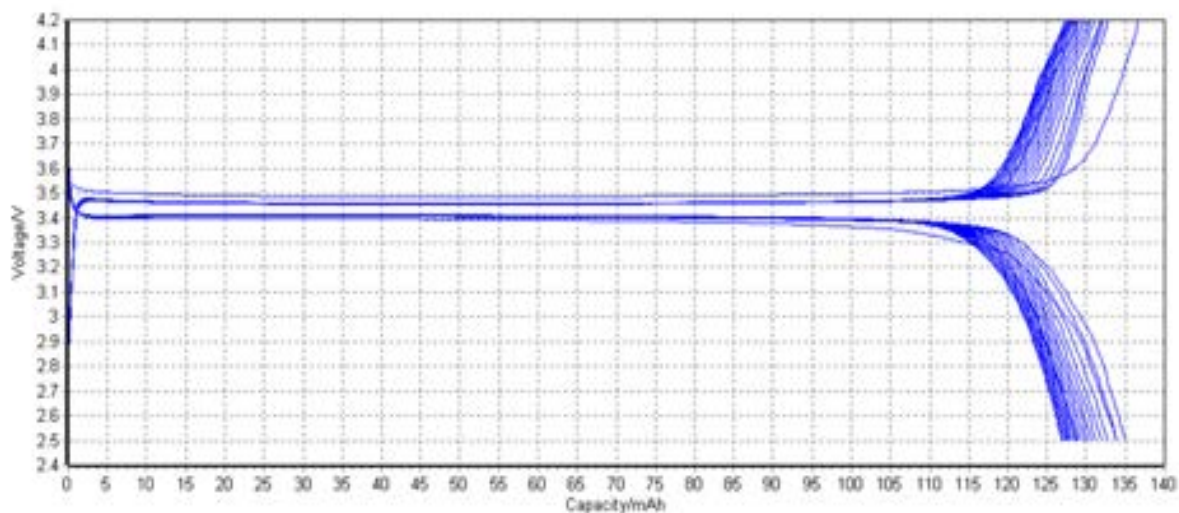
**Figura 11.** Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi 60 cicli delle celle contenenti elettrodi a base  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, il disperdente **Synperonic 68**, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Alla fine del primo ciclo l'elettrodo realizzato per aggiunta dell'additivo **Hypermer KD6** è stato in grado di caricare  $158 \text{ mAh g}^{-1}$ . I profili di tensione nei cicli successivi erano per lo più sovrapposti tra loro, con un'efficienza Coulombica pari a 99.99 %.



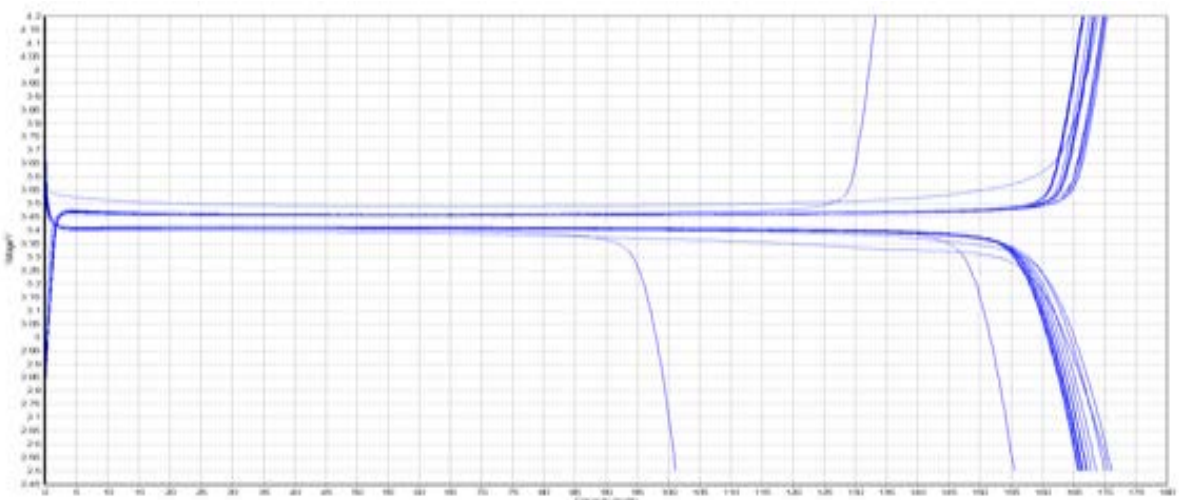
**Figura 12.** Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi 50 cicli delle celle contenenti elettrodi a base  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, il disperdente **Hypermer KD6**, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Le celle assemblate con gli elettrodi ottenuti per aggiunta del **Synperonic 127** hanno mostrato una capacità specifica iniziale di  $135 \text{ mAh g}^{-1}$ , valore che subisce un decremento fino a  $128 \text{ mAh g}^{-1}$  dopo 50 cicli ed un'efficienza Coulombica pari a 99.81 %, misurata al decimo ciclo. I profili di tensione in funzione della capacità specifica sono quelli tipici del  $\text{LiFePO}_4$ , con il plateau in carica a 3,48 V vs Li.



