



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Ricerca e Sviluppo di Anodi e Catodi per Batterie Litio-ione I materiali catodici

*M. Montanino, M. Moreno, M. Carewska, F. Alessandrini, A. Masci,
C. Cento, P.P. Prosini, R. Lo Presti e G.B. Appetecchi*

RICERCA E SVILUPPO DI ANODI E CATODI PER BATTERIE LITIO-IONE: I MATERIALI CATODICI

M. Montanino, M. Moreno, M. Carewska, F. Alessandrini, A. Masci, C. Cento,
P.P. Prosini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi (ENEA)

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

INDICE

1. INTRODUZIONE	5
2. PROGRAMMA ATTIVITÀ DI RICERCA SU MATERIALI PER CELLE AL LITIO PER RETI ELETTRICHE	6
2.1. OBIETTIVO A.....	6
3. ATTIVITÀ RELATIVE ALL'OBIETTIVO A	7
3.1. TASK A.1	7
3.1.1. <i>Selezione materiali attivi catodici</i>	7
3.1.2. <i>Specifiche dei materiali attivi catodici selezionati</i>	8
3.1.3. <i>Caratterizzazione chimico-fisica dei materiali attivi catodici selezionati</i>	8
3.1.3.1. <i>Parte sperimentale</i>	8
3.1.3.2. <i>Risultati ottenuti</i>	9
3.2. TASK A.2	11
3.2.1. <i>Ottimizzazione del processo di miscelazione LiFePO₄/Carbone</i>	11
3.2.1.1. <i>Analisi mediante diffrazione raggi X (XRD)</i>	18
3.2.1.2. <i>Analisi mediante microscopia a scansione elettronica (SEM/EDS)</i>	18
3.2.2. <i>Ottimizzazione nastri catodici in funzione del contenuto di conduttore elettronico</i>	11
3.2.2.1. <i>Preparazione nastri catodici</i>	11
3.2.2.2. <i>Misure di conducibilità elettronica eseguite sui nastri catodici</i>	20
3.2.2.3. <i>Risultati ottenuti</i>	22
3.3. TASK A.3	25
3.3.1. <i>Parte sperimentale</i>	25
3.3.2. <i>Preparazione nastri catodici</i>	25
3.3.3. <i>Caratterizzazione elettrochimica</i>	26
4. CONCLUSIONI	31
5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	31

INDICE DELLE FIGURE E DELLE TABELLE

Figura 1. Diffratteogrammi XRD relativi ai materiali LiFePO ₄ (A) LiMn ₂ O ₄ (B) e LiMn _{1-x-y} Ni _x Co _y O ₂ (C).....	9
Figura 2. Immagini SEM ottenute sui materiali LiFePO ₄ (pannelli A,B) LiMn ₂ O ₄ (pannelli C, D) e LiMn _{1-x-y} Ni _x Co _y O ₂ (pannelli E, F) a differenti ingrandimenti. Pannelli A, C, E: 1000X, Pannelli B, D, F: 5000X.....	10
Figura 3. Termogrammi (TGA) relativi ai materiali LiFePO ₄ (curva nera), LiMn ₂ O ₄ (curva rossa), LiMn _{1-x-y} Ni _x Co _y O ₂ (curva blu). Velocità di scansione: 10°C min ⁻¹	11
Figura 4. Diffratteogrammi XRD relativi alle miscele LiFePO ₄ -Super-P riportate nella Tabella 5. Miscela 1: curva c. Miscela 2: curva d. Miscela 3: curva e. Miscela 4: curva f. Miscela 5: curva g. A scopo di confronto sono inoltre riportati i diffratteogrammi del materiale puro LiFePO ₄ (curva a) e della miscela LiFePO ₄ -Super-P (curva b) prima di essere sottoposta a miscelazione.....	12
Figura 5. Confronto tra i diffratteogrammi XRD delle miscele LiFePO ₄ /Super-P preparate a differenti metodologie e tempi di miscelazione (vedi legenda pannelli A-E). Il pannello F riporta un ingrandimento dell'asse X degli spettri tra 35.5 e 36.5°.....	14
Figura 6. Evoluzione della taglia cristallina in funzione del tempo di miscelazione riportata sia in scala lineare (pannello A) che semilogaritmica (pannello B).....	15
Figura 7. Immagini SEM ottenute (a differenti ingrandimenti) su miscele LiFePO ₄ /Super-P trattate in girare per 2 minuti (pannelli A, B, C), 4 minuti (pannelli D, E, F), 8 minuti (pannelli G, H, I) e 16 minuti	

(pannelli L, M, N), rispettivamente. Il campione mescolato manualmente per 20 minuti (pannelli O, P, Q) è riportato a scopo di confronto. Ingrandimento x500: pannelli A, D, G, L, O. Ingrandimento x1000): B, E, H, M, P). Ingrandimento x5000: pannelli C, F, I, N, Q).....	16
Figura 8. Immagini EDS ottenute relative a miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ trattate in girare per 2 minuti (pannello A), 4 minuti (pannello B), 8 minuti (pannello C) e 16 minuti (pannello D), rispettivamente. Il campione mescolato manualmente per 20 minuti (pannello E) è riportato a scopo di confronto. Inoltre, è riportata la distribuzione microscopica di fosforo e ferro.....	17
Figura 9. Nastro catodico preparato secondo le modalità descritte in 3.2.2.1.....	19
Figura 10. Sistema a "4-punte" (ENEA) per la misura della conducibilità elettronica.....	20
Figura 11. Design del sistema a "4-punte" (ENEA) per la misura della conducibilità elettronica.....	21
Figura 12. Diagramma tensione/corrente ottenuto su entrambe le superfici del nastro catodico B-3.....	22
Figura 13. Diagramma tensione/corrente ottenuto per i nastri catodici del set A.....	23
Figura 14. Dipendenza della conducibilità elettronica specifica dei nastri catodici (set A e B) a base di LiFePO_4 in funzione del contenuto di carbone e tipo di carbone.....	24
Figura 15. Schema della procedura di preparazione dei nastri catodici a base di LiMn_2O_4	26
Figura 16. Nastro catodico a base di LiMn_2O_4 realizzato secondo la procedura descritta in 3.3.1.....	26
Figura 17. Profilo tensione-capacità, relativo a semi-cicli di scarica eseguiti a differenti valori di corrente, per i nastri catodici LiMn_2O_4 . $T = 20^\circ\text{C}$	27
Figura 18. Evoluzione della capacità con il numero di cicli, a differenti valori di corrente, relativo ai nastri catodici LiMn_2O_4 . $T = 20^\circ\text{C}$	28
Figura 19. Capacità specifica erogata in scarica in funzione della densità di corrente per i nastri catodici LiMn_2O_4 . $T = 20^\circ\text{C}$. I regimi di corrente sono riportati per scopo di confronto.....	29
Figura 20. Diagramma di Ragone (energia gravimetrica – potenza gravimetrica), riferita al materiale attivo LiMn_2O_4 , per i nastri catodici investigati. $T = 20^\circ\text{C}$. I regimi di corrente sono riportati per scopo di confronto.....	31
Tabella 1. Specifiche materiale catodico LiFePO_4 (LinYi-Gelon LTD, codice $\text{LiFePO}_4/\text{GN-Fe-01}$).....	8
Tabella 2. Specifiche materiale catodico LiMn_2O_4 (EM Industries, Inc., codice 1.01075).....	8
Tabella 3. Specifiche materiale catodico $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (LinYi-Gelon LTD, codice PLB-H5).....	8
Tabella 4. Capacità specifica erogata da materiali catodici $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (LinYi-Gelon LTD) aventi differente rapporto stechiometrico Mn:Ni:Co.....	8
Tabella 5. Tempi di miscelazione dei campioni $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$	12
Tabella 6. Sequenza di comparazione dei diffrattogrammi (Figura 5) eseguiti sulle miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$	13
Tabella 7. Parametri cristallini delle miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ trattate a differenti tempi di miscelazione.....	13
Tabella 8. Distribuzione microscopica di fosforo e ferro nelle miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ (analisi EDS).....	17
Tabella 9. Elenco componenti dei nastri catodici preparati per ottimizzare il contenuto di carbone.....	18
Tabella 10. Set di nastri catodici preparati per ottimizzare il contenuto di carbone.....	19
Tabella 11. Resistenza e conducibilità specifica elettronica relative ai catodi dei set A e B. Lo spessore e il rapporto $\text{LiFePO}_4/\text{carbone}$ sono anch'essi riportati.....	22
Tabella 12. Valori di capacità specifica, energia gravimetrica e potenza gravimetrica erogati in scarica, a differenti densità e regimi di corrente, dai nastri catodici LiMn_2O_4 . $T = 20^\circ\text{C}$	29

INTRODUZIONE

La diffusione massiva di fonti energetiche rinnovabili (anche a livello distribuito), l'utilizzo di sistemi di gestione e controllo sempre più sofisticati per rispondere ad una maggiore richiesta di qualità nella fornitura di energia elettrica (che ha notevoli impatti economici sui processi industriali), la necessità di garantire un maggiore controllo delle fasi di produzione con quelle della domanda di energia (anche nell'ottica di un mercato aperto e libero nella commercializzazione dell'energia elettrica) stanno fortemente incrementando la richiesta di sistemi di accumulo nelle reti elettriche al fine di migliorare il rendimento, la gestione, la qualità e ridurre i costi dell'energia elettrica prodotta ed utilizzata. Attualmente numerosi sistemi per l'accumulo dell'energia (che si differenziano notevolmente per caratteristiche, prestazioni e costi) sono utilizzati e studiati. Tra questi, le batterie ricaricabili (accumulatori) e, in particolare, le batterie al litio stanno emergendo prepotentemente negli ultimi anni (dovuto ad un crescente miglioramento delle prestazioni) ed occupano significative quote di mercato nell'elettronica di consumo e, potenzialmente, nelle applicazioni veicolari.

Il Ministero dello Sviluppo Economico (MSE) ed ENEA hanno, pertanto, stipulato in data 2 agosto 2010 un Accordo di Programma (AdP) in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale riguardante sistemi avanzati di accumulo di energia (Progetto 1.2.2). Il progetto, riguardante lo sviluppo di sistemi di accumulo di energia elettrica al litio, si pone il duplice obiettivo di fornire un supporto scientifico ad eventuali programmi di industrializzazione di batterie e di sostenere sperimentalmente i possibili utilizzatori (aziende elettriche, utenze industriali ed utenze private) sulle potenzialità applicative delle batterie al litio nelle reti elettriche.

Le attività svolte nell'ambito dell'AdP relativo al precedente anno (01/10/2009 – 30/09/2010) hanno mostrato che i sistemi di accumulo basati su batterie al litio sono oggetto di intense attività di ricerca, sviluppo e produzione industriale in una molteplicità di campi dall'elettronica di consumo fino alle applicazioni di taglie sempre più grandi per i veicoli a trazione elettrica e ai grandi impianti per le reti elettriche (ove l'accumulo si sta sempre più spostando dai grandi impianti di generazione centralizzata verso gli utenti finali, con lo sviluppo della generazione distribuita e delle "smart grids"). In particolare, l'accoppiamento a sistemi per la produzione di energia da fonti rinnovabili sembra essere tra le applicazioni maggiormente privilegiate per queste tecnologie. Le batterie al litio presentano ancora limiti tecnologici sia di sicurezza (nelle fasi di fabbricazione, uso e riciclaggio) che economici. Nelle applicazioni è quindi necessario utilizzare (e sviluppare) dispositivi elettronici per la gestione ed il controllo di ogni singola cella (o piccoli gruppi), unitamente ad un sistema di controllo termico.

Nel corso del presente anno (01/10/2010 – 30/09/2011) è stata avviata un'attività di ricerca sulle batterie ricaricabili al litio, con l'obiettivo di migliorarne le prestazioni e ridurre i costi, per applicazioni sia alle reti elettriche che autotrazione. Tale attività prevede un programma organico di ricerca e sviluppo di materiali catodici ed anodici per celle al litio che coinvolge tre Università (Bologna, Camerino e Roma). In particolare, i temi sviluppati nell'ambito di questi accordi di collaborazione tra ENEA e le tre Università riguardano la ricerca e lo sviluppo di nuovi materiali attivi (anodici e catodici) e processi per la realizzazione di celle litio-ione in scala di laboratorio, la preparazione e la caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di tali materiali, e il supporto alla progettazione e prova di celle complete litio-ione in scala di laboratorio. Le attività, basate sui risultati dello studio di fattibilità completato nell'anno precedente, dovranno portare alla selezione delle tipologie di batterie al litio più adatte per le applicazioni prescelte, concentrandosi su almeno 2 sistemi e sui relativi materiali.

2. PROGRAMMA ATTIVITÀ DI RICERCA SU MATERIALI PER CELLE AL LITIO PER RETI ELETTRICHE

Le attività di ricerca e sviluppo su materiali attivi per batterie ricaricabili al litio è stata articolata nei seguenti tre distinti obiettivi:

- A) Ricerca e sviluppo di materiali e processi per la realizzazione di catodi con prestazioni migliorate;
- B) Ricerca e sviluppo di materiali e processi per la realizzazione di anodi con prestazioni migliorate;
- C) Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio.

Il paragrafo 2.1 riporta in dettaglio le attività previste sia per ENEA che per le Università di Bologna, Camerino e Roma nell'obiettivo A. Nel capitolo 3 del presente rapporto sono descritte le attività svolte in ENEA nell'ambito dell'obiettivo A. Le attività svolte dai partner sono riportate nei rapporti "RT AdP - Uni Bologna (II anno) Ob A-C 110906" (Università Bologna) e "RT AdP - Uni Roma (II anno) Ob A-C 110919" (Università Roma), rispettivamente.

2.1. Obiettivo A

Obiettivo A – Ricerca e sviluppo di materiali e processi per la realizzazione di catodi

Obiettivi

Task A.1 - L'attività prevede la ricerca di materiali catodici per celle al litio per applicazioni nelle reti elettriche. I materiali saranno selezionati per rispondere ad esigenze di alte prestazioni (potenza ed energia), basso costo e basso impatto ambientale.

Task A.2 - I materiali selezionati verranno utilizzati per produrre film catodici ottimizzati da caratterizzare in laboratorio con analisi chimico-fisiche ed elettrochimiche.

Task A.3 - I film catodici più promettenti saranno caratterizzati in celle di riferimento.

Partecipanti

Agenzia nazionale per le Nuove tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo economico sostenibile (ENEA)

Università di Bologna (UniBo)

Università di Roma "La Sapienza" (UniRo)

Descrizione delle attività

Task A.1 - Selezione dei materiali attivi catodici

ENEA selezionerà materiali attivi catodici tra quelli disponibili in commercio in base alle caratteristiche nominali (capacità e energia), costo e impatto ambientale. I materiali catodici saranno caratterizzati da un punto di vista morfologico e strutturale.

UniBo sintetizzerà materiali catodici innovativi in varie tipologie, eventualmente drogati con opportuni elementi, che saranno caratterizzati da un punto di vista morfologico e strutturale.

UniRo curerà la sintesi del materiale LiFePO_4 . In particolare, si cercherà di ottenere LiFePO_4 ricoperto da carbone al fine di incrementare considerevolmente la conducibilità elettronica del materiale.

Task A.2 – Preparazione e ottimizzazione dei film catodici

ENEA preparerà nastri catodici utilizzando i materiali attivi selezionati in Task A.1. I catodi saranno costituiti dal materiale attivo, un conduttore elettronico ed un opportuno legante. La composizione dei nastri catodici sarà investigata ed ottimizzata in funzione della natura e del contenuto dei vari componenti al fine di ottenere conducibilità (elettronica e ionica), porosità e comportamento termico ottimali per applicazioni in batterie litio-ione.

