



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 anodici

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

Report RdS/2011/300

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

M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, A. Masci, R. Lo Presti. e 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 | 6 |
| 2. PROGRAMMA ATTIVITÀ DI RICERCA SU MATERIALI PER CELLE AL LITIO PER RETI ELETTRICHE | 7 |
| 2.1. OBIETTIVO B | 7 |
| 3. ATTIVITÀ RELATIVE ALL'OBIETTIVO B | 8 |
| 3.1. TASK B.1 | 8 |
| 3.1.1. <i>Selezione materiali attivi anodici</i> | 8 |
| 3.1.2. <i>Specifiche dei materiali attivi anodici selezionati</i> | 8 |
| 3.1.3. <i>Caratterizzazione chimico-fisica dei materiali attivi anodici selezionati</i> | 9 |
| 3.1.3.1. <i>Parte sperimentale</i> | 9 |
| 3.1.3.2. <i>Risultati ottenuti</i> | 9 |
| 3.2. TASK B.2 | 11 |
| 3.2.1. <i>Ottimizzazione nastri anodici</i> | 11 |
| 3.2.2. <i>Definizione rapporto ottimale materiale attivo/conduttore elettronico</i> | 12 |
| 3.2.2.1. <i>Preparazione nastri anodici</i> | 12 |
| 3.2.2.2. <i>Misure di conducibilità elettronica eseguite sui nastri anodici</i> | 14 |
| 3.2.2.3. <i>Risultati ottenuti</i> | 16 |
| 3.2.3. <i>Definizione contenuto ottimale legante polimerico</i> | 19 |
| 3.2.3.1. <i>Materiali impiegati nella preparazione dei nastri anodici</i> | 19 |
| 3.2.3.2. <i>Preparazione nastri anodici</i> | 19 |
| 3.2.3.3. <i>Analisi SEM nastri anodici</i> | 24 |
| 3.2.3.4. <i>Determinazione densità teorica e porosità</i> | 28 |
| 3.2.3.5. <i>Discussione risultati ottenuti</i> | 29 |
| 3.2.3.6. <i>Selezione nastri anodici</i> | 30 |
| 3.3. TASK B.3 | 30 |
| 3.3.1. <i>PARTE SPERIMENTALE</i> | 30 |
| 3.3.2. <i>TEST ELETTROCHIMICI A 20°C</i> | 31 |
| 3.3.3. <i>TEST ELETTROCHIMICI A -10°C E 50°C</i> | 36 |
| 4. CONCLUSIONI | 41 |
| 5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 42 |

INDICE DELLE FIGURE E DELLE TABELLE

| | |
|---|----|
| Figura 1. Diffratogrammi XRD relativi ai materiali grafite "HC" (A) e grafite "HR" (B) | 9 |
| Figura 2. Immagini SEM, relative alle grafiti "HC" (pannelli A,B,C) e "HR" (pannelli D, E, F), ottenute a differenti ingrandimenti: x500 (pannelli A, D), x1000 (B, E), x5000 (pannelli C, F) | 10 |
| Figura 3. Termogrammi (TGA) relativi alle grafiti "HC" (curva nera) e "HR" (curva rossa), rispettivamente. Velocità di scansione: 10°C min ⁻¹ | 11 |
| Figura 4. Foto di un nastro anodico preparato secondo le modalità descritte in 3.2.2.1 | 14 |
| Figura 5. Design e foto del sistema a "4-punte" (ENEA) per la misura della conducibilità elettronica | 15 |
| Figura 6. Diagramma tensione/corrente ottenuto su entrambe le superfici del nastro anodico A-5 | 16 |
| Figura 7. Diagramma tensione/corrente ottenuto per i nastri anodici del set A | 17 |
| Figura 8. Dipendenza della conducibilità elettronica specifica dei nastri anodici a base di grafite, preparati in 3.2.2.1, in funzione del contenuto e tipo di carbone | 18 |

| | |
|--|----|
| Figura 9. Substrati in rame liscio (1), rame corrugato (2) e rete di rame (3) | 20 |
| Figura 10. Campioni depositati su differenti tipi di substrato: rame liscio (A), rete di rame (C) | 21 |
| Figura 11. Nastri anodici ottenuti da slurry correttamente preparato (pannello A), slurry scarsamente omogeneo (pannello B) e slurry avente composizione non ottimale (pannello C) | 21 |
| Figura 12. Fasi relative alla preparazione dei nastri anodici | 22 |
| Figura 13. Schema della procedura di preparazione dei nastri anodici | 23 |
| Figura 14. Immagini SEM relative alla superficie dei nastri anodici A-17-3 (grafite HC/Super-P; pannelli A, B, C) e C-17-3 (grafite HR/Super-P; pannelli D, E, F). Ingrandimento x500 (pannelli A, D); ingrandimento x1000 (pannelli B, E); ingrandimento x5000 (pannelli C, F) | 25 |
| Figura 15. Immagini SEM relative alla superficie dei nastri anodici B-29-7 (grafite HC/KJB; pannelli A, B, C) e D-29-7 (grafite HR/KJB; pannelli D, E, F). Ingrandimento x500 (pannelli A, D); ingrandimento x1000 (pannelli B, E); ingrandimento x5000 (pannelli C, F) | 26 |
| Figura 16. Immagini SEM-BEC (ingrandimento x500) relative alla sezione trasversale dei nastri anodici A-17-3 (grafite HC/Super-P; pannelli A, E), B-29-7 (grafite HC/KJB; pannelli B, F), C-17-3 (grafite HR/Super-P; pannelli C, G) e D-29-7 (grafite HR/KJB; pannelli D, H) | 27 |
| Figura 17. Profilo tensione/capacità specifica, relativo al 1° semiciclo di scarica, per semicelle anodiche Li/LiPF ₆ -EC-DEC/Anodo C-17-3. $j = 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/10). $T = 20^\circ\text{C}$ | 32 |
| Figura 18. Profilo tensione/capacità specifica, relativo al 1° ciclo di scarica/carica ed il successivo semiciclo di scarica, per semicelle anodiche Li/LiPF ₆ -EC-DEC/Anodo ove Anodo = A-17-3, B-29-7, C-17-3, D-29-7 (vedi legenda). $j = 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/10). $T = 20^\circ\text{C}$ | 33 |
| Figura 19. Profilo tensione/capacità specifica relativo a ciclo di scarica/carica eseguiti, a differenti regimi di corrente (vedi legenda), su semicelle anodiche Li/LiPF ₆ -EC-DEC/Anodo ove Anodo = A-17-3 (pannello A), C-17-3 (pannello B). $T = 20^\circ\text{C}$ | 34 |
| Figura 20. Dipendenza della capacità specifica, relativa alla fase di carica, in funzione della densità di corrente per semicelle anodiche Li/LiPF ₆ -EC-DEC/Anodo ove Anodo = A-17-3, B-29-7, C-17-3. I regimi di corrente sono riportati per scopo di confronto. $T = 20^\circ\text{C}$ | 35 |
| Figura 21. Profilo tensione/capacità specifica, relativo al 1° ciclo di scarica/carica ed il successivo semiciclo di scarica, per semicelle anodiche Li/LiPF ₆ -EC-DEC/Anodo C-17-3 a differenti temperature di esercizio (-10°C, 20°C, 50°C). $j = 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/10) | 37 |
| Figura 22. Profilo tensione/capacità specifica relativo a cicli di scarica/carica, eseguiti a differenti regimi di corrente (vedi legenda), per semicelle anodiche Li/LiPF ₆ -EC-DEC/Anodo C-17-3 a -10°C (pannello A), 20°C (pannello B), 50°C (pannello C) | 39 |
| Figura 23. Dipendenza della capacità specifica, relativa alla fase di carica, in funzione della densità di corrente per semicelle anodiche Li/LiPF ₆ -EC-DEC/Anodo C-17-3 investigate a -10°C, 20°C, 50°C (vedi legenda). I regimi di corrente sono riportati per scopo di confronto | 40 |
| Figura 24. Percentuale di capacità, erogata in scarica durante la fase potenziostatica a differenti temperature (vedi legenda), in funzione del regime di corrente per semicelle anodiche Li/LiPF ₆ -EC-DEC/Anodo C-17-3 | 41 |
| Tabella 1. Specifiche materiale anodico grafite MCMB “high capacity, HC” (LinYi-Gelon LTD) | 8 |
| Tabella 2. Specifiche materiale anodico grafite MCMB “high rate, HR” (LinYi-Gelon LTD) | 8 |
| Tabella 3. Elenco componenti dei nastri anodici preparati per ottimizzare il contenuto di carbone | 12 |
| Tabella 4. Set di nastri anodici preparati per ottimizzare il contenuto di carbone | 13 |
| Tabella 5. Resistenza e conducibilità specifica elettronica relative agli anodi dei set A, B, C e D. Lo spessore e il rapporto grafite/carbone sono anch’essi riportati | 16 |
| Tabella 6. Materiali impiegati nella preparazione dei nastri anodici per definire il contenuto di legante | 19 |
| Tabella 7. Densità superficiale dei substrati in rame | 20 |

| | |
|---|----|
| Tabella 8. Specifiche relative ai nastri anodici preparati per l'ottimizzazione del contenuto di legante..... | 24 |
| Tabella 9. Densità picnometrica dei materiali componenti dei nastri anodici..... | 28 |
| Tabella 10. Composizione e densità teorica dei nastri anodici preparati..... | 29 |
| Tabella 11. Composizione dei nastri anodici selezionati per la caratterizzazione elettrochimica..... | 30 |
| Tabella 12. Valori di capacità specifica ed efficienza coulombica esibiti dai nastri anodici A-17-3, B-29-7, C-17-3, D-29-7 durante il primo ciclo di scarica/carica eseguito a C/10 (0.3 mA cm ⁻²). T = 20°C..... | 33 |
| Tabella 13. Valori di capacità specifica ed efficienza coulombica esibiti dai nastri anodici A-17-3, B-29-7, C-17-3 a differenti densità e regimi di corrente. T = 20°C..... | 36 |
| Tabella 14. Valori di capacità specifica ed efficienza coulombica esibiti dal nastro anodico C-17-3 durante il primo ciclo di scarica/carica eseguito a differenti temperature (-10°C, 20°C, 50°C). j = 0.3 mA cm ⁻² (C/10)..... | 38 |

1. 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, relative all'obiettivo B, previste sia per ENEA che per le Università di Bologna, Camerino e Roma. Nel capitolo 3 sono descritte le attività svolte in ENEA nell'ambito dell'Obiettivo B mentre quelle svolte dai partner sono riportate nei rapporti "RT AdP - Uni Camerino (II anno) Ob B-C 110916" (Università Camerino) e "RT AdP - Uni Roma (II anno) Ob A-C 110919" (Università Roma), rispettivamente.