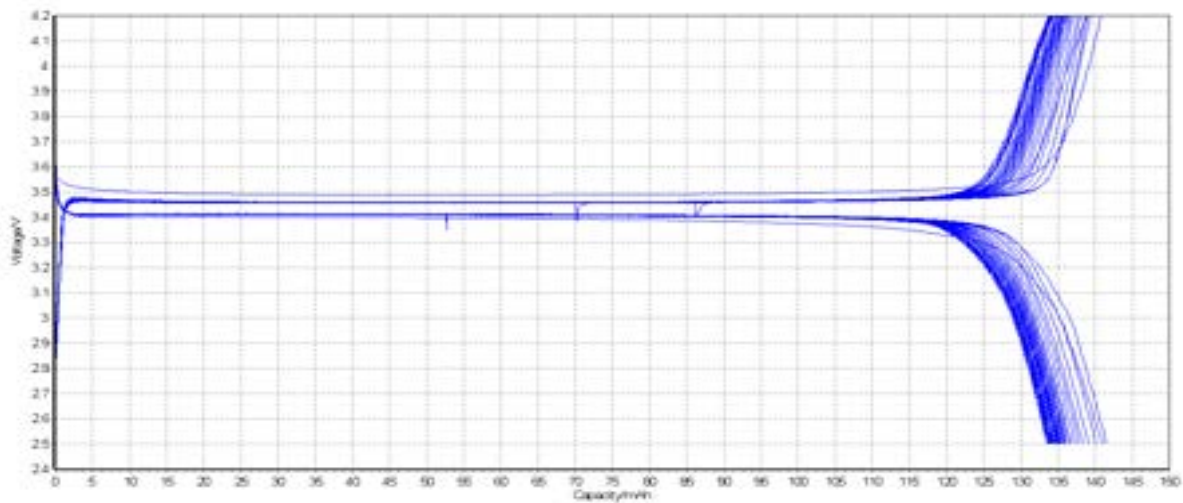
**Figura 13.** Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi 50 cicli delle celle contenenti elettrodi a base  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, il disperdente **Synperonic 127**, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Le celle assemblate con gli elettrodi ottenuti per aggiunta del **Crystasense HP5** hanno mostrato una capacità specifica iniziale di  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ , valore che subisce un forte decremento fino a  $100 \text{ mAhg}^{-1}$  dopo appena 15 cicli ed un'efficienza Coulombica pari a 99.23 %, misurata al decimo ciclo.