Task A.3 – Caratterizzazione elettrochimica dei film catodici ottimizzati

ENEA, UniBo e UniRo caratterizzeranno i nastri catodici preparati in termini di capacità ed energia erogate, ritenzione di capacità, cicli di vita, efficienza coulombica a differenti densità di corrente e temperature. I test elettrochimici saranno eseguiti, all'interno di ambienti ad umidità controllata, su celle costituite dal catodo in esame, contro-elettrodo di litio ed elettrolita liquido.

3. ATTIVITÀ RELATIVE ALL'OBIETTIVO A

3.1. Task A.1

Le attività svolte in ENEA all'interno della Task A.1 hanno riguardato la selezione e la caratterizzazione chimico-fisica di materiali attivi catodici, tra quelli disponibili in commercio, sulla base delle loro caratteristiche nominali, costo e impatto ambientale. Sono stati prescelti i seguenti materiali: LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$.

3.1.1. SELEZIONE MATERIALI ATTIVI CATODICI

Il litio ferro fosfato (LiFePO_4) è uno dei più interessanti e promettenti (tuttora largamente investigato) materiali catodici per le batterie al litio [1-2]. Esso presenta numerosi vantaggi rispetto ad altri materiali attivi: elevata capacità specifica (valore teorico: 170 mA h g^{-1}), tensione di scarica elevata (circa 3.5 V) e costante durante la quasi totalità sia della carica che della scarica, elevata ciclabilità (scarsa degradazione del materiale), possibilità di impiego in applicazioni anche ad elevate temperature (nessuna transizione di fase anche oltre 100°C), basso impatto ambientale, basso costo. Presenta una conducibilità elettronica piuttosto modesta a cui si è ovviato (con successo) ricorrendo con una copertura (coating) delle particelle di LiFePO_4 mediante carbone [3]. In questa ottica si sono collocate (a tal proposito) le attività svolte dalle Università di Bologna e Roma. Infine la sintesi del LiFePO_4 è oramai orientata verso materiali aventi particelle di dimensioni nanometriche al fine di ridurre i fenomeni diffusivi dovuti all'intercalazione dello ione litio.

L'ossido di manganese litiato (LiMn_2O_4 spinello) è un materiale notevolmente investigato in passato (e tuttora) [4] dovuto ad una buona capacità specifica (valore teorico: 148 mA h g^{-1}), tensione di scarica elevata (circa 4 V), basso impatto ambientale, basso costo. Presenta, tuttavia, una moderata ciclabilità a causa di processi di degradazione del materiale. Inoltre non può essere utilizzato come materiale catodico in sistemi operanti al di sopra di 50°C a causa di transizione di fase (all'interno del LiMn_2O_4) che rendono irreversibile il processo di intercalazione del litio, comportando un rapido decadimento della capacità erogata dopo i primi 4-5 cicli di carica/scarica. È stato selezionato come materiale attivo catodico di confronto.

Gli ossidi misti del tipo $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, derivati per sostituzione parziale di Mn con Ni (nickel) e Co (cobalto) presentano una stabilità più elevata alla ciclazione (maggiore ritenzione di capacità) rispetto LiMn_2O_4 [5]. Inoltre presentano un valore di capacità specifica (circa 160 mA h g^{-1}) più elevato e possono operare a tensione maggiori di 4 V, comportando un marcato incremento (circa 30%) dell'energia gravimetrica. Tuttavia, questi materiali esibiscono, rispetto LiMn_2O_4 , una maggiore tossicità e costo (data la presenza di Co e Ni).

La selezione del fornitore è stata condotta tenendo conto sia delle caratteristiche nominali (capacità, ciclabilità) che della disponibilità commerciale e del costo di questi materiali attivi. Pertanto, la scelta è caduta su LinYi Gelon LTD (Cina) per quanto riguarda LiFePO_4 e $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ e su EM Industries, Inc. per LiMn_2O_4 , che sono in grado di fornire materiali a basso costo ($\leq 30 \text{ Euro kg}^{-1}$) fino a centinaia di kg.

3.1.2. SPECIFICHE DEI MATERIALI ATTIVI CATODICI SELEZIONATI

Le specifiche dei materiali catodici selezionati sono riportate nelle Tabelle 1 (LiFePO_4), 2 (LiMn_2O_4) e 3 ($\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$), rispettivamente. I dati sono stati forniti dal produttore.

Tabella 1. Specifiche materiale catodico LiFePO_4 (LinYi-Gelon LTD, codice LiFePO4/GN-Fe-01).

Analisi elementare		Granulometria
Li: 4.2%	Mn: < 0.2%	D _{10%} : 1.0 μm
Fe: 34.0%	Na: 0.08%	D _{50%} : 5.0 μm
P: 19.0%	Ca: 0.08%	D _{90%} : 12.0 μm
Densità (*): 1.1 g cm^{-3}		Area superficiale: 14.0 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

(*) riferita al materiale pressato

Tabella 2. Specifiche materiale catodico LiMn_2O_4 (EM Industries, Inc., codice 1.01075).

Granulometria
D _{10%} : 10 μm
D _{50%} : 30 μm
D _{80%} : 50 μm
Area superficiale: 3.9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Densità (*): 1.7 g cm^{-3}

(*) riferita al materiale pressato

Tabella 3. Specifiche materiale catodico $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (LinYi-Gelon LTD, codice PLB-H5).

Rapporto Mn:Ni:Co (3:5:2)	Granulometria
Analisi elementare	D _{10%} : $\geq 5.0 \mu\text{m}$
Li: 7.0-8.0%	D _{50%} : 8.0-12.0 μm
(Mn + Ni + Co): $\geq 57.2\%$	D _{90%} : $\leq 25.0 \mu\text{m}$
Densità (*): 2.3 g cm^{-3}	Area superficiale: 0.2-0.5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

(*) riferita al materiale pressato

Il materiale attivo $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ viene prodotto da LinYi Gelon LTD a differenti rapporti stechiometrici per Mn, Ni e Co. Tuttavia, indagini condotte in via preliminare nei nostri laboratori hanno evidenziato che la composizione Mn:Ni:Co = 3:5:2 esibisce, rispetto altre stechiometrie, migliori prestazioni in termini di capacità erogata particolarmente ad elevate densità di corrente, come riportato nella Tabella 4.

Tabella 4. Capacità specifica erogata da materiali catodici $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (LinYi-Gelon LTD) aventi differente rapporto stechiometrico Mn:Ni:Co.

Rate (C/n)	Densità di corrente (mA cm^{-2})	1:1:1	4:4:2	3:5:2
		Capacità erogata in scarica (mA h g^{-1})		
C/10	0.22	144.1	144.7	166.6
C/5	0.44	126.9	126.1	160.8
C/2	1.1	107.9	105.8	149.2
1C	2.2	92.7	87.5	135.2
2C	4.4	75.4	64.0	113.1
3C	6.6	52.4	43.6	94.7

3.1.3. CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEI MATERIALI ATTIVI CATODICI SELEZIONATI

3.1.3.1. Parte sperimentale

I materiali commerciali selezionati in Task A.1 (vedi 3.1.1) sono stati caratterizzati da un punto di vista morfologico e strutturale mediante diffrazione a raggi X (XRD), microscopia a scansione elettronica (SEM) ed analisi termo-gravimetrica (TGA).

Le misure XRD (analisi struttura dei materiali) sono state eseguite, alla temperatura ambiente, mediante un diffrattometro a raggi X Rigaku Miniflex con una lampada in rame ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Il campione di materiale attivo è stato alloggiato tra due lastrine in vetro prima di essere sottoposto ad analisi ai raggi X.

La morfologia superficiale dei materiali catodici è stata investigata mediante un microscopio a scansione elettronica Jeol JSM-5510LV. Le scansioni sono state eseguite, alla temperatura ambiente, a differenti ingrandimenti (x1000, x5000).

Le misure termo-gravimetriche sono state condotte in aria mediante un termo-bilancia SDT 2960 accoppiata con un calorimetro TG-DTA (TA Instruments). I materiali sono stati alloggiati in crogioli di alluminio (aventi sezione pari a 0.32 cm^2) mentre le scansioni termiche ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) sono state eseguite dalla temperatura ambiente sino a 600°C .

3.1.3.2. RISULTATI OTTENUTI

La Figura 1 illustra i diffrattogrammi ottenuti dalle misure XRD relative ai materiali LiFePO_4 (a) LiMn_2O_4 (b) e $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (c). Si osservano i picchi relativi alle varie fasi cristalline presenti nei materiali attivi selezionati.

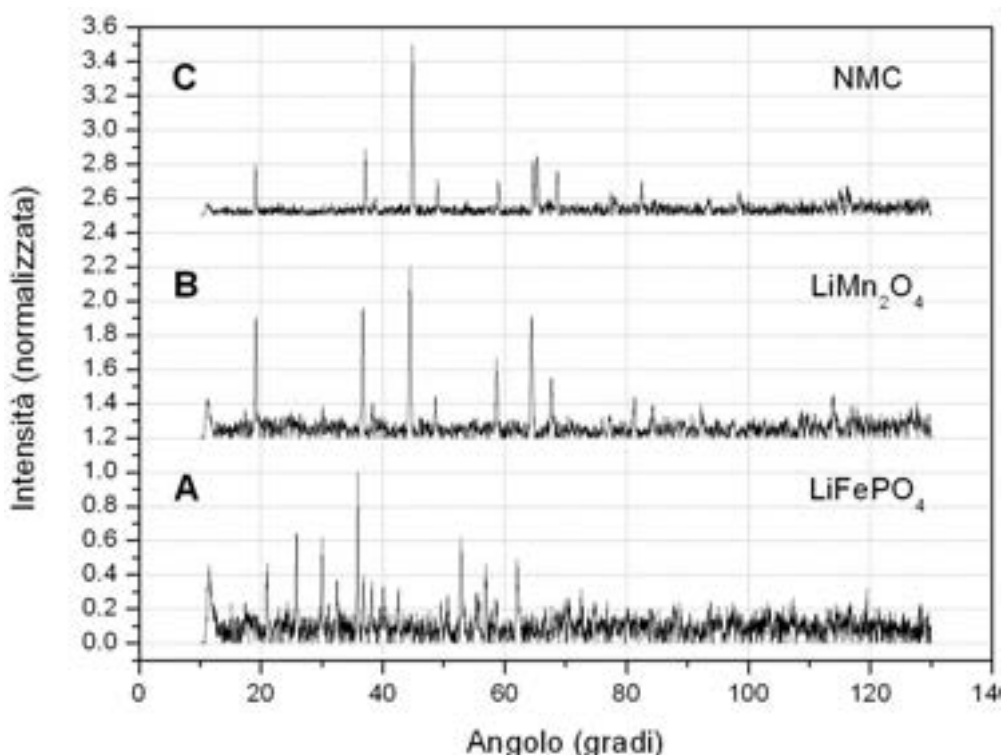


Figura 1. Diffrattogrammi XRD relativi ai materiali LiFePO_4 (A) LiMn_2O_4 (B) e $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (C).

La Figura 2 riporta i risultati relativi alle analisi SEM eseguite sui materiali LiFePO_4 (pannelli A, B) LiMn_2O_4 (pannelli C, D) e $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (pannelli E, F). Le immagini mostrano che il materiale LiFePO_4 presenta la minore granulometria. Si osserva inoltre una certa distribuzione circa le dimensioni delle particelle di materiale attivo (in accordo con i dati riportati nelle Tabelle 1-3).

La Figura 3 compara i termogrammi relativi ai materiali LiFePO_4 (curva nera), LiMn_2O_4 (curva rossa) e $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (curva nera). I materiali LiMn_2O_4 e $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ non mostrano alcuna perdita di peso sino a circa 150°C che viene invece osservata a temperature superiori. Tuttavia, tale perdita gravimetrica risulta, a 600°C , inferiore a 0.5%. Di converso, LiFePO_4 esibisce una perdita graduale in peso sino a circa 300°C (0.5 %) mentre un ulteriore incremento della temperatura comporta un aumento del peso del campione, probabilmente dovuto alla formazione di ossidi (misure condotte in aria) termicamente stabili.

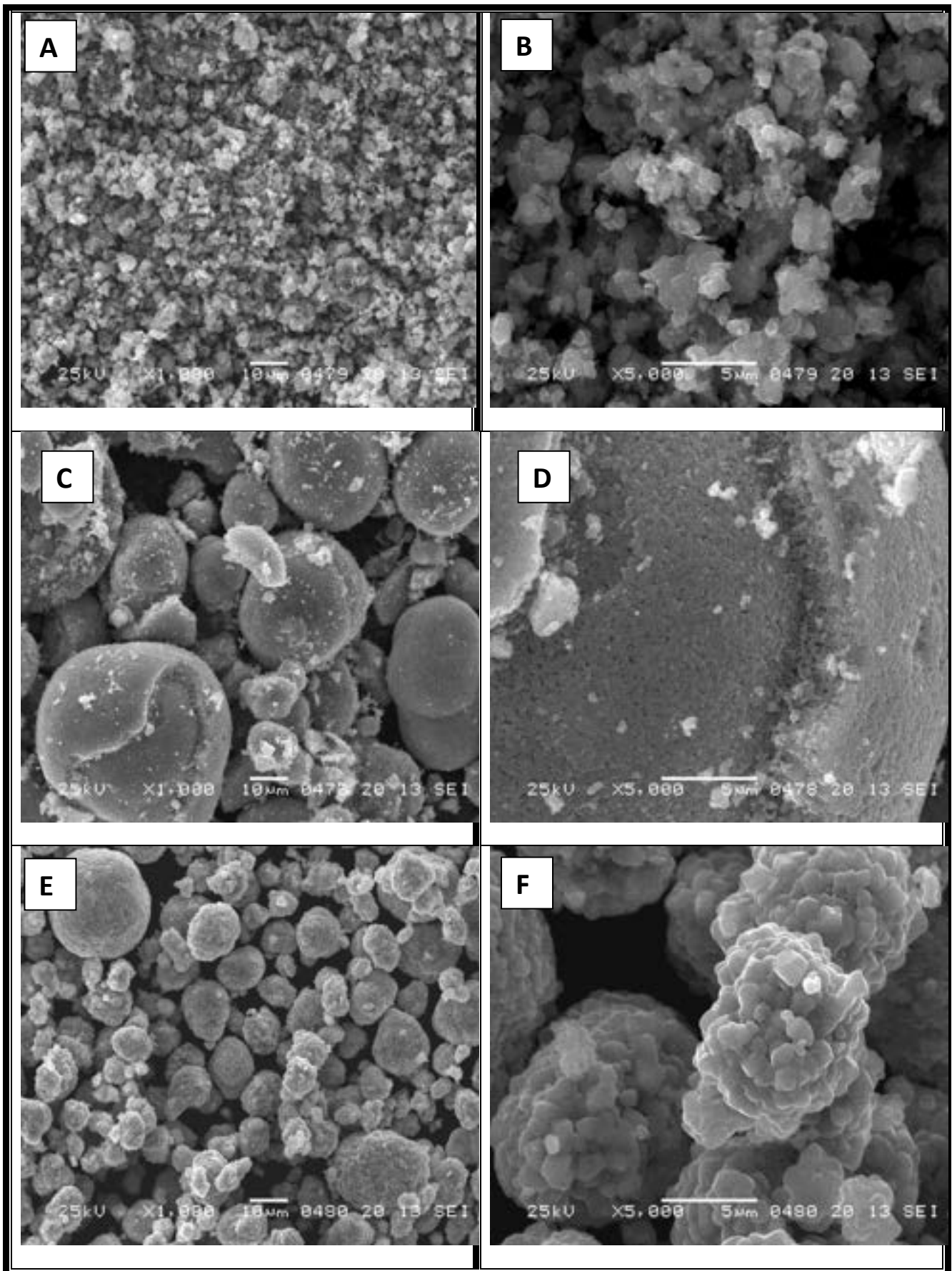


Figura 2. Immagini SEM ottenute sui materiali LiFePO_4 (pannelli A,B) LiMn_2O_4 (pannelli C, D) e $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (pannelli E, F) a differenti ingrandimenti. Pannelli A, C, E: 1000X, Pannelli B, D, F: 5000X.