2.1. Obiettivo B

Obiettivo B – Ricerca e sviluppo di materiali e processi per la realizzazione di anodi

Obiettivi

Task B.1 - L'attività prevede la ricerca di materiali anodici per celle al litio per applicazioni nelle reti elettriche. I materiali saranno selezionati tra quelli più convenzionali (grafiti e composti carboniosi) e quelli più innovativi (ossidi metallici) con l'obiettivo di migliorare le prestazioni degli anodi prodotti mantenendo basso il costo e l'impatto ambientale.

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

Task B.3 - I film anodici più promettenti saranno caratterizzati in celle di riferimento.

Partecipanti: ENEA, Università di Camerino (UniCa), Università di Roma (UniRo)

Descrizione delle attività

Task B.1 - Selezione dei materiali attivi anodici

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

UniCa sintetizzerà materiali anodici innovativi (grafiti ottimizzate e/o drogate con particelle metalliche) che saranno caratterizzati da un punto di vista morfologico e strutturale.

UniRo si occuperà della sintesi di materiali anodici innovativi come TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (nanometrici) che saranno caratterizzati da un punto di vista morfologico e strutturale.

Task B.2 – Preparazione e ottimizzazione dei film anodici

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

Task B.3 – Caratterizzazione elettrochimica dei film anodici ottimizzati

ENEA, UniCa e UniRo caratterizzeranno i nastri anodici 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 dall'anodo in esame, contro-elettrodo di litio ed elettrolita liquido.

3. ATTIVITÀ RELATIVE ALL'OBIETTIVO B

3.1. Task B.1

Le attività svolte in ENEA all'interno della Task B.1 hanno riguardato la selezione e la caratterizzazione chimico-fisica di materiali attivi anodici, tra quelli disponibili in commercio, sulla base delle loro caratteristiche nominali, costo e impatto ambientale. La scelta è caduta sulla grafite.

3.1.1. SELEZIONE MATERIALI ATTIVI ANODICI

La grafite è il materiale attivo anodico (tuttora largamente investigato) più utilizzato per le batterie al litio [1-4]. Esso presenta numerosi vantaggi: elevata capacità specifica (valore teorico: 370 mA h g^{-1}), tensione di scarica pari a poche decine di mV rispetto il litio metallico (garantendo pertanto elevata tensione nominale alla cella completa litio-ione), buona ciclabilità, possibilità di impiego in applicazioni anche ad elevate temperature, impatto sull'ambiente non drammatico, basso costo. Presenta inoltre una elevata conducibilità elettronica. L'aspetto cruciale è la formazione di un film passivo, sulle singole particelle di grafite, formato dai prodotti derivanti dal processo di elettro-decomposizione a carico dell'elettrolita (che avviene durante il primo semi-ciclo di carica della cella litio-ione e precede l'inserzione del litio nella grafite). Tale film passivo è un isolante elettronico (protegge la grafite da ulteriori processi di decomposizione elettrochimica) ma è un conduttore ionico (consente il passaggio degli ioni litio ma impedisce l'inserzione di Li^+ solvatati che degraderebbero irreversibilmente la grafite). Pertanto, risulta necessario che il film passivo sia compatto ed aderente alla grafite (in caso contrario la decomposizione elettrochimica della grafite continuerebbe indefinitivamente). Dopo che le particelle di grafite sono state ricoperte da questo strato passivante, la decomposizione elettrochimica dell'elettrolita non procede ulteriormente ed inizia il processo di intercalazione degli ioni litio.

La selezione del fornitore è stata condotta tenendo conto delle caratteristiche nominali (capacità, ciclabilità), disponibilità commerciale e costo dei materiali attivi. Pertanto, la scelta è caduta su LinYi Gelon LTD (Cina) che è in grado di fornire grafite a costo piuttosto contenuto (20 Euro kg^{-1}) e fino a diverse tonnellate. Sono stati opzionati due tipi di grafite, denominate rispettivamente MCMB "high capacity, HC" (aspettata di fornire una maggiore capacità) ed MCMB "high rate, HR" (aspettata di erogare una maggiore ritenzione di capacità a correnti elevate). È attesa una capacità nominale attorno $320\text{-}330 \text{ mA h g}^{-1}$.

3.1.2. SPECIFICHE DEI MATERIALI ATTIVI ANODICI SELEZIONATI

Le specifiche dei materiali anodici selezionati sono riportate nelle Tabelle 1 (grafite "HC") e 2 (grafite "HR"), rispettivamente. I dati sono stati forniti dal produttore.

Tabella 1. Specifiche materiale anodico grafite MCMB "high capacity, HC" (LinYi-Gelon LTD).

| Analisi elementare | | Granulometria |
|--|---------------------------|--------------------------------------|
| C: $\geq 99.8\%$ | Fe: $\leq 36 \text{ ppm}$ | $D_{10\%}: \geq 11 \mu\text{m}$ |
| Area superficiale: $\leq 1.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ | | $D_{50\%}: 22\text{-}26 \mu\text{m}$ |
| Densità (*): $\geq 1.29 \text{ g cm}^{-3}$ | | $D_{90\%}: \leq 55 \mu\text{m}$ |

Tabella 2. Specifiche materiale anodico grafite MCMB "high rate, HR" (LinYi-Gelon LTD).

| Analisi elementare | | Granulometria |
|--|---------------------------|--|
| C: $\geq 99.8\%$ | Fe: $\leq 30 \text{ ppm}$ | $D_{10\%}: 6.5\text{-}9.5 \mu\text{m}$ |
| Area superficiale: $0.8\text{-}1.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ | | $D_{50\%}: 9\text{-}14 \mu\text{m}$ |
| Densità (*): $\geq 1.20 \text{ g cm}^{-3}$ | | $D_{90\%}: 16.5\text{-}21.5 \mu\text{m}$ |

(*) riferita al materiale pressato

3.1.3. CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEI MATERIALI ATTIVI ANODICI SELEZIONATI

3.1.3.1. Parte sperimentale

I materiali commerciali selezionati in Task B.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).

La morfologia superficiale dei materiali anodici è stata investigata mediante un microscopio a scansione elettronica Jeol JSM-5510LV. Le scansioni sono state eseguite, alla temperatura ambiente, a differenti ingrandimenti (x500, x1000, x5000).

Le misure XRD (analisi della 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 posto tra due vetrini da orologio prima di essere sottoposto ad analisi ai raggi X.

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 1000°C .

3.1.3.2. Risultati ottenuti

La Figura 1 illustra i diffrattogrammi ottenuti dalle misure XRD relative alle grafite "HC" (A) e "HR" (B), rispettivamente, che mostrano i picchi tipici delle fasi solide cristalline di questi materiali.