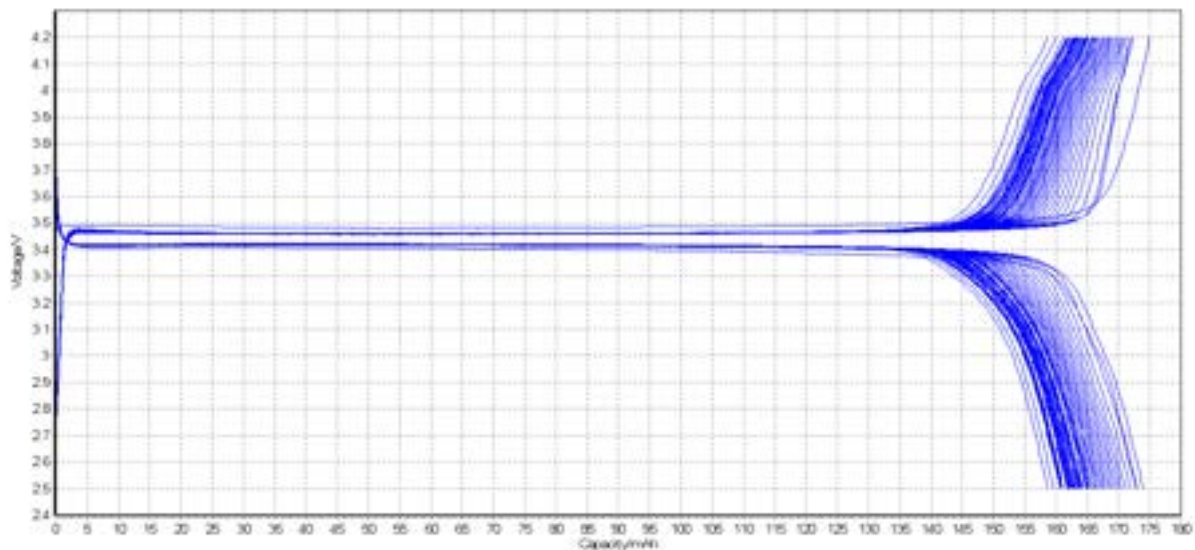
**Figura 14.** Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi 15 cicli delle celle contenenti elettrodi a base  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, il disperdente **Crystasense HP5**, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Le celle assemblate con gli elettrodi realizzati per aggiunta del **Synperonic 84 SS**, mostrano una capacità specifica al primo ciclo pari a  $142 \text{ mAhg}^{-1}$ , valore che subisce un lieve decremento dopo 50 cicli a  $136 \text{ mAhg}^{-1}$  ed un'efficienza Coulombica del 99.91%.



**Figura 15.** Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi 30 cicli delle celle contenenti elettrodi a base  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, il disperdente **Synperonic 84 SS**, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Anche le celle assemblate con gli elettrodi realizzati per aggiunta del **Synperonic 105**, hanno mostrato buone prestazioni elettrochimiche. Presentano una capacità specifica in scarica al primo ciclo comparabile a quella teorica pari  $170 \text{ mAhg}^{-1}$ , valore che subisce un lieve decremento dopo 50 cicli a circa  $158 \text{ mAhg}^{-1}$  ed un'efficienza Coulombica del 99.91%.



**Figura 16.** Profili di tensione (2.5 V-4.2 V) per i primi 50 cicli delle celle contenenti elettrodi a base  $\text{LiFePO}_4$  come materiale attivo, il legante polimerico Crilat, il disperdente **Synperonic 105**, mescolati con il carbone Super P, depositati su foglio di alluminio. Le celle sono state fatte ciclare a corrente costante e ad una velocità di scarica C/10.

Le celle assemblate con gli elettrodi preparati aggiungendo come additivi il Synperonic-105 (**Tabella 3**-curva verde chiara/grigia) e l'Hypermer KD24 (**Tabella 3**-curva verde scura/nera) sono quelle che hanno mostrato valori elettrochimici più performanti in termini sia di capacità specifica prossima a quella teorica di  $170 \text{ mAhg}^{-1}$ , una stabilità per più di 100 cicli ed un'efficienza Coulombica pari al 99.5%. In particolare tali additivi hanno permesso anche di migliorare sia le caratteristiche chimico-fisiche degli 'slurry' che le caratteristiche elettrochimiche dimostrando pertanto di essere disperdenti efficaci per il sistema  $\text{LiFePO}_4$ /carbone/Crilat.