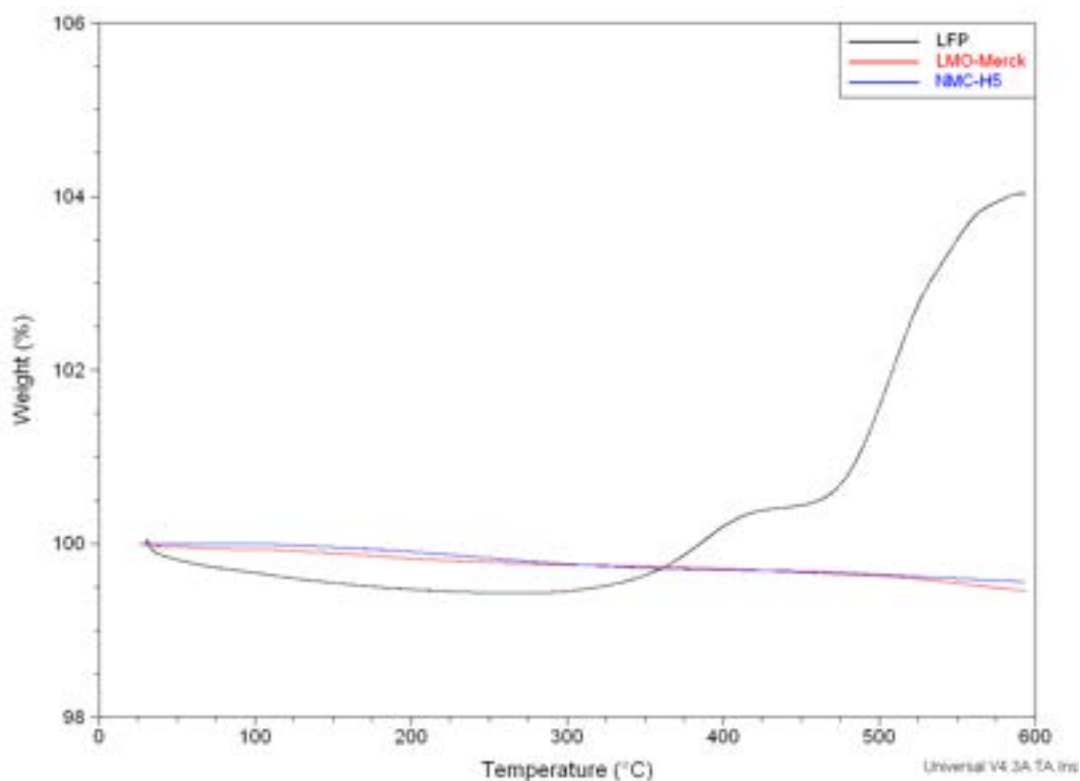


Figura 3. Termogrammi (TGA) relativi ai materiali LiFePO_4 (curva nera), LiMn_2O_4 (curva rossa), $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (curva blu). Velocità di scansione: $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.2. Task A.2

Le attività svolte in Task A.2 (ottimizzazione nastri catodici) sono state eseguite utilizzando i materiali commerciali selezionati in Task A.1. In particolare, le attività si sono concentrate sul materiale attivo LiFePO_4 che, rispetto agli altri materiali commerciali selezionati, presenta costi e tossicità piuttosto bassi unitamente ad elevate capacità specifica e ciclabilità. La possibilità di impiegare i materiali sintetizzati dai vari partner non è stata presa in considerazione in quanto i processi di ottimizzazione dei film catodici prevedevano l'utilizzo di un quantitativo compreso tra 0.5-1 kg per ciascun tipo di materiale attivo. La sostituzione dei materiali attivi catodici commerciali con altri materiali aventi qualità superiore, al fine di ottenere catodi con prestazioni più elevate, verrà considerata in una fase successiva a questo periodo di attività.

3.2.1. OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI MISCELAZIONE LiFePO_4 /CARBONE

Al fine di garantire una buona conduzione elettronica nei catodi a base di LiFePO_4 si rende necessario ricoprire le singole particelle di questo materiale attivo con un conduttore elettronico (processo denominato "coating"). Pertanto, investigazioni preliminari sono state condotte per ottimizzare il tempo necessario al fine di ottenere un sufficiente "coating" del materiale LiFePO_4 . Quale conduttore elettronico è stato selezionato il carbone Super-P (MMM Carbon) avente una area superficiale pari a $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

A tale scopo è stata preparata una miscela LiFePO_4 /Super-P (peso totale pari a 10.0 g) avente composizione percentuale in peso pari a 10:85. La miscela è stata mescolata in via preliminare in un mortaio di agata e, quindi, suddivisa in 5 frazioni equivalenti (2 grammi ciascuna). Una frazione è stata successivamente mescolata per 20 minuti nel mortaio di agata mentre le altre porzioni sono state miscelate mediante un gira-giare Spex 2000 ad elevata velocità di rotazione (la disgregazione di eventuali agglomerati sia nel materiale attivo che nel carbone è stata favorita mediante l'introduzione di sfere in acciaio nella

giara di mescolamento). Le quattro miscele sono state mescolate per 2,4,8 e 16 minuti, rispettivamente. In Tabella 5 sono riportate le caratteristiche delle miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ preparate.

Tabella 5. Tempi di miscelazione dei campioni $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$.

Miscela $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$	Trattamento
1	Mescolamento in mortaio per 20 minuti
2	Mescolamento in gira-giare per 2 minuti
3	Mescolamento in gira-giare per 4 minuti
4	Mescolamento in gira-giare per 8 minuti
5	Mescolamento in gira-giare per 16 minuti

Le miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ riportate Tabella 5 sono state caratterizzate mediante diffrazione ai raggi X (XRD) per valutare se il trattamento in gira-giare abbia prodotto alterazioni significative della taglia e/o struttura cristallina del materiale attivo. Inoltre sono state eseguite misure di microscopia a scansione elettronica SEM/EDS (a tre differenti risoluzioni) al fine di valutare visivamente il grado di mescolamento e la distribuzione microscopica di fosforo e ferro.

3.2.1.1. Analisi mediante diffrazione ai raggi X (XRD)

I risultati ottenuti dall'analisi ai raggi X sono riportati nelle Figure 4 e 5. Nella Figura 4 sono comparati i diffrattogrammi delle miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ ottenuti dopo differenti tempi di miscelazione. A scopo di confronto sono riportati i diagrammi XRD relativi al materiale LiFePO_4 puro ed alla miscela $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ non omogeneizzata. Si nota una riduzione dell'intensità del segnale per tutte le miscele investigate rispetto

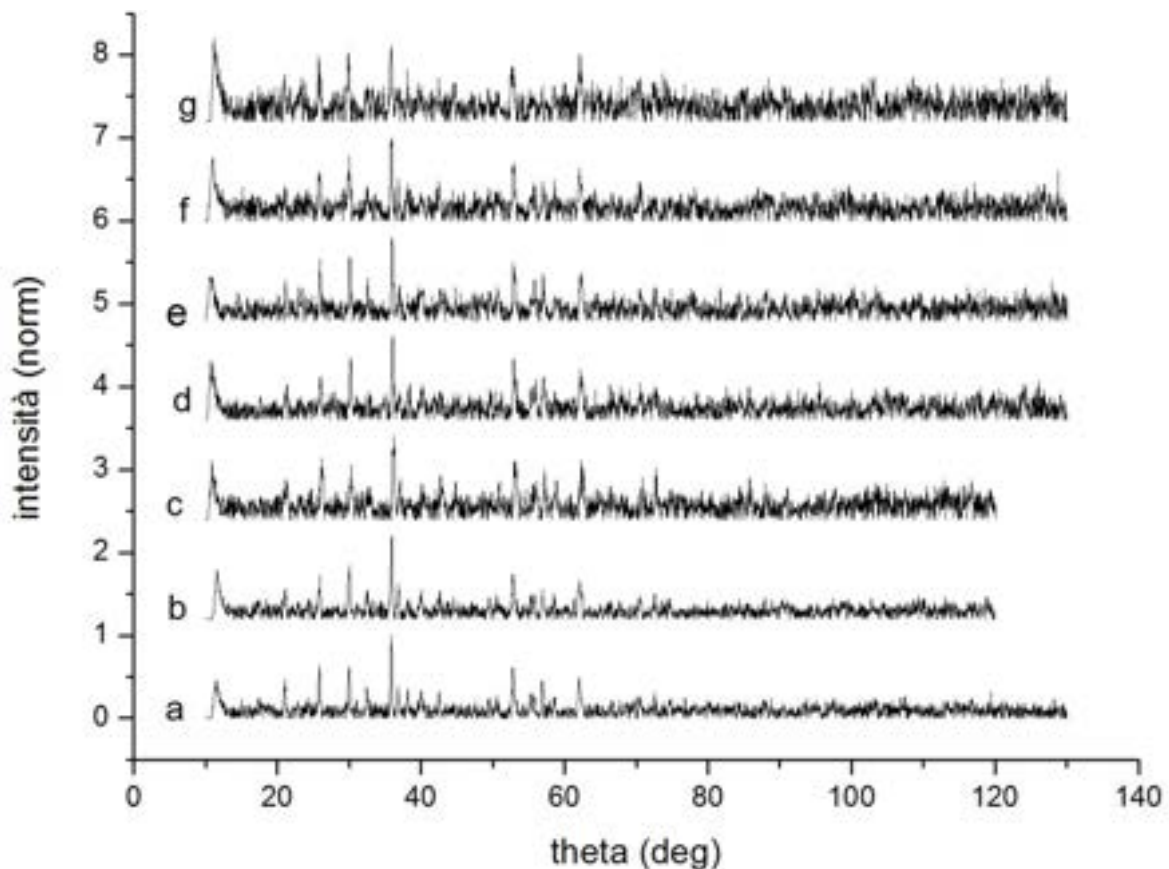


Figura 4. Diffrattogrammi XRD relativi alle miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ riportate nella Tabella 5. Miscela 1: curva c. Miscela 2: curva d. Miscela 3: curva e. Miscela 4: curva f. Miscela 5: curva g. A scopo di confronto sono inoltre riportati i diffrattogrammi del materiale puro LiFePO_4 (curva a) e della miscela $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ (curva b) prima di essere sottoposta a miscelazione.

al materiale cristallino LiFePO_4 puro. Tale effetto, imputabile ad una riduzione delle dimensioni degli agglomerati cristallini in seguito al trattamento in gira-giare, incrementa con l'aumentare del tempo di mescolamento.

Nella Figura 5 (pannelli A-E) il diffrattogramma di ciascuna miscela $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ investigata, a partire dal campione non omogeneizzato (n. o.), è comparato con quello del campione successivo secondo l'ordine indicato nella Tabella 6.

Tabella 6. Sequenza di comparazione dei diffrattogrammi (Figura 5) eseguiti sulle miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$.

Figura 5	Diffrattogramma nero	Diffrattogramma rosso
Pannello A	miscelazione 2'	campione non miscelato
Pannello B	miscelazione 4'	miscelazione 2'
Pannello C	miscelazione 8'	miscelazione 4'
Pannello D	miscelazione 16'	miscelazione 8'
Pannello E	miscelazione manuale 20'	miscelazione 16'

Il confronto dei diffrattogrammi illustrati in Figura 5 indica che la miscelazione nel giragiare induce una sostanziale diminuzione della intensità del segnale anche dopo 2 minuti di trattamento (pannello A) mentre differenze molto modeste sono osservate tra i campioni trattati per 2 e 4 minuti, rispettivamente (pannello B). L'intensità dei picchi decresce nuovamente nelle miscele trattate per 8 minuti (pannello C) e 16 minuti (pannello D). In quest'ultimo campione l'intensità del picco principale localizzato a circa 36° è pari a meno della metà di quella osservata nel campione non miscelato. Lo spettro ai raggi X del campione mescolato manualmente per 20 minuti è comparato con quello del materiale miscelato in giragiare per 16 minuti (pannello E). I due spettri sono paragonabili in termini di intensità del segnale.

L'analisi della taglia cristallina è stata effettuata sul picco più intenso (localizzato a circa 36°C). Il pannello F riporta un ingrandimento dell'asse X degli spettri tra 35.5° e 36.5° . La taglia cristallina dei campioni (dimensione dei grani espressa in Å) è stata valutata tramite la formula di Scherrer:

$$\text{taglia cristallina} = (R \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos(\Theta)) \quad [1]$$

ove R è un parametro costante (0.089), λ è la lunghezza d'onda della radiazione usata, β rappresenta l'ampiezza del picco a metà altezza espressa in radianti e Θ è l'angolo di incidenza del picco espresso in gradi. Dalle curve riportate nel pannello F sono stati ricavati i valori di angolo di picco, ampiezza del picco a metà altezza (punto A e B), parametro β e, pertanto, il valore della taglia cristallina in funzione del tempo di miscelazione. I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 7.

Tabella 7. Parametri cristallini delle miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ trattate a differenti tempi di miscelazione.

Tempo miscelazione (min)	Picco	Punto A	Punto B	β	Taglia cristallina (nm)
0	35.80	35.757	36.014	0.00448	24.41198
2	36.06	35.930	36.191	0.00455	23.99626
4	36.00	35.748	36.033	0.00497	22.00362
8	35.92	35.715	36.053	0.00590	18.55461
16	35.85	35.611	35.995	0.00670	16.34296
20	36.17	35.944	36.384	0.00768	14.21917

La Figura 6 riporta mostra l'evoluzione della taglia cristallina del materiale attivo LiFePO_4 in funzione del tempo di miscelazione (pannelli A e B). Inoltre sono mostrati sia i punti relativi alla miscelazione tramite giragiare che i valori della taglia cristallina relativa al materiale non trattato (A) e al materiale mescolato manualmente (B). Il campione trattato per 2 minuti esibisce un modesto decremento della taglia cristallina