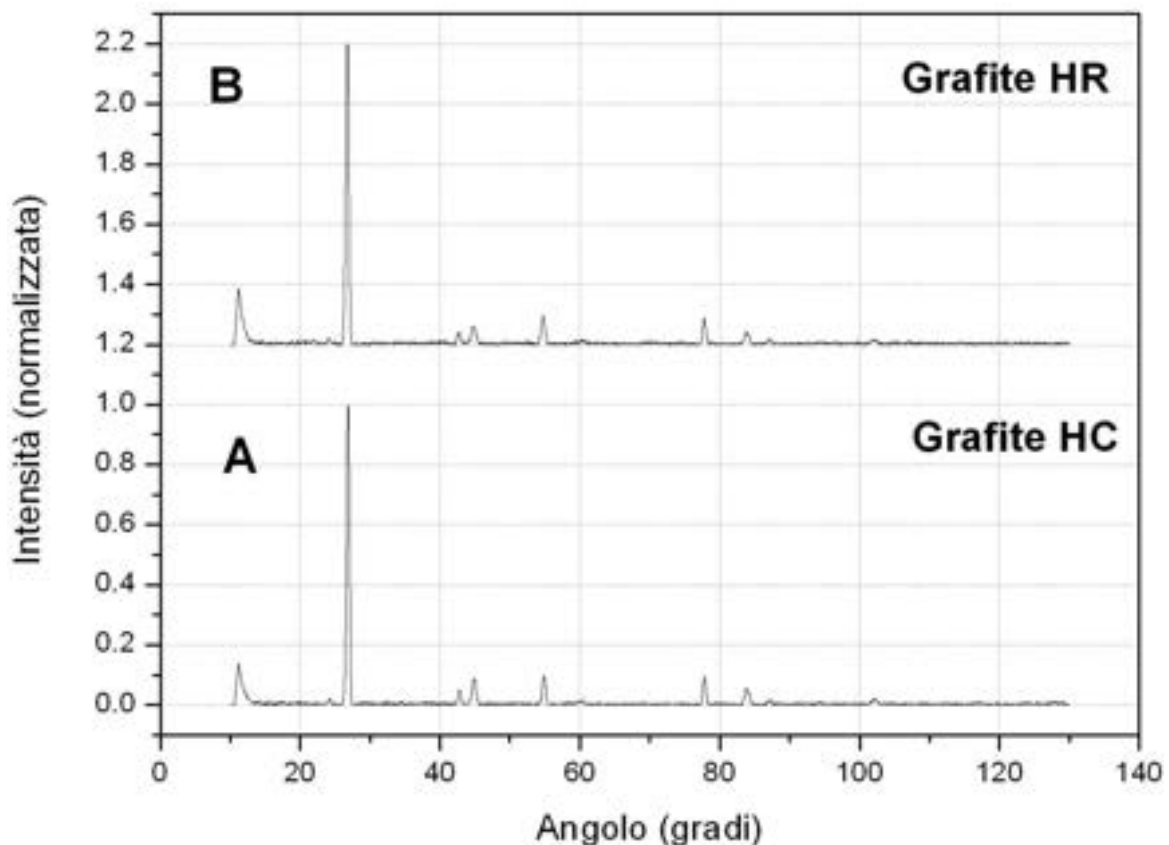


Figura 1. Diffrattogrammi XRD relativi ai materiali grafite "HC" (A) e grafite "HR" (B).

La Figura 2 riporta i risultati relativi all'analisi SEM eseguita sulle grafite "HC" (pannelli A, B, C) e "HR" (pannelli D, E, F), rispettivamente. Le immagini, ottenute ad ingrandimenti pari a x500 (pannelli A,D), x1000

(B, E), e x5000 (C, F), non mostrano differenze sostanziali per quanto concerne la granulometria delle grafiti investigate, in buon accordo con i valori illustrati nelle Tabelle 1 e 2.

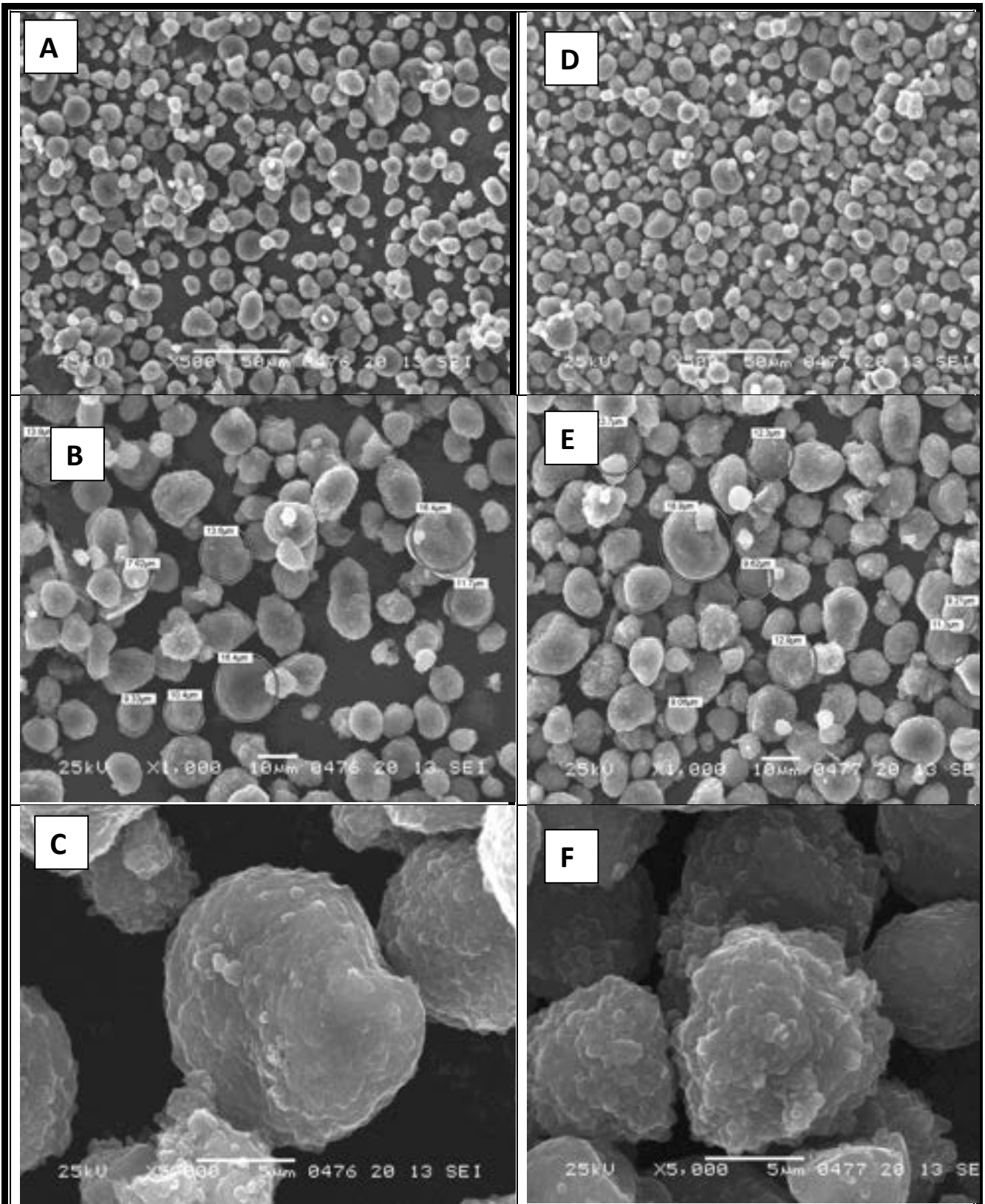


Figura 2. Immagini SEM, relative alle grafiti "HC" (pannelli A, B, C) e "HR" (pannelli D, E, F), ottenute a differenti ingrandimenti: x500 (pannelli A,D), x1000 (B, E), x5000 (C, F).

La Figura 3 compara i risultati ottenuti dall'analisi termogravimetrica eseguita sulle grafite "HC" (curva nera) e "HR" (curva rossa), rispettivamente. Nessuna differenza rilevante è osservata tra i termogrammi dei due campioni di grafite. I materiali anodici mostrano un'elevata stabilità termica sino a 600°C mentre a temperature superiori si ha una graduale perdita in peso (circa 5% a 700°C) dei campioni (combustione della grafite in presenza di aria che conduce alla formazione di CO₂ gassoso). Oltre 700°C la perdita in peso diviene più rapida con l'incremento della temperatura mentre a circa 900°C non si ha alcuna traccia dei campioni (combustione completa).

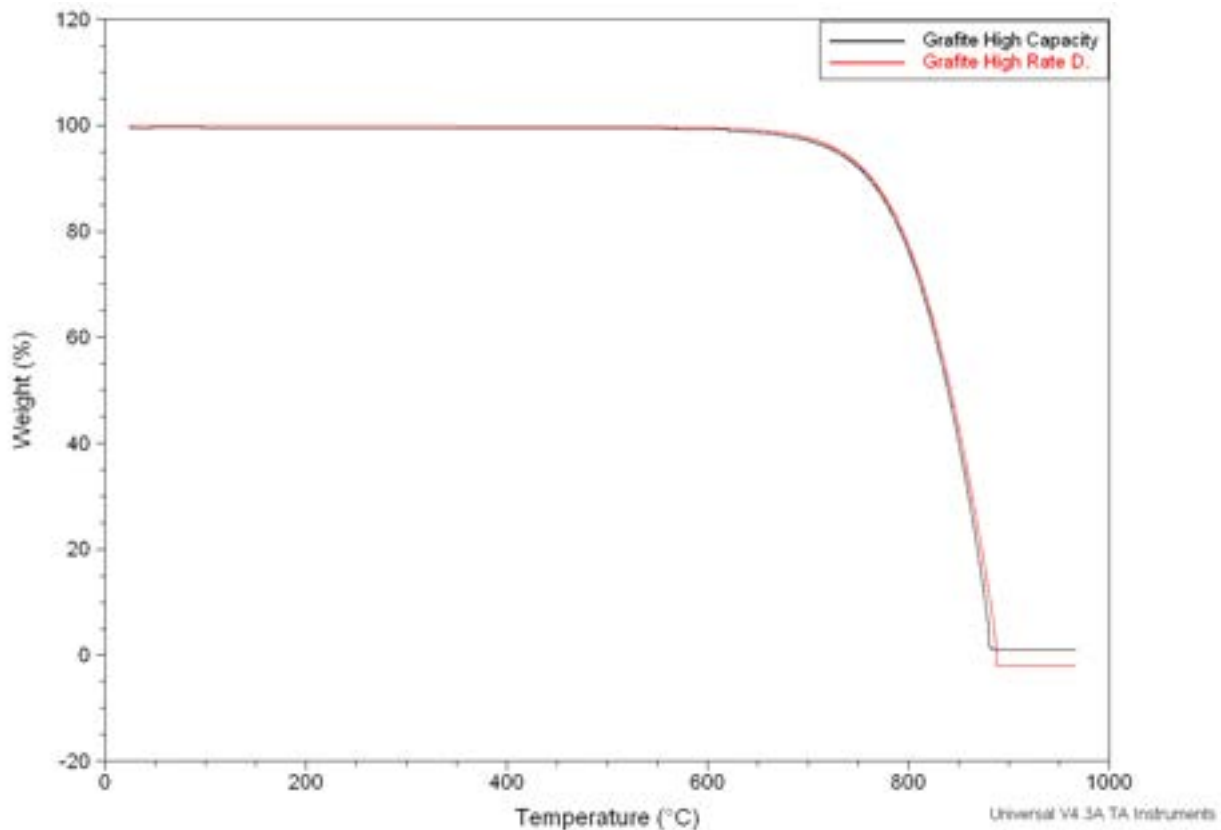


Figura 3. Termogrammi (TGA) relativi alle grafite "HC" (curva nera) e "HR" (curva rossa), rispettivamente. Velocità di scansione: 10°C min⁻¹.