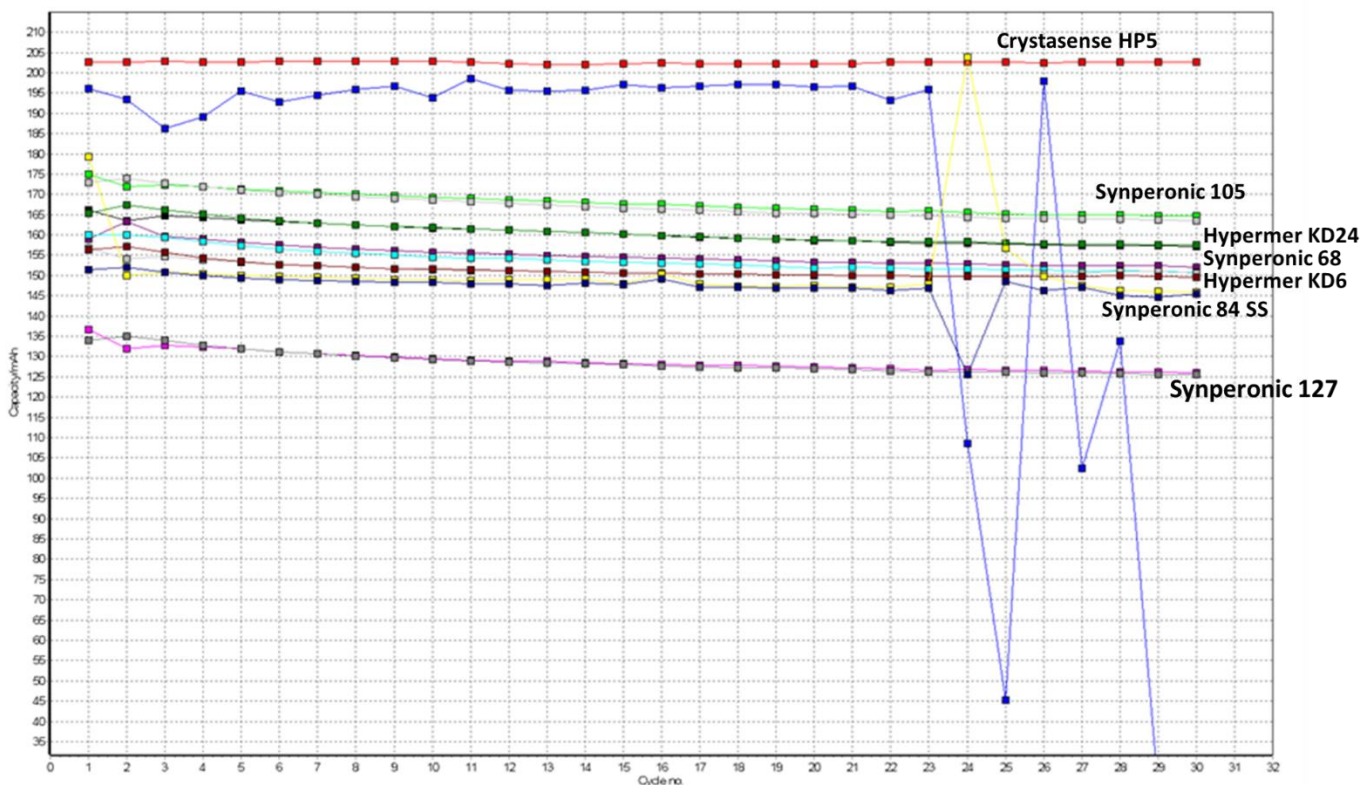


Figura 17. Confronto delle prestazioni elettrochimiche delle celle preparate con gli elettrodi  $\text{LiFePO}_4/\text{Super P/Crilat}$  differenti per il tipo di additivo aggiunto in termini di capacità specifica (mAh) in funzione del numero di cicli (30) a corrente costante C/10.