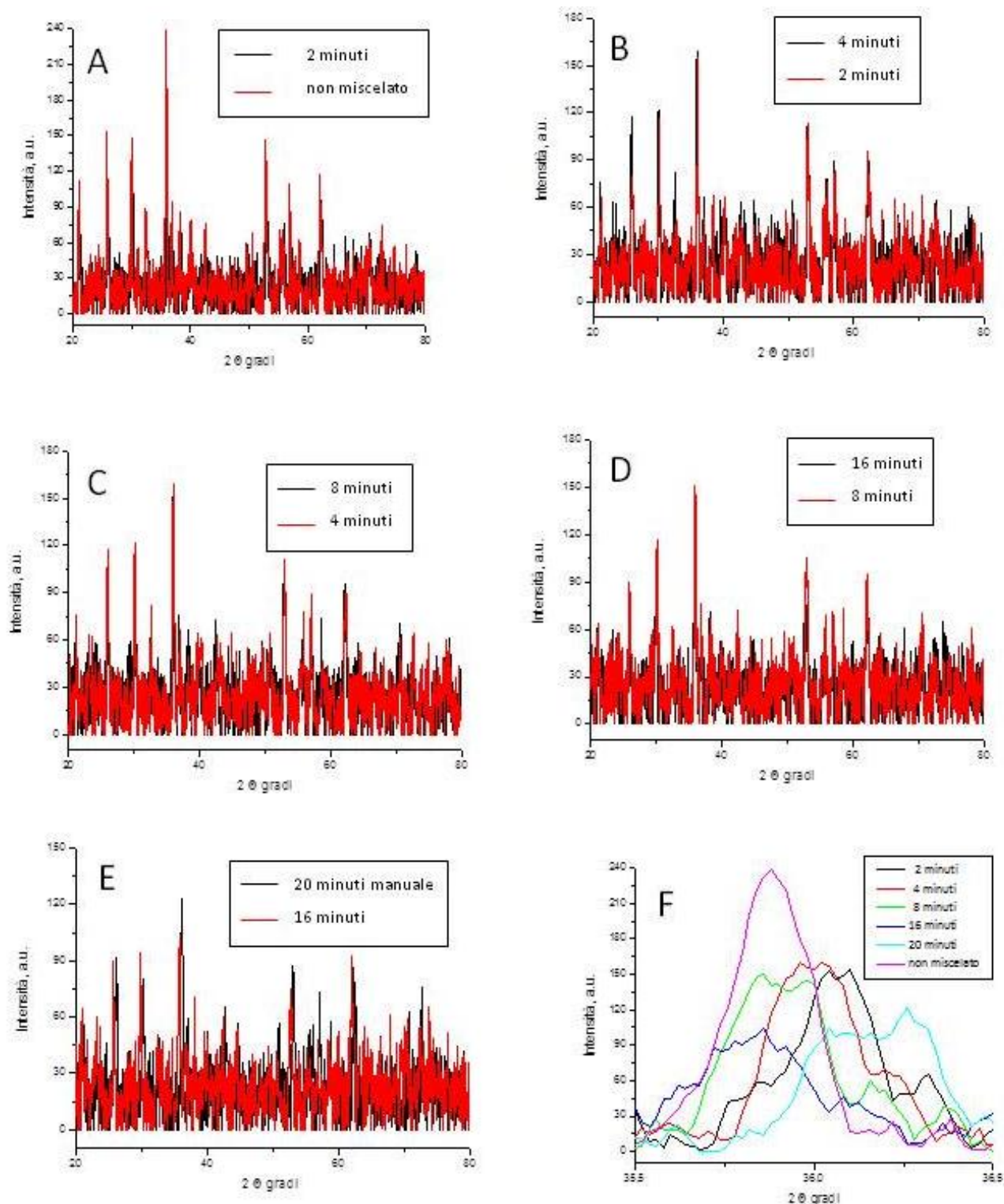


Figura 5. Confronto tra i diffrattogrammi XRD delle miscele $\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$ preparate a differenti metodologie e tempi di miscelazione (vedi legenda pannelli A-E). Il pannello F riporta un ingrandimento dell'asse X degli spettri tra 35.5° e 36.5° .

(da 24.41 nm a 23.99 nm) rispetto a quello non miscelato. Le dimensioni dei grani si riducono più marcatamente per tempi di miscelazione più lunghi: il valore più modesto (14,2 nm) è stato esibito dal materiale mescolato manualmente. Ad eccezione del materiale non trattato (A) e quello mescolato manualmente (B), i valori relativi alle miscele mostrano, in scala lineare, un decadimento asintotico (pannello A) mentre, in scala semilogaritmica, mostrano un andamento lineare (pannello B) da cui

(mediante estrapolazione) è possibile ricavare una formula empirica per la determinazione della taglia cristallina in funzione del tempo di macinazione (t):

$$\text{Taglia cristallina} = T(1) + k\text{Log}(t) \quad [2]$$

ove $T(1)$ è la taglia cristallina per il campione ad un tempo di miscelazione pari a 1 minuto (26.826 nm), k è una costante pari a -8.773 e t rappresenta il tempo di macinazione (espresso in minuti). Si può dedurre, pertanto, che il trattamento in giragiare influenza la taglia cristallina del materiale attivo che decresce con il tempo di miscelazione (in buon accordo con i dati riportati nella Figura 5). Le dimensioni di grani di LiFePO_4 , pari a 24.4 nm per il materiale puro, diminuiscono sino a circa 16.3 nm (dopo trattamento in giragiare per 16 minuti) e 14.2 nm (campione miscelato manualmente).

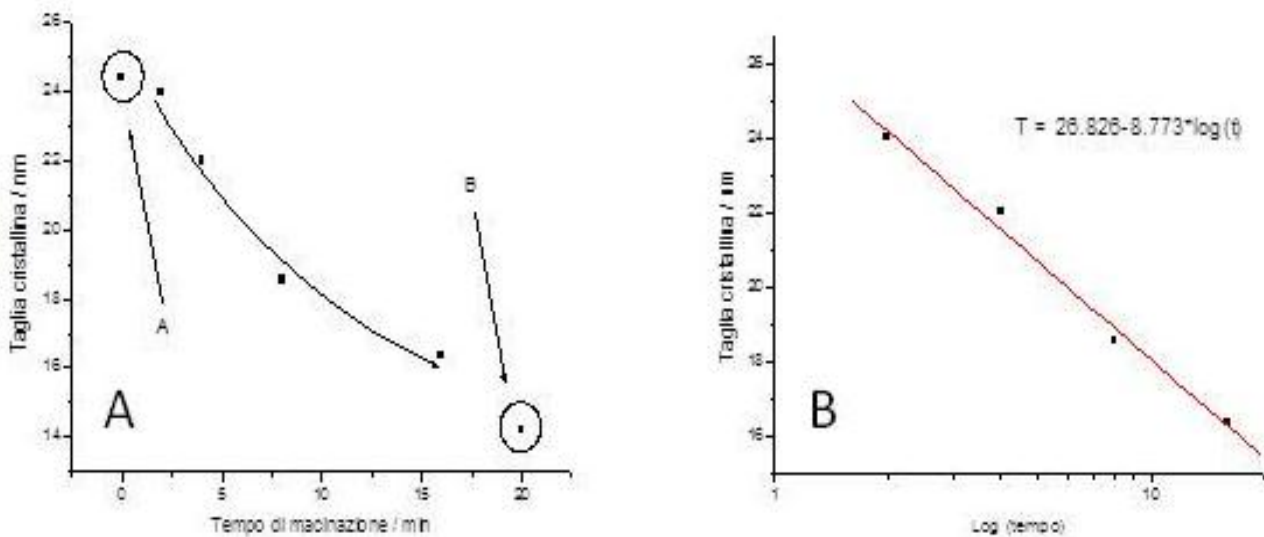


Figura 6. Evoluzione della taglia cristallina in funzione del tempo di miscelazione riportata sia in scala lineare (pannello A) che semilogaritmica (pannello B).

3.2.1.2. Analisi mediante microscopia a scansione elettronica (SEM/EDS)

I risultati dell'analisi SEM sono illustrati nella Figura 7 che riporta la morfologia dei campioni investigati a tre livelli di ingrandimento (vedi legenda Figura 7). Il campione miscelato per 2 minuti (pannelli A, B, C) mostra a basso ingrandimento (x500, pannello A) una struttura mista in cui è possibile riconoscere grandi aggregati cristallini, aventi dimensione compresa tra 50-200 micrometri, apparentemente non ricoperti e circondati da materiale di consistenza più sottile ed uniforme (apparentemente ricoperto da carbone). I grani cristallini (50 micrometri) non coperti sono meglio evidenziati nell'immagine x1000 (pannello B). Il materiale circostante mostra una granulometria molto minore (oltre ad una migliore ricopertura). L'immagine x5000 (pannello C) evidenzia porzioni scoperte anche all'interno del materiale ricoperto.

Il campione miscelato per 4 minuti (x500, pannello D) presenta un minor numero di grandi aggregati cristallini (> 100 micrometri) apparentemente non ricoperti. L'immagine x1000 (pannello E) mostra aggregati sia completamente che parzialmente non ricoperti mentre l'immagine x5000 (pannello F) esibisce materiale non ricoperto mescolato a porzioni ricoperte.

Analoga morfologia viene esibita dai campioni miscelati per 8 minuti (pannelli G, H, I) e 16 minuti (pannelli L, M, N). Quest'ultimo (anche se dall'immagine x500 si osserva una maggiore uniformità rispetto agli altri campioni) presenta a x5000 (pannello N) estese porzioni di materiale non ricoperte da carbone. Infine, il campione mescolato manualmente per 20 minuti (pannelli O, P, Q) mostra una elevata omogeneità e compattezza anche a x500 (pannello O). Le immagini x1000 (pannello P) ed, in particolare,

x5000 (pannello Q) evidenziano grani di materiale attivo completamente ricoperti da carbone unitamente ad agglomerati cristallini di dimensioni > 10 micrometri.

Pertanto, l'analisi SEM sulle miscele LiFePO_4 /Super-P evidenzia una incompleta ricopertura (coating) del materiale attivo con il carbone dopo trattamento in giragiare anche per tempi di miscelazione pari a 16 minuti. Di converso, il campione LiFePO_4 /Super-P miscelato manualmente (mortaio) per 20 minuti esibisce un coating completo ed omogeneo, pur presentando agglomerati cristallini di rilevanti dimensioni.

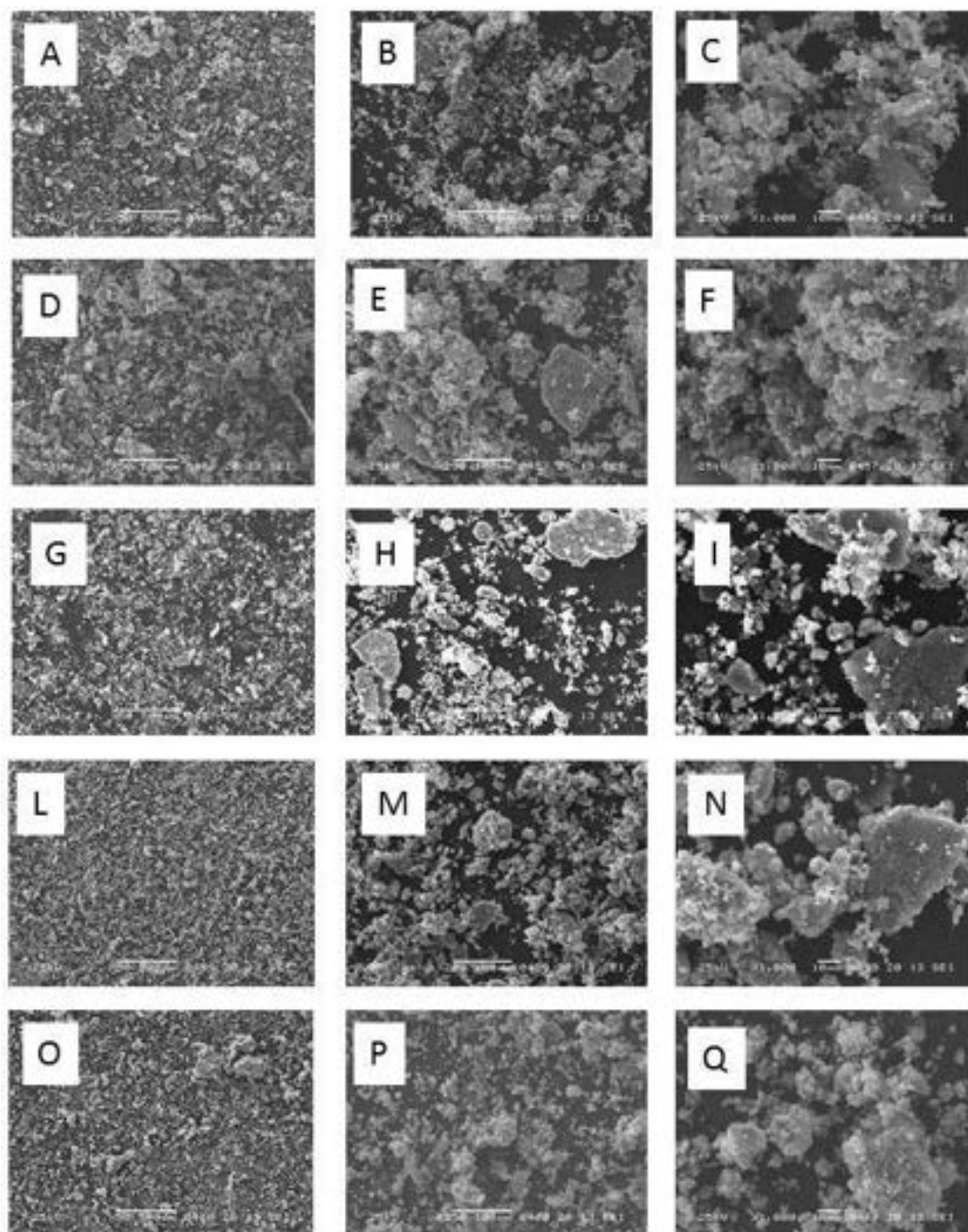


Figura 7. Immagini SEM ottenute (a differenti ingrandimenti) su miscele LiFePO_4 /Super-P trattate in giragiare per 2 minuti (pannelli A, B, C), 4 minuti (pannelli D, E, F), 8 minuti (pannelli G, H, I) e 16 minuti (pannelli L, M, N), rispettivamente. Il campione mescolato manualmente per 20 minuti (pannelli O, P, Q) è riportato a scopo di confronto. Ingrandimento x500: pannelli A, D, G, L, O. Ingrandimento x1000: B, E, H, M, P). Ingrandimento x5000: pannelli C, F, I, N, Q).

I risultati delle analisi EDS, riportati nella Figura 8 e riassunti nella Tabella 8, hanno mostrato che il materiale attivo LiFePO_4 non subisce variazioni in composizione durante il trattamento di mescolamento. Le miscele LiFePO_4 /Super-P, ad eccezione di quello mescolato per 4 minuti (rapporto ferro/fosforo quasi stechiometrico) presentano una quantità di ferro superiore rispetto al fosforo (rapporto compreso tra 1.10-1.20).

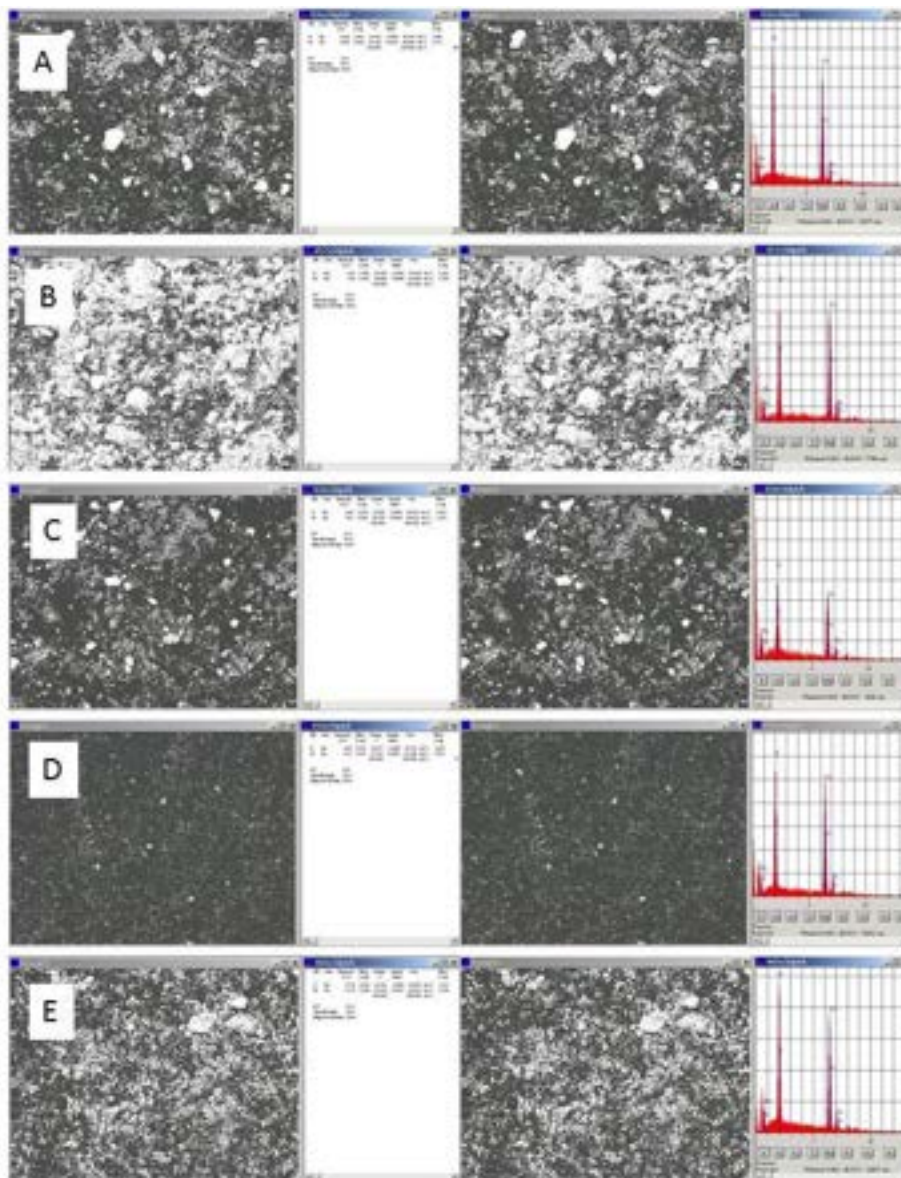


Figura 8. Immagini EDS ottenute relative a miscela LiFePO_4 /Super-P trattate in giragire per 2 minuti (pannello A), 4 minuti (pannello B), 8 minuti (pannello C) e 16 minuti (pannello D), rispettivamente. Il campione mescolato manualmente per 20 minuti (pannello E) è riportato a scopo di confronto. Inoltre, è riportata la distribuzione microscopica di fosforo e ferro.