3.2. Task B.2

3.2.1. OTTIMIZZAZIONE NASTRI ANODICI

Le attività svolte in Task B.2 (ottimizzazione nastri anodici) sono state eseguite utilizzando i materiali commerciali selezionati in Task B.1. Parimenti ai materiali catodici (vedi rapporto "RT AdP - ENEA (II anno) Ob A 30 09 2011"), non è stata presa in considerazione la possibilità di utilizzare quelli sintetizzati dai vari partner in quanto i processi di ottimizzazione prevedevano l'utilizzo di un quantitativo compreso tra 0.5-1 kg per ciascun tipo di materiale attivo. La sostituzione dei materiali attivi anodici commerciali con altri materiali aventi qualità superiore, al fine di ottenere elettrodi con prestazioni più elevate, verrà considerata in una fase successiva a questo periodo di attività.

Gli anodi di una batteria al litio (ottenuti sotto forma di film/nastro depositato su foglio di rame avente anche la funzione di collettore di corrente anodico) sono costituiti dal materiale attivo, un conduttore elettronico, generalmente carbone (al fine di incrementare ulteriormente la conduzione elettronica) ed un

opportuno legante (polimerico). Parimenti ai catodi, gli anodi sono generalmente preparati per “solvent casting” che prevede dissoluzione/dispersione dei materiali componenti in un solvente opportuno (che viene rimosso per evaporazione/essiccazione degli elettrodi) e successiva colatura su un substrato in rame. Pertanto, la composizione dei nastri anodici 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 ottimali per applicazioni in batterie al litio.

L’ottimizzazione dei nastri anodici è stata condotta mediante due fasi separate eseguite in successione:

- i) definizione del rapporto ottimale materiale attivo/conduuttore elettronico (al fine di assicurare un’elevata conducibilità elettronica all’anodo mantenendo un elevato contenuto di materiale attivo e, pertanto, assicurando elevata capacità all’anodo). Parimenti a quanto visto per nastri catodici (“RT AdP - ENEA (II anno) Ob A 30 09 2011”), è necessario che il materiale attivo e il conduuttore elettronico siano a contatto. Dipendentemente dalla natura della grafite e del carbone, sono state selezionate le composizioni grafite/carbone ritenute più interessanti;
- ii) definizione del contenuto ottimale di legante (al fine di garantire buona stabilità meccanica ed aderenza al collettore di corrente unitamente ad un’elevata porosità). Le composizioni grafite/carbone selezionate nella fase precedente sono state adottate nella realizzazione di anodi (aventi contenuto variabile di legante) da cui sono stati selezionati i più promettenti (aventi contenuto ottimale di legante) che sono stati caratterizzati da un punto di vista elettrochimico in Task B.3 (vedi paragrafo 3.3).

3.2.2. DEFINIZIONE RAPPORTO OTTIMALE MATERIALE ATTIVO / CONDUTTORE ELETTRONICO

3.2.2.1. Preparazione nastri anodici

L’ottimizzazione dei nastri anodici in funzione della natura e del contenuto del conduuttore elettronico ha previsto la preparazione di set di nastri anodici “precursori” (dimensioni 3-5 cm × 10 cm) aventi analogo contenuto di legante polimerico (fissato al 10% in peso) e contenuto crescente di conduuttore elettronico da 0% a 10% in peso. (Da tenere presente che l’obiettivo di questa fase è la determinazione del rapporto ottimale grafite/carbone, indipendentemente dalla natura e tipo di legante e dalla procedura di preparazione degli anodi. Per questo motivo è stato deciso di preparare gli anodi secondo una procedura meno complessa del “solvent casting”). Parimenti a quanto visto per i materiali catodici (“RT AdP - ENEA (II anno) Ob A 30 09 2011”), sono stati selezionati come conduuttore elettronico il carbone “Super-P” (MMM Carbon, area superficiale pari a 60 m² g⁻¹) ed il carbone “KJB Carbon” (AKZO Nobel, area superficiale pari a 1200 m² g⁻¹). 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 è stato selezionato quale legante polimerico. La Tabella 3 elenca i materiali utilizzati nella preparazione dei nastri catodici.

Tabella 3 - Elenco componenti dei nastri anodici preparati per ottimizzare il contenuto di carbone.

| Materiale attivo | Conduuttore elettronico | Legante polimerico |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------|
| Grafite HC (LinYi-Gelon) | Carbone Super-P (MMM Carbon) | PTFE (Aldrich) |
| Grafite HR (LinYi-Gelon) | Carbone KJB Carbon (AKZO Nobel) | |

I nastri anodici sono stati preparati previa mescolamento iniziale del materiale attivo e del carbone al fine di realizzare un’adeguata ricopertura (coating) di carbone sulle particelle di grafite. Questo è stato realizzato mediante trattamento di entrambi i materiali in un gira-giare a rulli (ball-miller). La miscela grafite/carbone è stata addizionata al legante polimerico e, successivamente, mescolata in un mortaio di agata al fine di omogeneizzare la miscela anodica. Infine, la miscela anodica (sotto forma di pasta) viene

calandrata (mediante calandra a rulli) al fine di ottenere nastri aventi spessore attorno 100 micrometri. La procedura di preparazione dei film anodici è schematizzata nel modo seguente:

- le quantità opportune di grafite e carbone sono pesate separatamente;
- grafite 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 (1/3 valore ottimale) del volume totale 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-mill e miscelata secondo il protocollo messo a punto per i nastri catodici (vedi 3.2.1 in "RT AdP - ENEA (II anno) Ob A 30 09 2011");
- la miscela grafite/carbone viene trasferita in un mortaio di agata e addizionata al PTFE;
- i componenti sono mescolati nel mortaio per almeno 40 minuti;
- la miscela anodica (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 anodici aventi spessore compreso tra 100-200 μm .

Nella Tabella 4 sono riportate le composizioni dei nastri anodici preparati che sono stati identificati con una sigla: la lettera indica il set di appartenenza (A: grafite HC + Super-P, B: grafite HC + KJB; C: grafite HR + Super-P, D: grafite HR + KJB) mentre il numero indica la percentuale (in peso) di carbone presente nel

Tabella 4 – Set di nastri anodici 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 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Grafite HC | 90.0% | 89.0% | 88.0% | 87.0% | 86.0% | 85.0% | 83.0% | 80.0% |
| Super-P | 0.0% | 1.0% | 2.0% | 3.0% | 4.0% | 5.0% | 7.0% | 10.0% |
| PTFE | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% |
| Rapporto grafite HC/Super-P | ---- | 89.0 | 44.0 | 29.0 | 21.5 | 17.0 | 11.9 | 8.0 |

| Set B | B-0 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-7 | B-10 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Grafite HC | 90.0% | 89.0% | 88.0% | 87.0% | 86.0% | 85.0% | 83.0% | 80.0% |
| KJB | 0.0% | 1.0% | 2.0% | 3.0% | 4.0% | 5.0% | 7.0% | 10.0% |
| PTFE | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% |
| Rapporto grafite HC/KJB | ---- | 89.0 | 44.0 | 29.0 | 21.5 | 17.0 | 11.9 | 8.0 |

| Set C | C-0 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-7 | C-10 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Grafite HR | 90.0% | 89.0% | 88.0% | 87.0% | 86.0% | 85.0% | 83.0% | 80.0% |
| Super-P | 0.0% | 1.0% | 2.0% | 3.0% | 4.0% | 5.0% | 7.0% | 10.0% |
| PTFE | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% |
| Rapporto grafite HR/Super-P | ---- | 89.0 | 44.0 | 29.0 | 21.5 | 17.0 | 11.9 | 8.0 |

| Set D | D-0 | D-1 | D-2 | D-3 | D-4 | D-5 | D-7 | D-10 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Grafite HR | 90.0% | 89.0% | 88.0% | 87.0% | 86.0% | 85.0% | 83.0% | 80.0% |
| KJB | 0.0% | 1.0% | 2.0% | 3.0% | 4.0% | 5.0% | 7.0% | 10.0% |
| PTFE | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% | 10.0% |
| Rapporto grafite HR/KJB | ---- | 89.0 | 44.0 | 29.0 | 21.5 | 17.0 | 11.9 | 8.0 |

campione. In totale sono stati preparati 4 set di campioni che differiscono ciascuno per natura e contenuto sia di materiale attivo che carbone (mentre il contenuto del legante è fissato al 10% in peso). Il rapporto in peso grafite/Super-P è riportato. Ciascun campione ha richiesto un quantitativo totale di materiali (grafite + carbone + PTFE) compreso tra 50-100 grammi. Tutti gli anodi preparati hanno presentano buone caratteristiche meccaniche. Nella Figura 4 è illustrata una foto di un nastro anodico preparato.