### 3 Conclusioni

In questo rapporto è descritta la preparazione e la caratterizzazione morfologica ed elettrochimica di elettrodi di  $\text{LiFePO}_4$  differenti tra loro per il tipo di additivo funzionale aggiunto. La loro caratterizzazione elettrochimica in celle al litio ha permesso di determinare la capacità specifica degli elettrodi ed il loro comportamento in funzione della densità di corrente e numero di cicli. Quando accoppiati al litio metallico, i materiali hanno mostrato differenti valori di capacità specifica ed una diversa stabilità con il progredire della ciclazione. Dal punto di vista morfologico non è stato possibile trovare una correlazione con le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi. La stesa con l’additivo Hypermer KD24 che ha mostrato ottima capacità teorica ed una buona efficienza Coulombica associata ad una elevata resistenza alla ciclazione, non si differenzia morfologicamente dalla stesa realizzata con il Tween 80 che ha mostrato una bassa ciclabilità ed ha risposto ai test elettrochimici in modo per nulla soddisfacente. In eguale modo la presenza o meno di crepe e spaccature non ha influenzato in modo significativo le prestazioni degli elettrodi così come la non perfetta omogeneità di dispersione del materiale attivo e carbone con gli additivi. In conclusione i due additivi Hypermer KD24 e Synperonic 105 hanno permesso di migliorare sia le caratteristiche chimico-fisiche degli ‘slurry’ che le caratteristiche elettrochimiche, dimostrando di essere disperdenti efficaci per il sistema  $\text{LiFePO}_4/\text{carbone}/\text{Crilat}$ .

Come approfondimento futuro, con l’obiettivo di ottimizzare le proprietà meccaniche delle stese il lavoro proseguirà aumentando i tempi di miscelazione e aggiungendo combinazioni di più additivi, con diversa funzione, per valutare eventuali effetti sinergici sulle prestazioni elettrochimiche.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. H. Chen, M. Ling, L. Hencz, H. Yeu Ling, G. Li, Z. Lin, G. Liu, and S. Zhang, "Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices", *Chem. Rev.*, 118 (2018), pp 8936–8982.
2. F. O. Pirrung, P. H. Quednau, C. Auschra, "Wetting and Dispersing Agents", *Chimia*, 56 (2002), pp 170–176.
3. H. Zheng, R. Yang, G. Liu, X. Song, and Vincent S. Battaglia, "Cooperation between Active Material, Polymeric Binder and Conductive Carbon Additive in Lithium Ion Battery Cathode", *J. Phys. Chem.*, 116 (2012), pp 4875-4882.
4. I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, "A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries", *Science*, 334 (2011) pp. 75-79.
5. T.V.S.L. Satyavani, A.Srinivas Kumar, P.S.V. Subba Rao, "Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review", *Journal of Colloid and Interface Science*, 405 (2013), pp 118-124.
6. A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghib, "LiFePO<sub>4</sub> water-soluble binder electrode for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 163 (2007), pp 1047-1052.
7. A. M. Haregewoin, A. S. Wotangoa and B. J. Hwang, "Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives", *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016), pp 1955-1988.
8. J. Li, B. L. Armstrong C. Daniel, J. Kiggans, D. L. Wood, "Optimization of multicomponent aqueous suspensions of lithium iron phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) nanoparticles and carbon black for lithium-ion battery cathodes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 405 (2013), pp 118-124.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

LIB: batterie agli ioni litio

LFP: LiFePO<sub>4</sub>

EVA: EtilenVinilAcetato

PVDF: poliviliden fluoruro

LiPF<sub>6</sub>: litioesafluorofosfato

EC/DMC: etilen carbonato/dimetil carbonato