Tabella 8. Distribuzione microscopica di fosforo e ferro nelle miscele LiFePO_4 /Super-P (analisi EDS).

Tempo miscelazione	Fosforo	Ferro	Rapporto
2 minuti	54,541	45,459	1,199
4 minuti	50,03	49,97	1,001
8 minuti	53,63	46,37	1,156
16 minuti	52,677	47,323	1,113
20 minuti (manuale)	54,581	45,419	1,201

3.2.2. OTTIMIZZAZIONE NASTRI CATODICI IN FUNZIONE DEL CONTENUTO DI CONDUTTORE ELETTRONICO

3.2.2.1 Preparazione nastri catodici

I catodi (ottenuti sotto forma di film/nastro) di una batteria al litio sono costituiti dal materiale attivo, un conduttore elettronico (generalmente carbone) ed un opportuno legante polimerico. Pertanto, la composizione dei nastri catodici necessita di essere ottimizzata in funzione della natura e del contenuto dei vari componenti, natura del solvente e tipo di processo al fine di ottenere caratteristiche meccaniche, porosità e conducibilità elettronica (e ionica) ottimali per applicazioni in batterie al litio.

L'ottimizzazione dei nastri catodici in funzione della natura e del contenuto del conduttore elettronico ha previsto la preparazione di set di nastri catodici (dimensioni 3-5 cm × 10-15 cm) aventi analogo contenuto di legante polimerico (fissato al 10% in peso) e contenuto crescente di conduttore elettronico da 0% a 12% in peso. I set differiscono unicamente per la natura del conduttore elettronico. A tale scopo sono stati selezionati due tipi di carbone quale conduttore elettronico, aventi differente area superficiale, che risultano tra i più impiegati nella ricerca di base sulle batterie al litio: i) carbone "Super-P" (MMM Carbon, area superficiale pari a $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); ii) carbone "KJB Carbon" (AKZO Nobel, area superficiale pari a $1.200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La differente area superficiale (e, pertanto, differente granulometria delle relative particelle) del carbone è aspettata influenzare sia la conducibilità elettronica dei catodi che l'efficienza coulombica dei processi di carica e scarica della batteria. Entrambi i tipi di carbone sono stati essiccati sotto vuoto 150° C per 48 ore al fine di rimuovere eventuali impurezze adsorbite sulla superficie delle particelle. Infine, PoliTetraFluoroEtilene (PTFE, Teflon, Aldrich) in polvere (anche esso molto utilizzato nella preparazione di catodi) è stato selezionato quale legante polimerico. La Tabella 9 elenca i materiali utilizzati nella preparazione dei nastri catodici.

Tabella 9. Elenco componenti dei nastri catodici preparati per ottimizzare il contenuto di carbone.

Materiale attivo	Conduttore elettronico	Legante polimerico
LiFePO ₄ (LinYi-Gelon)	Carbone Super-P (MMM Carbon) Carbone KJB Carbon (AKZO Nobel)	PTFE (Aldrich)

I nastri catodici sono stati preparati previa mescolamento iniziale del materiale attivo e del carbone al fine di realizzare un adeguato "coating" di carbone sulle particelle di LiFePO₄. Questo è stato realizzato mediante trattamento di entrambi i materiali in un gira-giare a rulli (ball-miller). La miscela LiFePO₄/carbone viene addizionata al legante polimerico e, successivamente, mescolata in un mortaio di agata al fine di omogeneizzare la miscela catodica. Quest'ultima (sotto forma di pasta) è stata calandrata (mediante calandra a rulli) al fine di ottenere nastri aventi spessore attorno 100 micrometri. La procedura di preparazione dei film catodici può essere schematizzata nel modo seguente:

- le quantità opportune di LiFePO₄, carbone e PTFE sono pesate separatamente;
- LiFePO₄ e carbone sono introdotti in una giara di polietilene unitamente a sfere di vetro (diametro pari a 5 mm). Da tenere presente che il volume totale dei materiali (incluse le sfere) deve essere compreso tra 1/3 ed 1/2 della giara al fine di garantire una completa omogeneizzazione. Il numero di sfere in vetro (fino ad alcune decine) deve essere adeguatamente valutato (in genere, si introducono sfere sino ad avvertire lo sfregamento delle stesse);
- la giara contenente i materiali viene posta nel ball-miller e miscelata secondo le condizioni descritte in 3.2.1;
- la miscela LiFePO₄/carbone viene trasferita in un mortaio di agata e addizionata al PTFE;
- i componenti sono mescolati nel mortaio per almeno 40 minuti;

f) la miscela catodica (sotto forma di pasta) è inserita in una calandra a rulli e processata numerose volte (fino ad alcune decine di passaggi sotto la calandra) al fine di ottenere nastri catodici aventi spessore compreso tra 100-300 μm .

Nella Tabella 10 sono riportate le composizioni dei nastri catodici preparati che sono stati identificati con una sigla: la lettera A (Super-P) o B (KJB) indica il set di appartenenza (che differisce per il tipo di carbone impiegato) mentre il numero indica la percentuale (in peso) di carbone presente nel campione. Ciascun catodo ha richiesto un quantitativo totale di materiali (LiFePO_4 + carbone + PTFE) compreso tra 50-100 grammi. Il rapporto in peso LiFePO_4 /Super-P è riportato. Tutti i catodi preparati hanno presentano buone caratteristiche meccaniche. La Figura 9 illustra una foto di un nastro catodico preparato.

Tabella 10. Set di nastri catodici preparati per ottimizzare il contenuto di carbone.

Set A	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-7	A-10	A-12
LiFePO_4 (LinYi-Gelon)	90.0%	89.0%	88.0%	87.0%	86.0%	85.0%	83.0%	80.0%	78.0%
Super-P	0.0%	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%	7.0%	10.0%	12.0%
PTFE	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%
LiFePO_4 /Super-P	----	89.0	44.0	29.0	21.5	17.0	11.9	8.0	6.5

Set B	B-0	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-7	B-10	B-12
LiFePO_4 (LinYi-Gelon)	90.0%	89.0%	88.0%	87.0%	86.0%	85.0%	83.0%	80.0%	78.0%
KJB	0.0%	1.0%	2.0%	3.0%	4.0%	5.0%	7.0%	10.0%	12.0%
PTFE	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%
LiFePO_4 /KJB	----	89.0	44.0	29.0	21.5	17.0	11.9	8.0	6.5



Figura 9. Nastro catodico preparato secondo le modalità descritte in 3.2.2.1.

3.2.2.2 Misure di conducibilità elettronica eseguite sui nastri catodici

I nastri catodici preparati secondo le modalità descritte in 3.2.2.1 sono stati caratterizzati in termini di conducibilità elettronica. L'obiettivo è quello di definire i rapporti ottimali materiale attivo/connettore elettronico al fine di garantire elevata conduzione (elettronica) nei catodi. Le misure sono state eseguite utilizzando il metodo delle "4-punte" [6] che consiste nell'applicare quattro elettrodi puntiformi (allineati e distanti pochi mm l'uno dall'altro) alla superficie dell'elettrodo campione (gli elettrodi debbono soltanto essere posti a contatto con il campione esaminato). Successivamente una corrente nota viene fatta passare attraverso i due elettrodi esterni mentre la caduta di tensione risultante viene misurata attraverso i due elettrodi interni. Il test è stato ripetuto più volte (su ciascun campione) applicando ogni volta un differente valore di corrente. Sono state investigate differenti aree di entrambe le superfici del nastro catodico. Si otterrà pertanto una retta di taratura tensione-corrente (V-I) dalla cui pendenza si ricava la resistenza elettronica R_{el} (Ω) dell'elettrodo in esame. La conducibilità elettronica (σ_{el}) viene ottenuta mediante la seguente equazione [6]:

$$\sigma_{el} = \frac{\ln 4}{\pi d R_{el}} \quad [1]$$

ove d rappresenta lo spessore (cm) dell'elettrodo in esame.

Il design e la realizzazione del sistema "4-punte" per la misura della resistenza elettronica sono stati eseguiti in ENEA. Esso consiste in un ponticello in materiale polimerico (termicamente stabile sino a 100°C) sul quale sono alloggiati quattro terminali mobili (tramite un'apposita molla) in acciaio che recano (ciascuno) una punta in oro. Queste ultime vengono poste a contatto con il nastro catodico (inserito nel sistema come riportato nella Figura 10) di cui occorre determinare la conducibilità elettronica. Nelle Figure 10 e 11 sono riportati, rispettivamente una foto e il design del sistema realizzato.

Le corrente (I) è stata applicata ai terminali esterni mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000 il quale ha provveduto anche alla misura della caduta di tensione (attraverso i terminali interni). La resistenza elettronica e lo spessore dei nastri catodici sono stati determinati mediante apposito programma di interpolazione grafica della curva V-I e spessimetro a permeattività magnetica, rispettivamente. Le misure sono state condotte in ambiente ad umidità (< 20 ppm H_2O) e temperatura (20°C) controllate (camera secca, vedi rapporto RT AdP – ENEA (II anno) Ob C 110930).

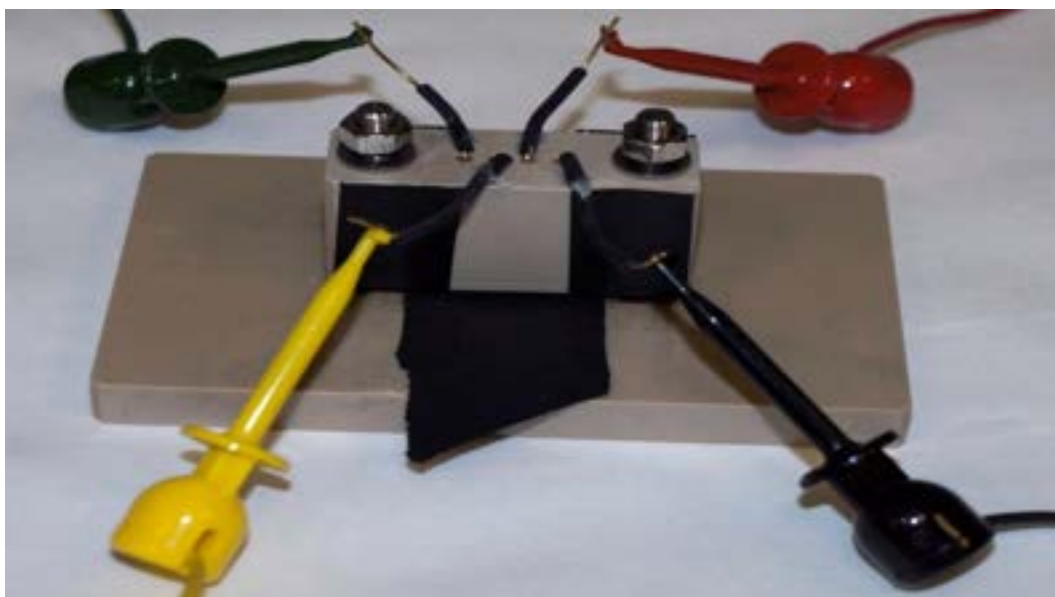


Figura 10. Sistema a "4-punte" (ENEA) per la misura della conducibilità elettronica.

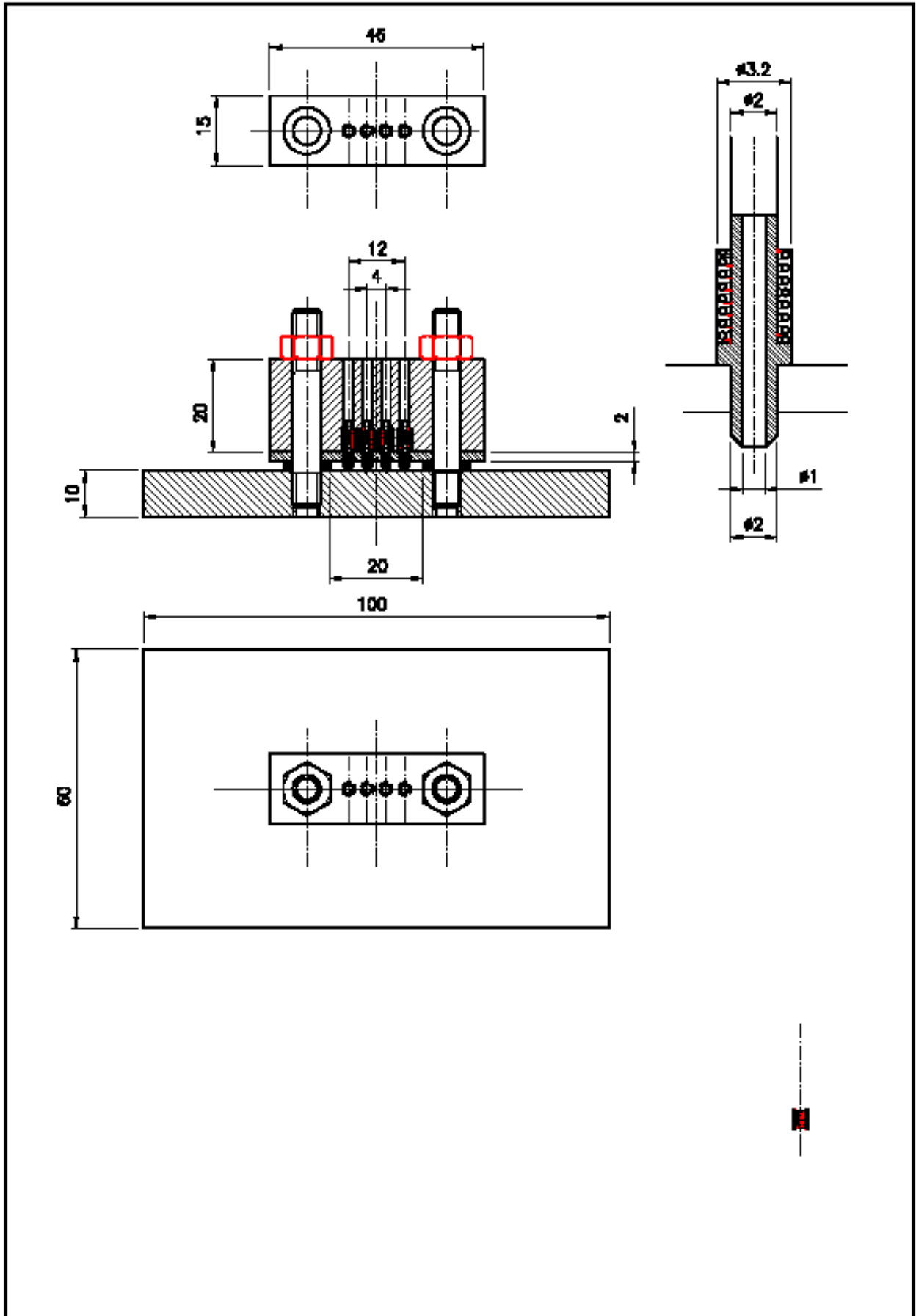


Figura 11. Design del sistema a "4-punte" (ENEA) per la misura della conducibilità elettronica.