Figura 4. Foto di un nastro anodico preparato secondo le modalità descritte in 3.2.2.1.

3.2.2.2. Misure di conducibilità elettronica eseguite sui nastri anodici

I nastri anodici 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/conduttore elettronico. Parimenti ai catodi, le misure di conducibilità sui nastri anodici sono state eseguite utilizzando il metodo delle "4-punte" [5] che consiste nell'applicare quattro elettrodi puntiformi (allineati e distanti pochi mm l'uno dall'altro) alla superficie del nastro anodico 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 ciascuna superficie del campione) applicando ogni volta un differente valore di corrente. 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 (R_{el}) è stata determinata mediante la seguente equazione [5]:

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

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 catodo di cui occorre determinare la conducibilità elettronica. Nelle Figura 5 sono riportati, rispettivamente una foto e il design del sistema realizzato. La 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 H₂O) e temperatura (20°C) controllate (camera secca, vedi "RT AdP - ENEA (II anno) Ob C 30 09 2011").

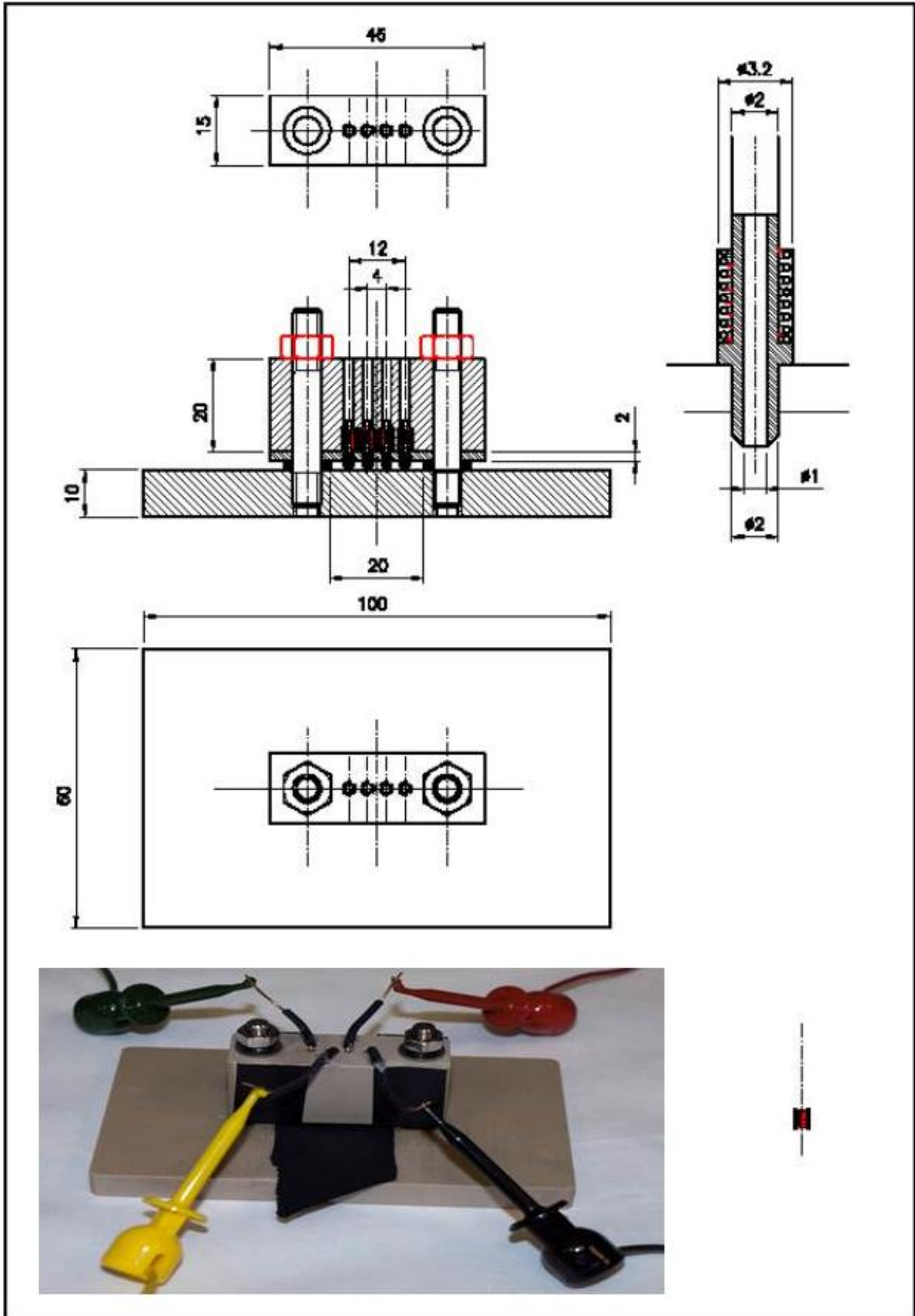


Figura 5. Design e foto del sistema a "4-punte" (ENEA) per la misura della conducibilità elettronica.

3.2.2.3 Risultati ottenuti

La Figura 6 riporta i diagrammi tensione/corrente V-I ottenuti per il campione anodico A-5. I due 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 anodici esaminati.

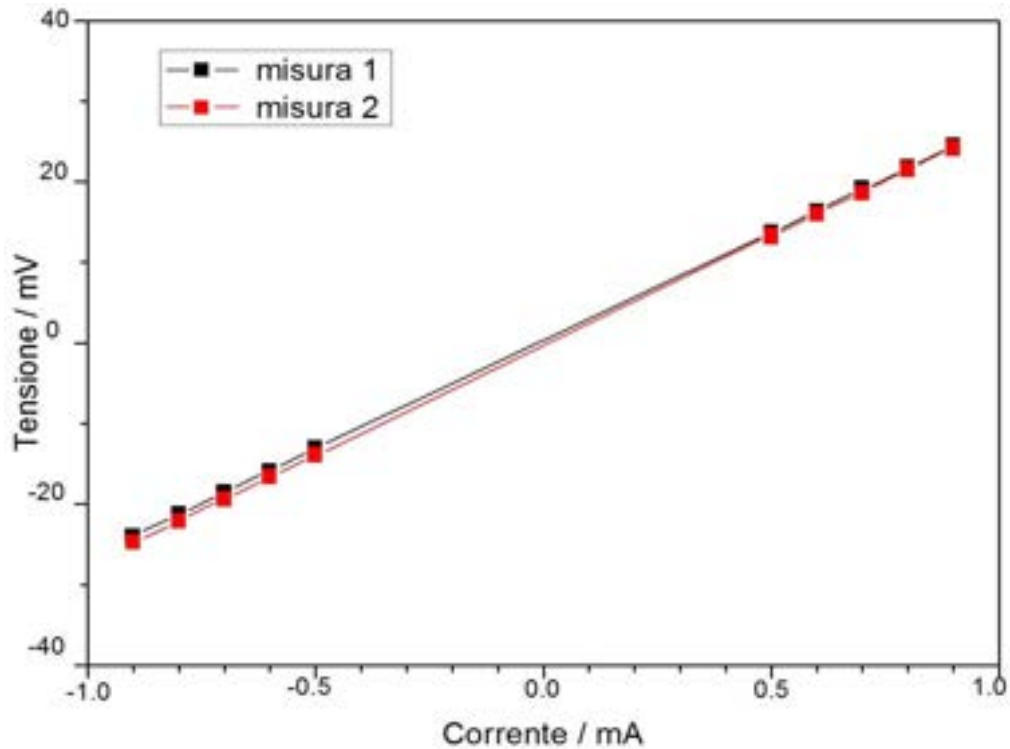


Figura 6. Diagramma tensione/corrente ottenuto su entrambe le superfici del nastro anodico A-5.

La Tabella 5 riporta i valori di resistenza e conducibilità specifica elettronica, unitamente allo spessore ed al rapporto grafite/carbone, relativi a ciascun anodo appartenente ai set A, B, C e D. La Figura 7 compara il diagramma V-I ottenuto per selezionati campioni 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 negli anodi.

Tabella 5 – Resistenza e conducibilità specifica elettronica relative agli anodi dei set A, B, C e D. Lo spessore e il rapporto grafite/carbone sono anch'essi riportati.

| Set A | A-0 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-7 | A-10 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Rapporto grafite HC/Super-P | ---- | 89.0 | 44.0 | 29.0 | 21.5 | 17.0 | 11.9 | 8.0 |
| Spessore (μm) | 102 | 118 | ---- | 150 | 132 | 116 | ---- | 16.0 |
| Resistenza elettr. (Ω) | 36.3 | 39.5 | ---- | 29.5 | 16.0 | 12.0 | ---- | 9.1 |
| Conducibilità el. (S cm^{-1}) | 1.2 | 1.0 | ---- | 1.0 | 2.1 | 3.2 | ---- | 3.0 |

| Set B | B-0 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-7 | B-10 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Rapporto grafite HC/KJB | ---- | 89.0 | 44.0 | 29.0 | 21.5 | 17.0 | 11.9 | 8.0 |
| Spessore (μm) | 102 | ---- | 200 | 105 | ---- | 245 | ---- | ---- |
| Resistenza elettr. (Ω) | 36.3 | ---- | 14.5 | 13.0 | ---- | 5.4 | ---- | ---- |
| Conducibilità el. (S cm^{-1}) | 1.2 | ---- | 1.5 | 3.2 | ---- | 3.3 | ---- | ---- |

| Set C | C-0 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-7 | C-10 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Rapporto grafite HR/Super-P | ---- | 89.0 | 44.0 | 29.0 | 21.5 | 17.0 | 11.9 | 8.0 |
| Spessore (μm) | 120 | ---- | ---- | 194 | 180 | 130 | 210 | ---- |
| Resistenza elettronica (Ω) | 19.9 | ---- | ---- | 11.4 | 12.3 | 13.7 | 6.5 | ---- |
| Conducibilità elettronica (S cm^{-1}) | 1.9 | ---- | ---- | 2.0 | 2.0 | 2.5 | 3.3 | ---- |

| Set D | D-0 | D-1 | D-2 | D-3 | D-4 | D-5 | D-7 | D-10 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Rapporto grafite HC/KJB | ---- | 89.0 | 44.0 | 29.0 | 21.5 | 17.0 | 11.9 | 8.0 |
| Spessore (μm) | 120 | ---- | 135 | 190 | ---- | 140 | ---- | ---- |
| Resistenza elettronica (Ω) | 19.9 | ---- | 12.3 | 6.7 | ---- | 5.0 | ---- | ---- |
| Conducibilità elettronica (S cm^{-1}) | 1.9 | ---- | 2.7 | 3.5 | ---- | 6.3 | ---- | ---- |

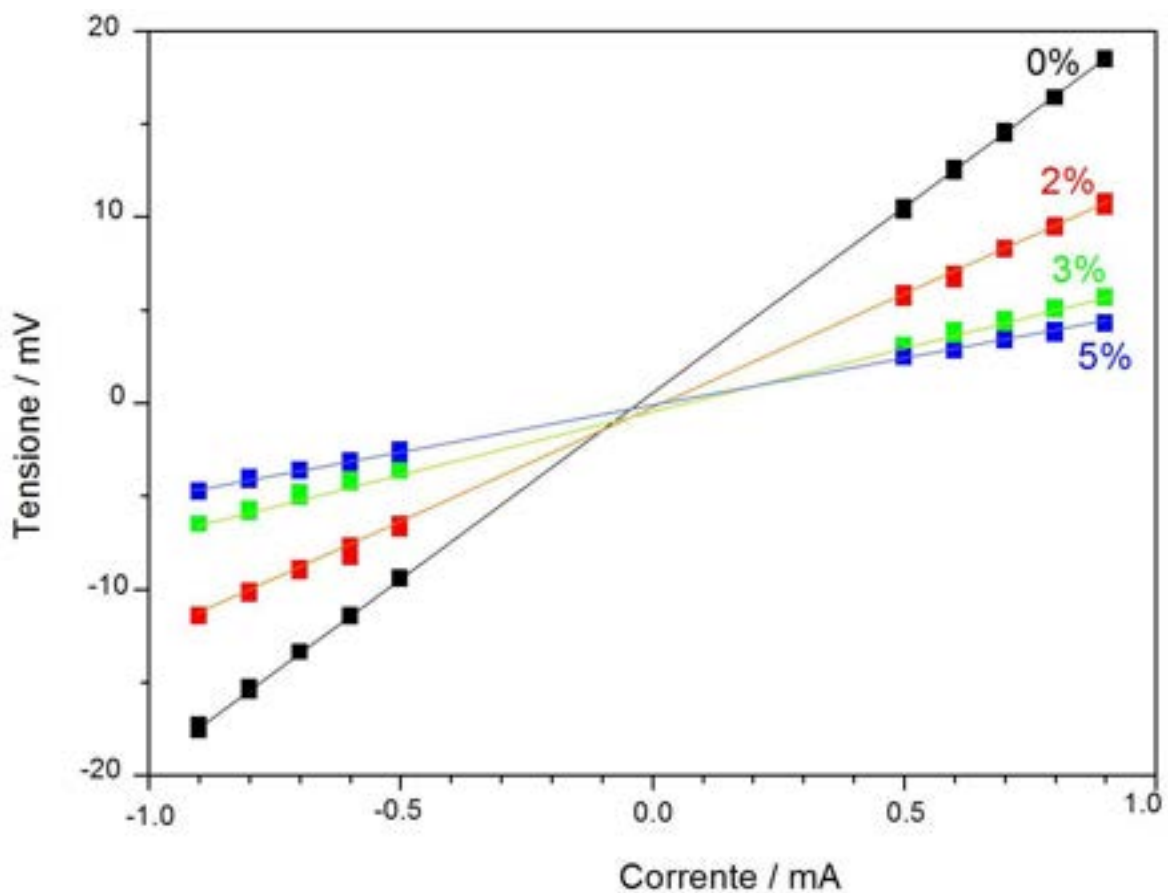


Figura 7. Diagramma tensione/corrente ottenuto per i nastri anodici del set A.

La dipendenza della conducibilità elettronica specifica in funzione del contenuto di carbone (Super-P e KJB) per i set di nastri anodici preparati come descritto in 3.2.2.1 è illustrata in Figura 8. Anche gli anodi privi di carbone hanno esibito un'elevata conducibilità elettronica derivata dal comportamento altamente conduttivo della grafite. Si osserva, per tutti i set investigati (e parimenti ai nastri catodici riportati in "RT AdP - ENEA (II anno) Ob A 30 09 2011"), un andamento sigmoideale ove possono essere identificate tre distinte regioni [5]:

- regione (I) a basso contenuto di carbone ($0\% \leq \text{carbone} \leq 2\%$) 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 nell'anodo.
- regione (II) a contenuto intermedio di carbone ($2\% \leq \text{carbone} \leq 3\text{-}5\%$) ove si osserva un incremento della conducibilità elettronica anche per moderati aumenti del contenuto di carbone. Ciò indica percolazione di carbone all'interno dell'anodo, ovvero formazione di cammini continui tridimensionali (di carbone) a più elevata conduzione elettronica (attraverso l'intero spessore dell'anodo). A questi contenuti di carbone inizia il "coating" delle particelle del materiale attivo.
- regione (III) ad elevato contenuto di carbone ($\text{carbone} > 5\%$) 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 dall'anodo. Si osserva come la condizione di percolazione venga raggiunta, nel caso del carbone KJB ($> 2\%$), ad un contenuto abbastanza inferiore rispetto al Super-P ($> 3\%$) a causa della minore granulometria delle sue particelle. Il rapporto ottimale grafite/carbone viene fissato a 5% in peso per il carbone Super-P e 3% (in peso) per il carbone KJB sia per la grafite HC che HR.

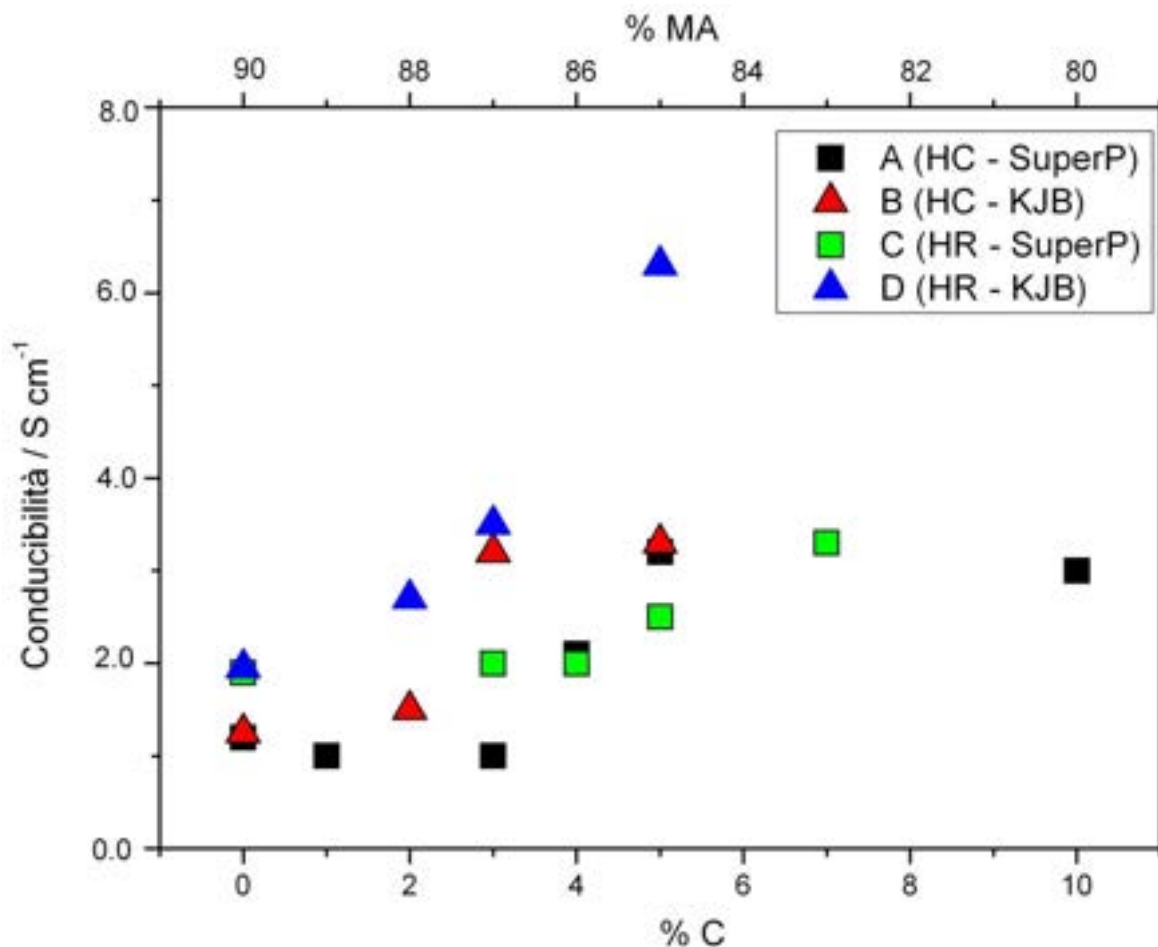


Figura 8. Dipendenza della conducibilità elettronica specifica dei nastri anodici a base di grafite, preparati in 3.2.2.1, in funzione del contenuto e tipo di carbone.