3.2.2.3 Risultati ottenuti

Tutti i campioni di nastro catodico preparati hanno presentato buone proprietà meccaniche, omogeneità ed assenza di fratture e/o lacune (vedi Figura 9) e, pertanto, sono stati caratterizzati.

Le misure a "4-punte" sono state eseguite su entrambe le superfici di ciascun nastro catodico. La Figura 12 riporta i diagrammi tensione/corrente (V-I) ottenuti per il campione B-3. La misura 1 è relativa ad una superficie del campione mentre le misure 2 e 3 sono state condotte sulla faccia opposta. I diagrammi sono praticamente sovrapponibili e, pertanto, il valore della resistenza elettronica (ricavato dalla pendenza del diagramma V-I) non varia a seconda della superficie considerata. Ciò indica sia omogeneità del campione che riproducibilità delle misure. Analoghi risultati sono stati ottenuti per tutti i nastri catodici esaminati.

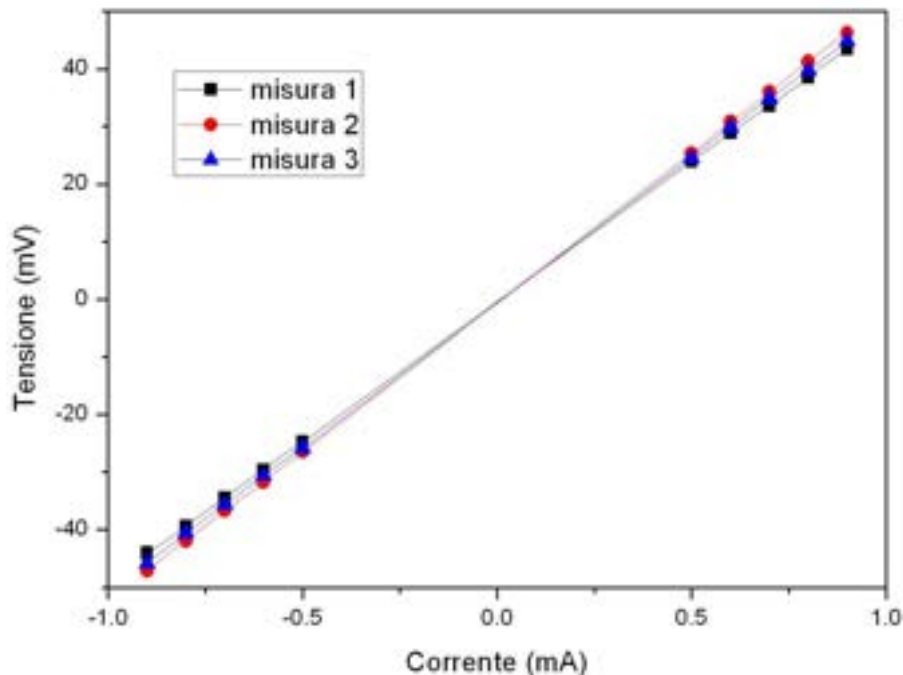


Figura 12. Diagramma tensione/corrente ottenuto su entrambe le superfici del nastro catodico B-3.

La Tabella 11 riporta i valori di resistenza e conducibilità specifica elettronica, unitamente allo spessore ed al rapporto $\text{LiFePO}_4/\text{carbone}$, relativi a ciascun catodo appartenente ai set A e B. La Figura 13 compara il diagramma V-I ottenuto per ciascun campione del set A. Si osserva come il valore della resistenza elettronica (pendenza della retta V-I) decresca, come aspettato, con l'incremento del contenuto di carbone, indicando (pertanto) un progressivo incremento della conduzione elettronica nei catodi.

Tabella 11. Resistenza e conducibilità specifica elettronica relative ai catodi dei set A e B. Lo spessore e il rapporto $\text{LiFePO}_4/\text{carbone}$ sono anch'essi riportati.

Set A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-7	A-10	A-12
$\text{LiFePO}_4/\text{Super-P}$	89.0	44.0	29.0	21.5	17.0	11.9	8.0	6.5
Spessore (μm)	255	280	280	385	320	220	190	240
Resistenza elettr. (Ω)	$1.97 \cdot 10^4$	$4.04 \cdot 10^3$	$1.03 \cdot 10^3$	222.6	136.0	87.27	38.85	21.02
Conducibilità el. (S cm^{-1})	$8.8 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	0.016	0.0515	0.101	0.231	0.598	0.876
Set B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-7	B-10	B-12
$\text{LiFePO}_4/\text{KJB}$	89.0	44.0	29.0	21.5	17.0	11.9	8.0	6.5
Spessore (μm)	230	215	240	340	325	----	----	----
Resistenza elettr. (Ω)	$1.23 \cdot 10^3$	142.7	50.28	26.55	14.98	----	----	----
Conducibilità el. (S cm^{-1})	$1.6 \cdot 10^{-2}$	0.145	0.366	0.490	0.907	----	----	----

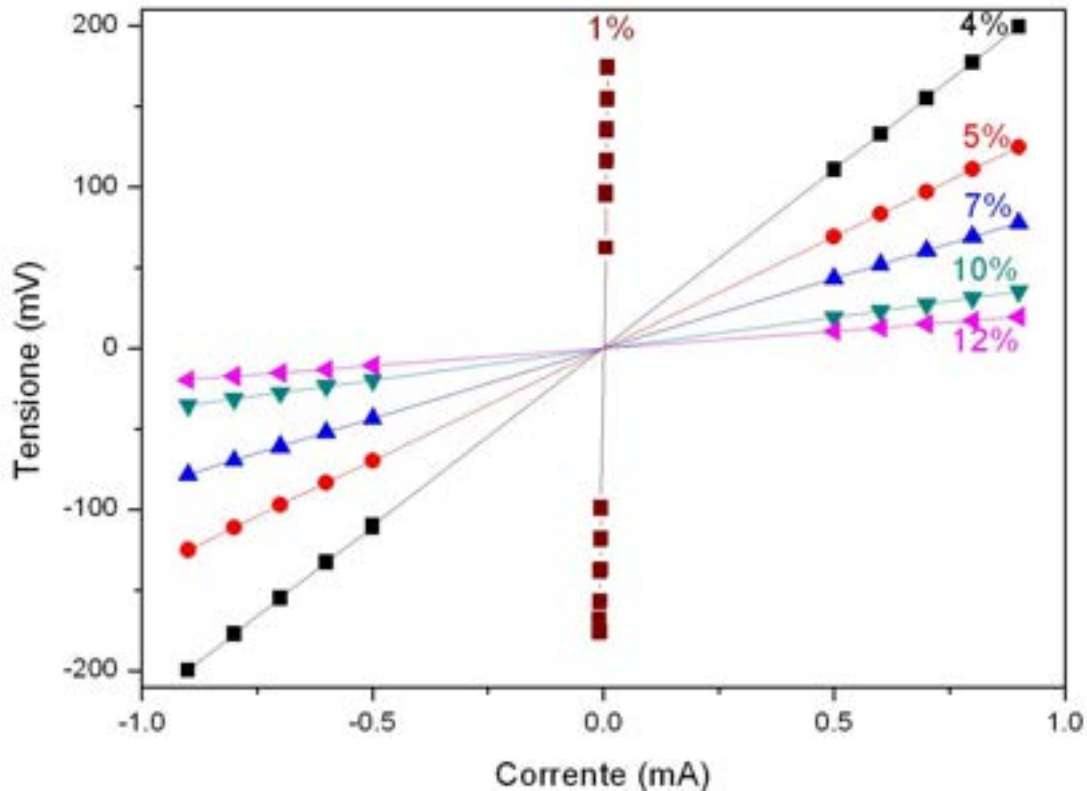


Figura 13. Diagramma tensione/corrente ottenuto per i nastri catodici del set A.

La dipendenza della conducibilità elettronica specifica in funzione del contenuto di carbone (Super-P nei campioni del set A e KJB nei campioni del set B) nei nastri catodici a base di LiFePO_4 è illustrata nella Figura 14. Non è stato possibile determinare la conducibilità elettronica dei catodi privi di carbone poiché la caduta di tensione, data la bassa conduzione del materiale attivo, era superiore al limite di rilevabilità dello strumento. Pertanto, il valore di conducibilità elettronica a contenuto di carbone pari a 0% (dovuta esclusivamente a LiFePO_4) è stato considerato pari a quello di LiFePO_4 puro ($< 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) ricavato dalla letteratura. Un'aggiunta di carbone sino all'1% in peso comporta un incremento di conduzione elettronica pari a sei (nel caso del Super-P) o sette (KJB) ordini di grandezza con un valore di conducibilità superiore a $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (Super-P) o $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ (KJB), rispettivamente. Un ulteriore aumento del contenuto di carbone comporta un incremento di conducibilità elettronica pari a circa due ordini di grandezza. Valori di conduzione pari a $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ e circa 1 S cm^{-1} sono raggiunti ad un contenuto di carbone pari al 5% in peso (Super-P) e 3% (KJB), rispettivamente. Infine, ulteriori addizioni di carbone non portano a significativi incrementi di conduzione. Pertanto, si osserva, per entrambi i set di nastri catodici investigati, un andamento sigmoidale ove possono essere identificate tre distinte regioni [6]:

- regione (I) a basso contenuto di carbone ($0\% \leq \text{carbone} < 1\%$) ove si registra un moderato incremento della conduzione elettronica. Ciò è dovuto alla progressiva formazione di agglomerati di carbone in seguito all'aggiunta del conduttore elettronico nel catodo. In questo caso si ha, nel catodo, una conduzione elettronica di tipo misto, in parte dovuta a LiFePO_4 e in parte dovuta al carbone (ove risulta estremamente più elevata).
- regione (II) a contenuto di carbone intermedio ($1\% \leq \text{carbone} \leq 3\text{-}5\%$) ove si osserva un incremento molto elevato (anche diversi ordini di grandezza) della conducibilità elettronica anche per moderati aumenti del contenuto di carbone. Ciò indica percolazione di carbone all'interno del catodo ovvero formazione di cammini continui tridimensionali (dovuti al carbone) ad elevata conduzione elettronica attraverso l'intero spessore del catodo. Il valore di conducibilità elettronica aumenta rapidamente sino a

$10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ (Super-P) e circa 1 S cm^{-1} (KJB) causa del notevole incremento della sezione totale del conduttore elettronico in seguito ad ulteriori addizioni di carbone. A questi contenuti di carbone inizia il "coating" delle particelle del materiale attivo.

- regione (III) ad elevato contenuto di carbone (carbone > 3-5%) caratterizzata da un moderato aumento di conducibilità elettronica. Progressive aggiunte di carbone comportano sostanzialmente un aumento della linearità dei cammini tridimensionali conduttivi che si traducono in modesti incrementi di conduzione.

Pertanto, la quantità ottimale di carbone può essere considerata quella corrispondente a fine regione (II)-inizio regione (III) ove si completa il processo di percolazione. Ulteriori addizioni di carbone non comportano incrementi sostanziali di conducibilità elettronica mentre riducono il contenuto di materiale attivo e, pertanto, la capacità (l'energia) erogata dal catodo. Si osserva come la condizione di percolazione venga raggiunta, nel caso del carbone KJB (3%), ad un contenuto abbastanza inferiore rispetto al Super-P (5%) a causa della minore granulometria delle sue particelle. Il rapporto ottimale $\text{LiFePO}_4/\text{carbone}$ viene fissato a 5% in peso per il carbone Super-P e 3% in peso per il carbone KJB.

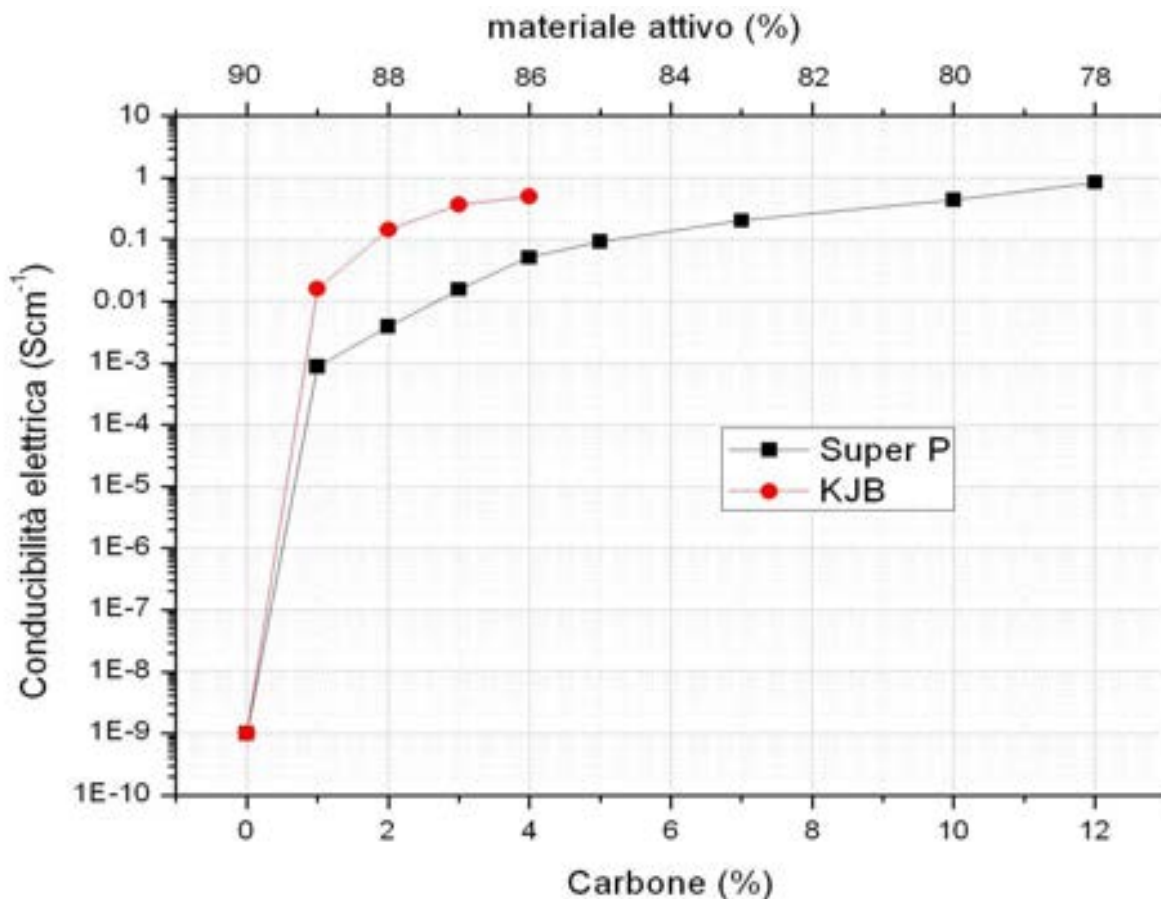


Figura 14. Dipendenza della conducibilità elettronica specifica dei nastri catodici (set A e B) a base di LiFePO_4 in funzione del contenuto di carbone e tipo di carbone.