3.2.3. DEFINIZIONE CONTENUTO OTTIMALE LEGANTE POLIMERICO

La funzione principale del legante (generalmente polimerico) è quello di conferire all'elettrodo sufficienti proprietà meccaniche (al fine di essere processato mediante apparecchiature industriali) e aderenza al collettore di corrente (al fine di garantire un buon contatto elettrodico) unitamente ad una porosità superiore al 30% rispetto al volume totale occupato dall'elettrodo (al fine di garantire un sufficiente contenuto di elettrolita liquida e, pertanto, un'elevata conduzione ionica entro l'elettrodo). Uno scarso contenuto di legante conferisce caratteristiche meccaniche scadenti all'elettrodo mentre un elevato contenuto comporta una bassa porosità oltre ad una diminuzione di materiale attivo e/o carbone. Pertanto, la quantità di legante deve essere opportunamente ottimizzata.

La definizione del contenuto ottimale di legante polimerico è stata ottenuta mediante la preparazione di set di nastri anodici nei quali il rapporto grafite/carbone è stato fissato pari a quelli ottimali definiti in precedenza e descritti in 3.2.2.3 (17:1 per il carbone Super-P e 29:1 per il carbone KJB) mentre il contenuto di legante è stato variato tra 3% e 10% in peso. I nastri anodici preparati sono stati investigati e selezionati in termini di proprietà meccaniche, aderenza al collettore di corrente, porosità e densità al fine di selezionare quelli più promettenti.

3.2.3.1. Materiali impiegati nella preparazione dei nastri anodici

Nella Tabella 6 sono elencati i materiali utilizzati nella preparazione dei nastri anodici da ottimizzazione secondo il contenuto di legante. I materiale attivo (grafiti HC ed HR) ed il conduttore elettronico (carboni Super-P e KJB) sono quelli selezionati e descritti in 3.2.2.3. Il copolimero PoliVinilideneFluoruro-EsaFluoroPropilene (PVdF-HFP) è stato selezionato dato il suo costo non elevato e la sua larga diffusione nelle batterie al litio commerciali. Il Cicloesanone è stato selezionato quale solvente nella preparazione dei nastri anodici data la sua minore tossicità rispetto al N-Metil-Pirrolidone (NMP), tuttora più largamente utilizzato per la dissoluzione del legante. Infine sono stati investigati tre differenti tipi di substrato (aventi anche la funzione di collettori di corrente) per il processo di deposizione dei nastri anodici (vedi Tabella 6).

Tabella 6. Materiali impiegati nella preparazione dei nastri anodici per definire il contenuto di legante.

| | |
|---|------------------------------------|
| Materiale attivo | Conduttore elettronico |
| - grafite high-capacity "HC" (Lin Yi-Gelon) | - carbone Super-P (MMM Carbon) |
| - grafite high-rate "HR" (Lin Yi-Gelon) | - carbone KJB (Akzo Nobel) |
| Legante | Substrato (collettore di corrente) |
| - PVdF-HFP (Aldrich) | - foglio rame corrugato |
| Solvente | - foglio rame liscio |
| - cicloesanone (Aldrich, BDH) | - rete in rame |

3.2.3.2. Preparazione nastri anodici

Le proprietà di un elettrodo preparato mediante tecnica denominata "solvent casting" (che consiste nella dissoluzione/dispersione dei componenti in opportuno/i solvente/i e successiva colatura denominata "casting" su un apposito substrato) dipendono sia dai materiali di partenza che dalla procedura di preparazione [6-8]. Generalmente, la preparazione dei manufatti compositi costituiti da materiale inorganico (in questo caso grafite + carbone) ed un legante polimerico (PVdF-HFP) viene eseguita secondo tre differenti metodologie:

i) dispersione del materiale inorganico nel solvente e successiva addizione del legante (alla dispersione).

La miscela materiale inorganico + legante + solvente è denominata "slurry";

- ii) dissoluzione del legante nel solvente al fine di formare una soluzione viscosa (binder solution) alla quale è successivamente aggiunto il materiale inorganico;
- iii) preparazioni separate della binder solution (legante + solvente) e della dispersione materiale inorganico/solvente. Successivamente, la binder solution è addizionata e miscelata alla dispersione materiale inorganico/solvente [9].

La scelta della procedura di preparazione è strettamente correlata ad una serie di fattori derivanti dalle proprietà del sistema materiale inorganico/legante/solvente. Le proprietà e la morfologia del film anodico sono influenzate dalla natura chimica dei materiali utilizzati e dalle caratteristiche (dimensioni, forma, distribuzione granulometria, area superficiale specifica, densità, ecc.) delle particelle del materiale inorganico. I risultati ottenuti da attività sperimentali precedenti hanno indicato come migliore metodologia, al fine di ottenere elettrodi dotati di caratteristiche e proprietà ottimali (meccaniche, chimico-fisiche ed elettrochimiche) quella riportata nel punto iii. Inoltre, al fine di definire in maniera ottimale il processo di preparazione degli anodi (anche in vista di un possibile trasferimento tecnologico all'industria), sono stati precedentemente condotti studi di ottimizzazione riguardanti (A) la selezione del substrato più opportuno e (B) la preparazione dello slurry.

(A) Selezione del substrato

La scelta del supporto opportuno risiede nel fatto che l'anodo deve aderire bene senza staccarsi durante le operazioni di manipolazione e taglio dell'elettrodo e il successivo assemblaggio delle celle. Sono stati presi in considerazione tre tipi di supporto: rame liscio, rame corrugato e rete di rame (Figura 9). Inoltre è stata determinata la densità superficiale di ciascun substrato (Tabella 7).

Tabella 7. Densità superficiale dei substrati in rame.

| Materiale | Rame liscio | Rame corrugato | Rete di rame |
|--|-------------|----------------|--------------|
| Densità superficiale (mg/cm ²) | 26.86 | 10.31 | 7.87 |

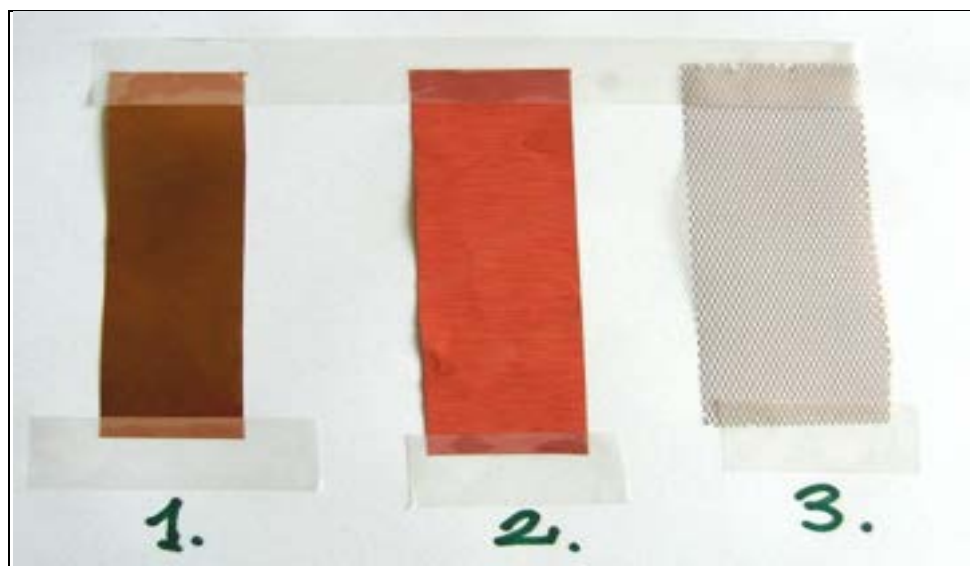


Figura 9. Substrati in rame liscio (1), rame corrugato (2) e rete di rame (3).

La scelta è caduta sul substrato in rame corrugato data la migliore aderenza esibita dai nastri anodici (vedi Figura 9, pannello A) mentre gli anodi depositati su un supporto in rame liscio si distaccano facilmente durante la fase di essiccazione (Figura 10). Il supporto in rete è sicuramente interessante dato il suo minor peso per unità di superficie (Tabella 7) ma mostra scarsa aderenza al nastro anodico (Figura 10).