3.3. Task A.3

Le caratteristiche elettrochimiche dei materiali catodici selezionati sono state investigate in via preliminare al fine di avere risultati “di riferimento” con cui comparare quelli ottenuti per elettrodi successivamente ottimizzati.

3.3.1. PARTE SPERIMENTALE

L'elettrodo di una batteria al litio è un nastro composito poroso, depositato su un supporto conduttore di corrente (generalmente alluminio per i catodi) e costituito dal materiale attivo, un conduttore elettronico e un legante (polimerico). LiMn_2O_4 è stato prescelto come materiale attivo data l'immediata disponibilità in ENEA mentre il carbone Super-P (vedi paragrafo 3.2) è stato considerato quale conduttore elettronico. Il contenuto di carbone è stato fissato al 5% in peso, in accordo con i risultati ottenuti in Task A.2 (vedi 3.2.2.3) mentre quello del materiale attivo a 89% in peso (dati precedenti avevano mostrato buone prestazioni dei catodi per un rapporto in peso materiale attivo/carbone pari a circa 18).

Al fine di assicurare anche una buona conducibilità ionica l'elettrodo deve possedere un'adeguata porosità (oltre ad avere una struttura morfologica stabile nel tempo) onde poter garantire un sufficiente contenuto di elettrolita liquido. Pertanto il catodo non è stato preparato secondo la procedura descritta in 3.2.2.1 (impiegata per ottimizzare il contenuto di carbone anziché la porosità del catodo) bensì secondo la tecnica (oramai consolidata) denominata “solvent casting” (dispersione materiali in un solvente opportuno e successiva colatura sopra un supporto). Il legante polimerico utilizzato è PoliVinilideneFluoruro-EsaFluoroPropilene (PVdF-HFP, Aldrich), ampiamente impiegato nella realizzazione di elettrodi per batterie, anziché PTFE (insolubile praticamente in tutti i solventi ed avente un costo più elevato) mentre cicloesano (Aldrich) è stato selezionato come solvente (buona capacità a dissolvere PVdF-HFP e relativamente volatile). Il contenuto di legante è stato fissato al 6% (dati precedenti avevano mostrato che tale contenuto di legante era sufficiente a garantire stabilità meccanica ed aderenza del catodo al collettore di corrente unitamente ad una buona porosità).

3.3.2. PREPARAZIONE NASTRI CATODICI

Il nastro catodico (LiMn_2O_4 89% in peso, Super-P 5%, PVdF-HFP 6%) è stato preparato secondo la seguente procedura (schematizzata nella Figura 15):

- essiccamento sotto vuoto del materiale attivo e del carbone per 24 ore a 150°C . Tale procedura ha prevalentemente lo scopo di allontanare eventuali impurezze adsorbite superficialmente sui materiali;
- dissoluzione (mediante agitazione magnetica) del PVdF-HFP (pesato nella opportuna quantità) in cicloesano (rapporto in peso PVdF-HFP:cicloesano = 1:40) per alcune ore al fine di ottenere una fase liquida poco viscosa;
- miscelazione (gira-giare a rulli) di LiMn_2O_4 + Super-P (pesati nelle opportune quantità) per 24 ore al fine di ottenere una ricopertura (coating) completa del materiale attivo con il carbone (vedi 3.2.2.1). I materiali sono stati introdotti in una giara di PoliEtilene contenente alcune sfere di vetro (5 mm diametro) avendo cura che il volume totale (materiali + sfere) sia pari a $1/3$ (e comunque non superiore ad $1/2$) del volume della giara;
- addizione della soluzione PVdF-HFP/cicloesano alla miscela (solida) LiMn_2O_4 /carbone e successiva miscelazione (gira-giare a rulli) per 2-3 giorni. Un'ulteriore quantità di solvente (5% rispetto a quella usata inizialmente) viene aggiunta al fine di diminuire la viscosità della miscela catodica;
- colatura della miscela catodica su foglio in alluminio (spessore $30\ \mu\text{m}$) avente funzione di collettore di corrente;
- rimozione solvente (mediante evaporazione) alla temperatura ambiente.

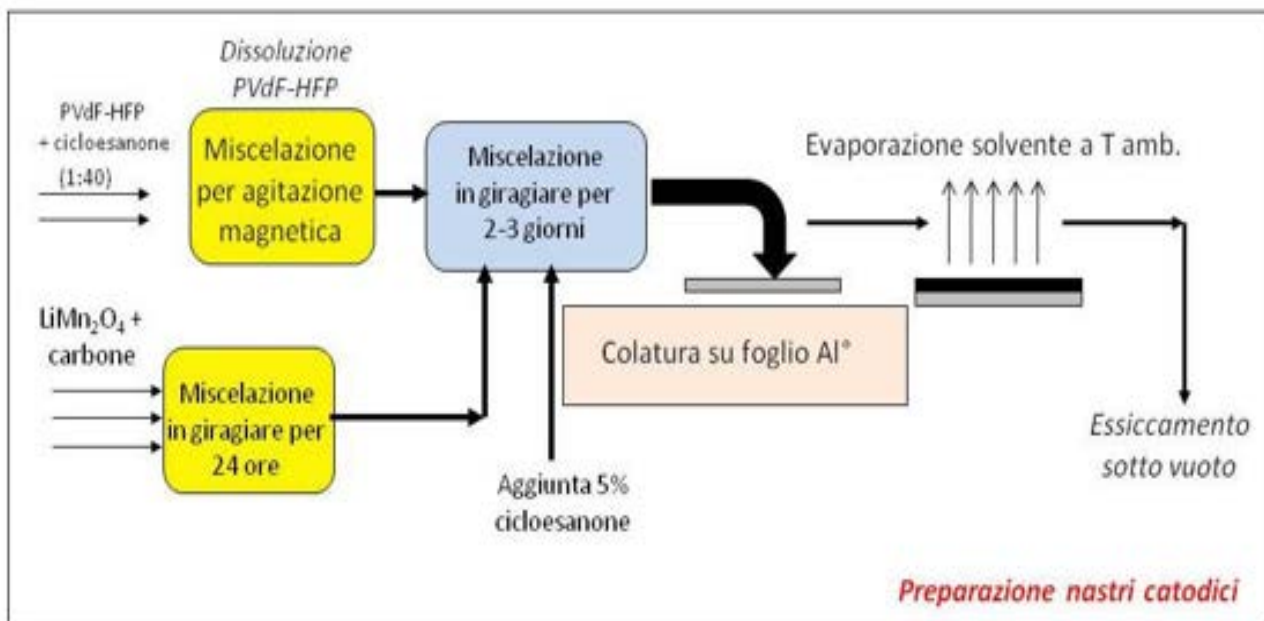


Figura 15. Schema della procedura di preparazione dei nastri catodici a base di LiMn_2O_4 .

Sono stati ottenuti nastri catodici (Figura 16) aventi spessore pari a 50-60 μm ed un carico di materiale attivo pari a 7-8 mg cm^{-2} (corrispondente a 0.9-1 mA h cm^{-2}).

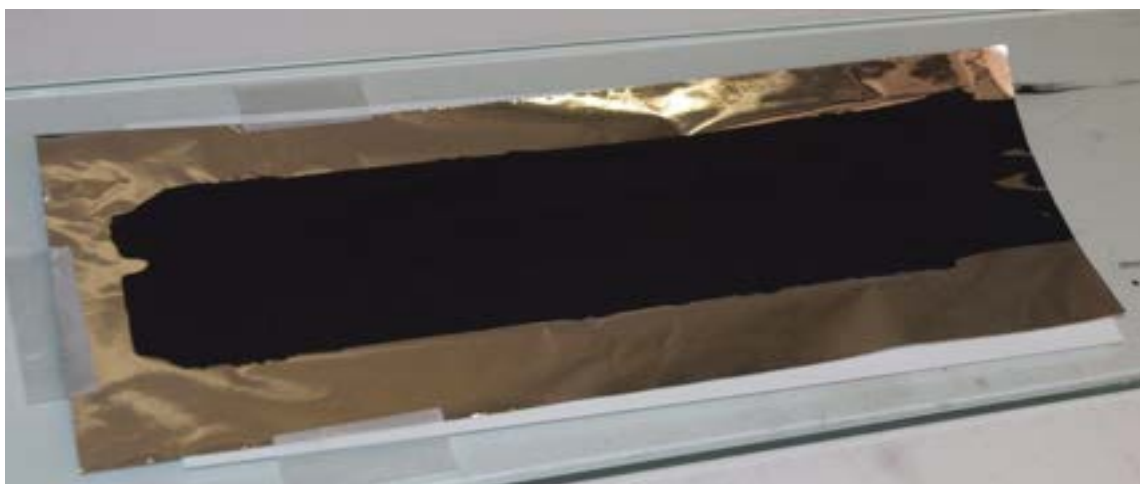


Figura 16. Nastro catodico a base di LiMn_2O_4 realizzato secondo la procedura descritta in 3.3.1.

3.3.3. CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

I nastri catodici LiMn_2O_4 sono stati caratterizzati in celle ad elettrolita liquido LiPF_6 (1 M)-Etilene Carbonato (EC) – DiEtilene Carbonato (DEC) (rapporto in peso EC:DEC = 1:1) supportato su un disco (diametro 10 mm) di fibra di vetro (avente la funzione di separatore). L'elettrodo di lavoro è un campione circolare (tagliato dal nastro catodico, avente diametro = 10 mm e supportato su un analogo disco in alluminio) mentre il controlettrodo è un disco (diametro = 10 mm, spessore 50 μm) di litio metallico (fornito dalla Cyprous Foote). Ulteriori dettagli sulla realizzazione delle celle sono riportati nel rapporto RT AdP – ENEA (II anno) Ob C 110930. I campioni catodici presentano una quantità di materiale attivo per unità di superficie compreso tra 7-8 mg cm^{-2} , corrispondenti ad una capacità pari a 0.9-1.0 mA cm^{-2} . Le celle siffatte (denominate semicelle catodiche) hanno mostrato, appena assemblate, una tensione a circuito aperto (OCV) attorno 3 V (valore molto riproducibile) e possono essere schematizzate nel modo seguente:

Li/LiPF₆-EC-DEC/Catodo

Le semicelle catodiche sono state investigate mediante cicli galvanostatici di carica/scarica condotti tra 4.3 V (limite in carica) e 3.0 V (limite in scarica), rispettivamente, a differenti densità ($0.095 - 5 \text{ mA cm}^{-2}$) e regimi (C/10 - 5C) di corrente ed a 20°C. I cicli di carica/scarica sulle semicelle catodiche sono stati eseguiti secondo il seguente protocollo:

- i) carica a corrente costante I (galvanostatica) dal valore di tensione a circuito aperto (OCV) sino a 4.3 V;
- ii) scarica a corrente costante I (galvanostatica) da 4.3 V a 3.0 V.

I test elettrochimici sono stati eseguiti, a partire da un regime di corrente pari a C/10 (sia in carica che in scarica) che è stato incrementato consecutivamente, nei cicli successivi, sino a 5C in modo da formare la seguente famiglia:

- Ciclo 1°: C/10
- Ciclo 2°: C/5
- Ciclo 3°: C/3
- Ciclo 4°: C/2
- Ciclo 5°: 1C
- Ciclo 6°: 2C
- Ciclo 7°: 3C
- Ciclo 8°: 5C

la quale è stata ripetuta consecutivamente sino ad ottenere circa 100 cicli totali. Le semicelle catodiche sono state assemblate all'interno di ambienti ad atmosfera controllata (camera secca e scatola a guanti) mentre i test elettrochimici (sulle semicelle) sono stati condotti mediante un ciclatore multiplo per batterie Maccor 4000. Per ulteriori dettagli sulla caratterizzazione elettrochimica delle celle si rimanda al rapporto RT AdP (II anno) ENEA Ob C 110930.

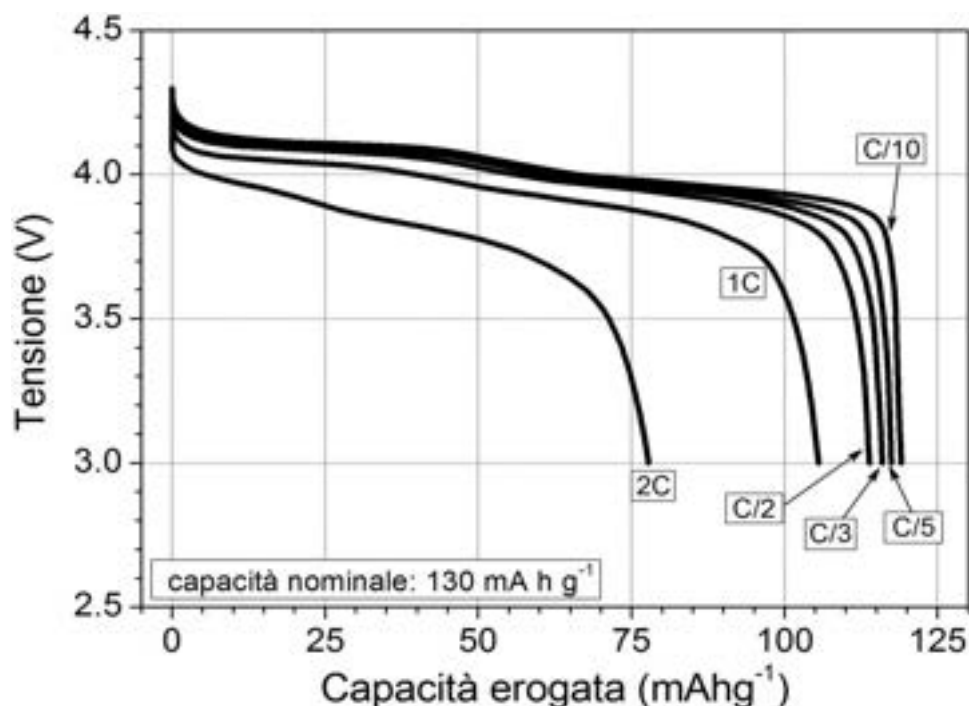


Figura 17. Profilo tensione-capacità, relativo a semi-cicli di scarica eseguiti a differenti valori di corrente, per i nastri catodici LiMn₂O₄. T = 20°C

I risultati ottenuti sono riportati nelle Figure 17 (profilo tensione/capacità relativo a semi-cicli di scarica eseguiti a differenti valori di corrente) e 18 (evoluzione della capacità con il numero di cicli, a differenti valori di corrente). I profili esibiti in Figura 17 esibiscono due plateau attorno 4.1 V e 4.0 V, del materiale LiMn_2O_4 [3], anche ad elevate correnti di scarica. Oltre il 92% della capacità nominale viene rilasciata a C/10. I catodi mostrano un'elevata ritenzione di capacità con la corrente sino a C/2 (114 mA h g^{-1} erogati a C/2 contro 120 mA h g^{-1} forniti a C/10, ovvero ad una corrente cinque volte inferiore). Un ulteriore incremento della densità di corrente ($\geq 1\text{C}$) comporta soltanto un decremento della capacità erogata sino 107 mA h g^{-1} (1C) mentre 77 mA h g^{-1} sono erogati a 2C, dovuto a fenomeni diffusivi che si manifestano nell'elettrolita ad elevati regimi di corrente. La Figura 18 mostra una buona ritenzione di capacità, specie a valori di corrente $\leq 1\text{C}$ (circa il 95% della capacità iniziale viene erogato dopo 80 cicli), con un'efficienza coulombica superiore al 98%.

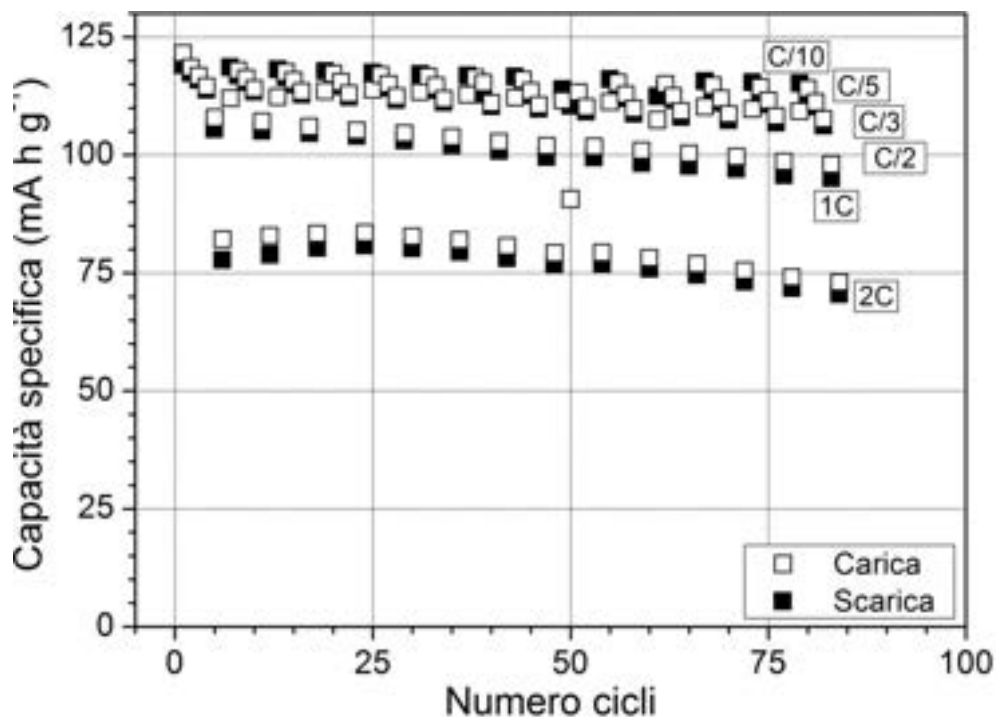


Figura 18. Evoluzione della capacità con il numero di cicli, a differenti valori di corrente, relativo ai nastri catodici LiMn_2O_4 . $T = 20^\circ\text{C}$.

La Figura 19 illustra l'evoluzione della capacità specifica erogata in scarica in funzione della densità di corrente (vedi Tabella 12). Il valore dei regimi di corrente corrispondenti è riportato per scopo di confronto. Si osserva, in buon accordo con la Figura 17, un moderato decremento (lineare) della capacità con la densità di corrente sino a 1C (circa 0.95 mA cm^{-2}), in seguito a fenomeni diffusivi all'interno del materiale attivo LiMn_2O_4 . A regimi di corrente $> 1\text{C}$ la curva capacità/corrente subisce un brusco incremento di pendenza, mantenendo tuttavia un comportamento lineare. Ciò è imputabile ai fenomeni di diffusione che, a densità di corrente più elevate ($> 1 \text{ mA cm}^{-2}$), interessano anche l'elettrolita separatore. È da notare, tuttavia, che circa il 40% della capacità erogata a C/10 è fornita a 3C. Il valore della corrente limite, ricavato dall'intercetta dei due andamenti lineari, cade a circa 1 mA cm^{-2} (1C). Pertanto, densità di corrente $< 1 \text{ mA cm}^{-2}$ sono limitate dalla diffusione (degli ioni litio) nel catodo mentre densità di corrente $> 1 \text{ mA cm}^{-2}$ sono governate dal regime diffusivo all'interno dell'elettrolita separatore.

La Figura 20 mostra la dipendenza (riportata come diagramma di Ragone) energia gravimetrica – potenza gravimetrica, riferita al materiale attivo LiMn_2O_4 , per i nastri catodici investigati. Ad un regime di

corrente pari a C/10 (0.095 mA cm^{-2}) viene erogata un'energia pari a 476 Wh kg^{-1} ad una potenza di 30.4 W kg^{-1} . Un incremento della corrente sino a 1C (0.95 mA cm^{-2}) non comporta una rilevante diminuzione di energia ($> 410 \text{ Wh kg}^{-1}$) mentre la potenza incrementa sino a circa 300 W kg^{-1} . A correnti superiori a 1C si osserva un più marcato decremento (seppur lineare) dell'energia gravimetrica erogata (dovuto ai fenomeni diffusivi che si esplicano nell'elettrolita). A regimi pari a 3C e 5C viene erogata una energia gravimetrica pari a circa 160 Wh kg^{-1} e 53 Wh kg^{-1} , rispettivamente, ad una potenza pari a circa 800 W kg^{-1} e 1.140 W kg^{-1} (Tabella 12).

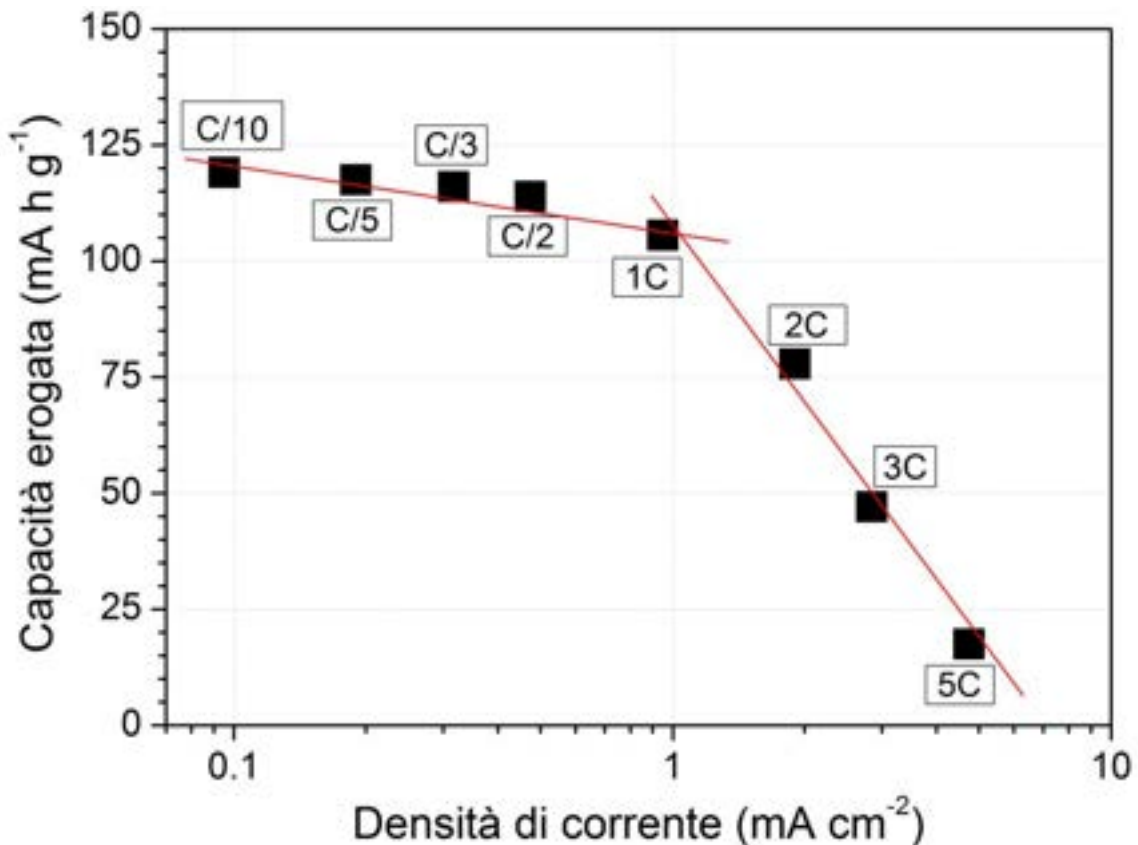


Figura 19. Capacità specifica erogata in scarica in funzione della densità di corrente per i nastri catodici LiMn_2O_4 . $T = 20^\circ\text{C}$. I regimi di corrente sono riportati per scopo di confronto.

Tabella 12. Valori di capacità specifica, energia gravimetrica e potenza gravimetrica erogati in scarica, a differenti densità e regimi di corrente, dai nastri catodici LiMn_2O_4 . $T = 20^\circ\text{C}$.

Regimi di corrente (C/n)	Densità di corrente (mA cm^{-2})	Capacità specifica (mA h g^{-1})	Energia gravimetrica (W h g^{-1})	Potenza gravimetrica (W g^{-1})
C/10	0.095	119.03	476.12	30.40
C/5	0.190	117.42	466.74	60.42
C/3	0.317	115.93	457.92	100.17
C/2	0.475	113.82	446.74	149.15
1C	0.950	105.49	411.41	296.40
2C	1.900	77.75	291.56	570.03
3C	2.850	47.15	159.80	775.21
5C	4.750	17.52	52.50	1140.07

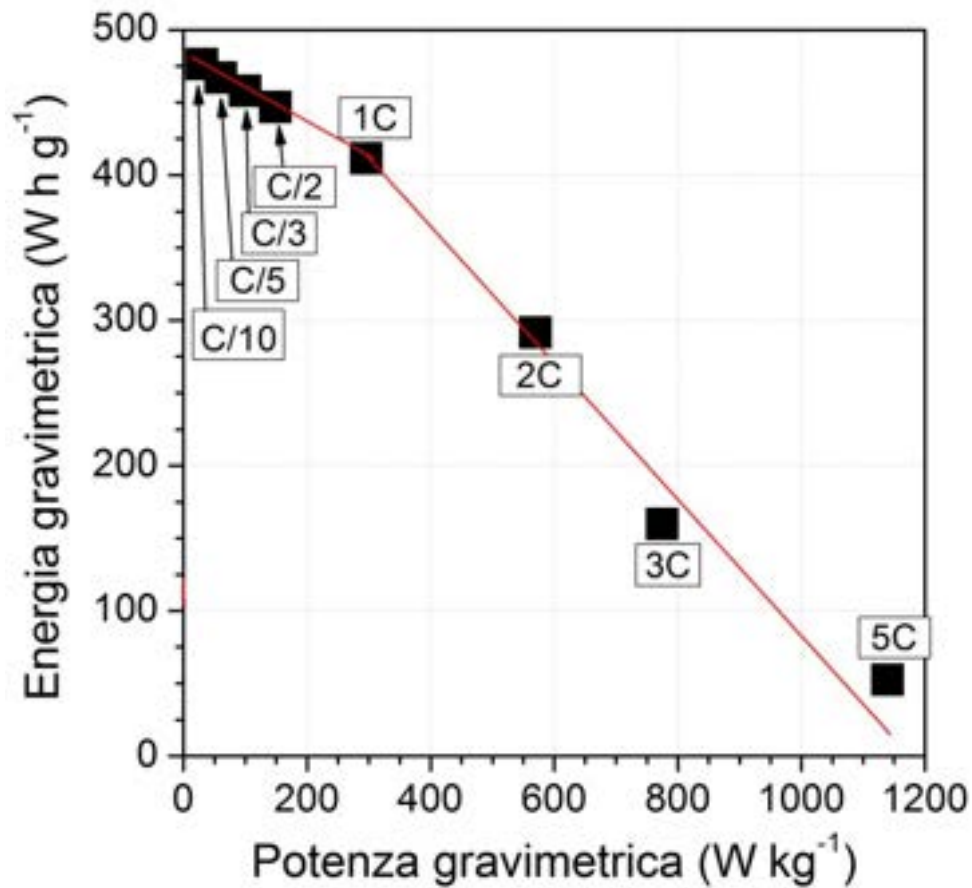


Figura 20. Diagramma di Ragone (energia gravimetrica – potenza gravimetrica), riferita al materiale attivo LiMn_2O_4 , per i nastri catodici investigati. $T = 20^\circ\text{C}$. I regimi di corrente sono riportati per scopo di confronto.

4. CONCLUSIONI

Nel presente rapporto sono riportate le attività ENEA, relative all'Accordo di Programma con il Ministero dello Sviluppo Economico, inerenti la ricerca e lo sviluppo di materiali anodici e catodici per batterie litio-ion destinate ad applicazioni alla rete elettrica. Tali attività hanno riguardato l'Obiettivo A ovvero la selezione di materiali attivi catodici (Task A.1), la preparazione e l'ottimizzazione di nastri catodici preparati con i materiali selezionati (Task A.2) e la caratterizzazione elettrochimica dei nastri catodici più promettenti (Task A.3).

Le attività hanno previsto la selezione di materiali attivi commerciali sulla base di caratteristiche quali prestazioni, basso costo ed elevata disponibilità. Sono stati selezionati e caratterizzati (XRD, SEM, TGA) i seguenti materiali: LiFePO_4 (LinYi Gelon), $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (LinYi Gelon), LiMn_2O_4 (EM Industries).

I materiali attivi selezionati sono stati impiegati nella preparazione di nastri catodici, aventi differente contenuto di carbone, al fine di ottimizzare il rapporto materiale attivo/carbone. In particolare, è stato investigato LiFePO_4 in presenza di due tipi di carbone (Super-P e KJB) aventi differenza granulometria. I nastri sono stati caratterizzati in termini di conducibilità elettronica mediante il metodo delle "4-punte". Il rapporto ottimale LiFePO_4 /carbone è stato definito in 17:1 (Super-P) e 29:1 (KJB), rispettivamente. Inoltre, è stata ottimizzata la procedura di miscelazione del materiale attivo con il conduttore elettronico.

Test elettrochimici sono stati eseguiti su nastri catodici a base di LiMn_2O_4 (preparati per "solvent casting") ed aventi rapporto LiMn_2O_4 /Super-P pari a 18:1. I risultati ottenuti hanno mostrato che oltre il 92% della capacità nominale è rilasciata a C/10 (120 mA h g^{-1}). I catodi hanno esibito un'elevata ritenzione di capacità specifica (107 mA h g^{-1} erogati a 1C) con una buona ciclabilità (95% della capacità iniziale erogata dopo 80 cicli di carica/scarica) ed efficienza coulombica superiore al 98%. I catodi possono erogare, ad un regime di corrente pari a 1C, un'energia superiore a 410 Wh kg^{-1} (476 Wh kg^{-1} a C/10) con una potenza di 300 W kg^{-1} . Ad elevati regimi di corrente (3C e 5C) l'energia gravimetrica decresce a circa 160 Wh kg^{-1} (3C) e 53 Wh kg^{-1} (5C) con una potenza pari, rispettivamente, a circa 800 W kg^{-1} e 1140 W kg^{-1} .

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochemical Society* 144 (1997) 1188.
- [2] N. Ravel, J.B. Goodenough, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand in Abstracts of the Electrochemical Society and the Electrochemical Society of Japan Meeting (Abstract 127), vol. 99-2, Honolulu.
- [3] B. Scrosati, W.A. van Schalkwijk, *Advances in lithium-Ion Batteries* (2002) 251.
- [4] J.D. Wilcox, M.M. Doeff, M. Marcinek, R. Kostecki, *J. Electrochemical Society* 154(5) (2007) A389.
- [5] United States Patent Application 20060068291 "Lithium cell and method of forming same".
- [6] G.B. Appetecchi, M. Carewska, F. Alessandrini, P.P. Prosini, and S. Passerini, *J. Electrochemical Society* 147(2) (2000) 451.