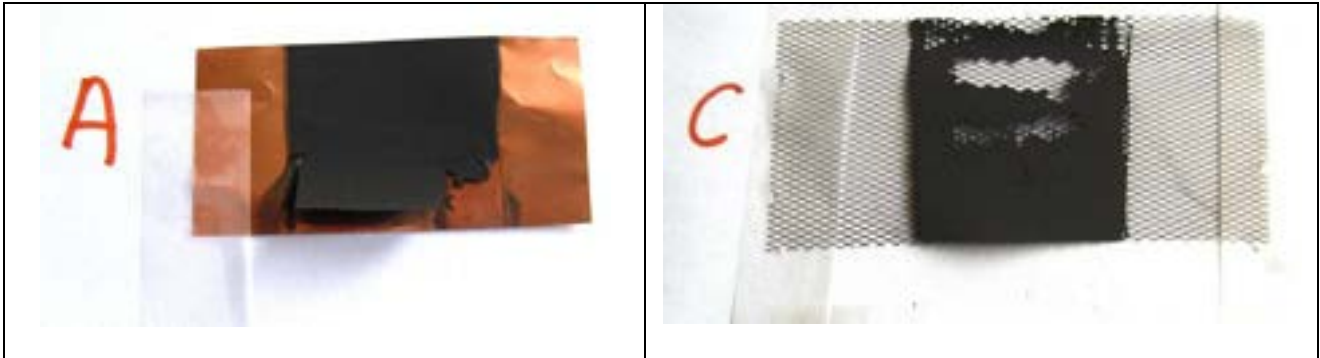


Figura 10. Campioni depositati su differenti tipi di substrato: rame liscio (A), rete di rame (C).

(B) Ottimizzazione preparazione slurry

Le proprietà meccaniche dei nastri elettrodi sono correlate alle proprietà dello slurry (omogeneità, viscosità e stabilità nel tempo). Un'eccessiva viscosità rende la superficie della stesa non uniforme e crea difetti (bolle d'aria che producono lacune sulla superficie dell'anodo durante l'essiccazione oppure fessure durante il "casting" dello slurry). Una bassa viscosità rende poco uniforme lo spessore della stesa, causando sensibili variazioni della quantità di materiale attivo per unità di superficie richiesta (nel caso degli anodi studiati pari a $7-8 \text{ mg cm}^2$). La viscosità dello slurry dipende dal rapporto tra materiale inorganico, legante e solvente. Talvolta, è stata necessaria una ulteriore, anche se modesta, aggiunta (5% rispetto al volume iniziale) di solvente al fine di ottimizzare la viscosità dello slurry. L'omogeneità dello slurry dipende dal modo, tempo e velocità di miscelazione.

In Figura 11 sono presentati un anodo ottenuto da uno slurry correttamente preparato (pannello A), un anodo con difetti causati da inadeguata miscelazione (superficie non omogenea accompagnata da distacco dell'anodo dal substrato, pannello B) e un anodo preparato da slurry con un rapporto materiale inorganico/legante/solvente non corretto (si osserva la separazione delle fasi carbone/grafite pannello C). È importante tenere presente che non sempre è possibile ottenere un elettrodo avente proprietà meccaniche accettabili partendo da un rapporto materiale inorganico/legante/solvente prefissato.

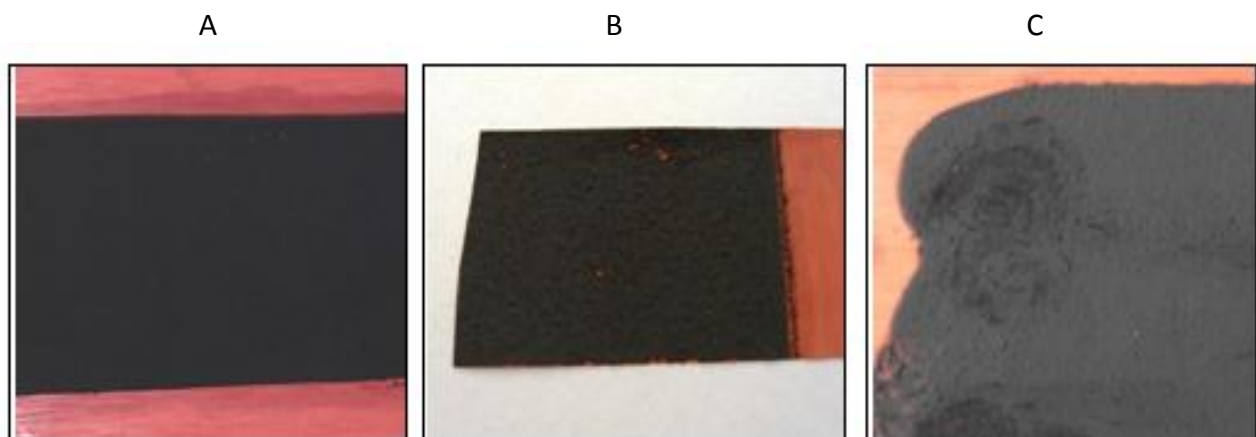


Figura 11. Nastri anodici ottenuti da slurry correttamente preparato (pannello A), slurry scarsamente omogeneo (pannello B) e slurry avente composizione non ottimale (pannello C).

Nella preparazione dello slurry sono state utilizzate giare in teflon (realizzate in officine ENEA) aventi volume pari a 50 cm^3 e munite di due sfere in Teflon (peso totale 13 g) e un mulino planetario Retsch (Figura 12). Dopo alcune prove preliminari, il tempo di miscelazione è stato fissato pari a 2 ore e la potenza del mulino pari a 70-80% del valore massimo. Le procedure sono state formulate in maniera tale che la

quantità totale dello slurry nel mulino è stata compresa tra 16 - 18 g. Nella Figura 12 sono illustrate alcune fasi relative alla preparazione dei nastri anodici mentre la Figura 13 riporta lo schema della procedura di preparazione.

Procedura di preparazione

fase 1 – Preparazione della “binder solution”.

Il legante PVdF-HFP (in bottiglia in vetro) è stato dissolto (mediante gira-giare a rulli General Control) in cicloesanone (rapporto in peso PVdF-HFP/cicloesanone = 1:20) fino ad ottenere una soluzione omogenea. Per accelerare il processo di dissoluzione la soluzione è stata saltuariamente riscaldata a 70°C.

fase 2 – Preparazione miscela materiale attivo/carbone

Il materiale attivo (grafite) è stato miscelato con il conduttore elettronico (carbone) in giara di Teflon mediante gira-giare per 24 ore.

fase 3 – miscelazione componenti

La soluzione PVdF-HFP/cicloesanone è stata aggiunta quantitativamente alla miscela grafite/carbone.

fase 4 – Preparazione slurry anodico

La soluzione/dispersione risultante (slurry), posta entro giara in Teflon, è stata miscelata in un mulino planetario (Retsch) fino ad ottenere una completa omogeneizzazione dei materiali.

fase 5 – casting slurry

Lo slurry è stato versato (casting) su un opportuno supporto (foglio) in rame (avente anche la funzione di collettore di corrente anodico) e disteso mediante un apposito strumento (ottavino RK Print-Coat Instruments Ltd) dotato di fessure calibrate al fine di regolare lo spessore del film ottenuto.

fase 6 - Essiccamento film anodico

Lo slurry depositato su substrato in rame è stato essiccato mediante soffiatore ad aria.

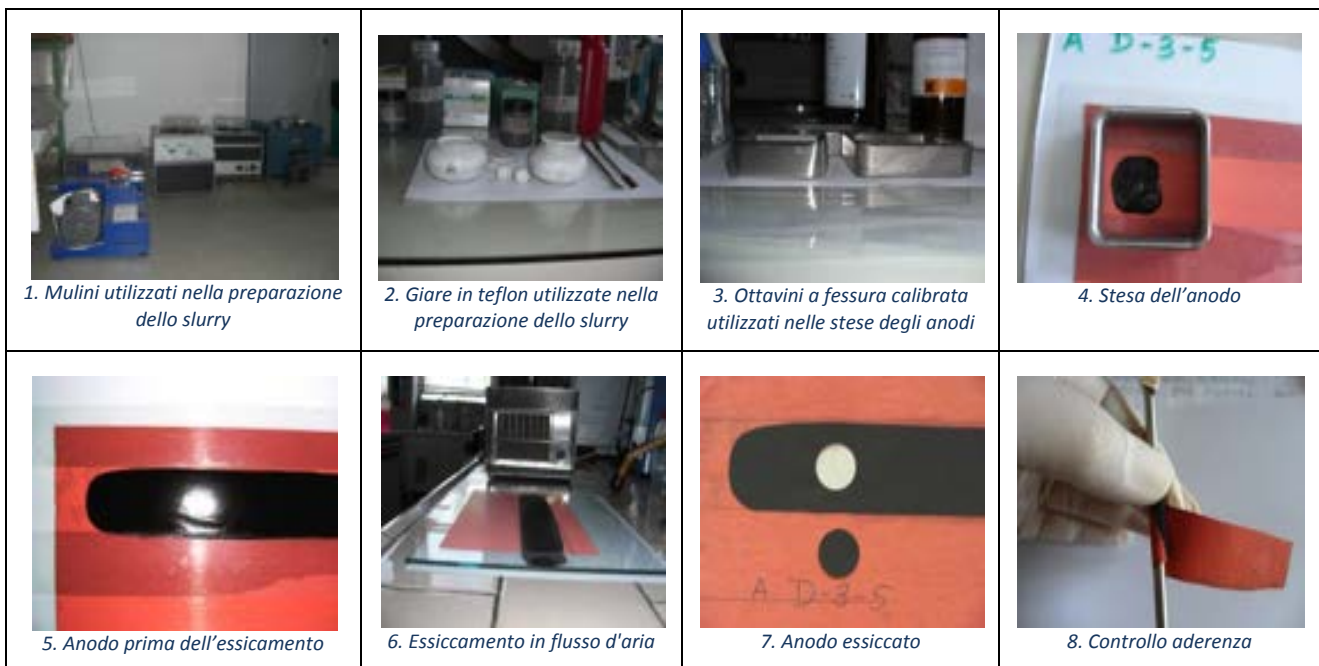


Figura 12. Fasi relative alla preparazione dei nastri anodici.

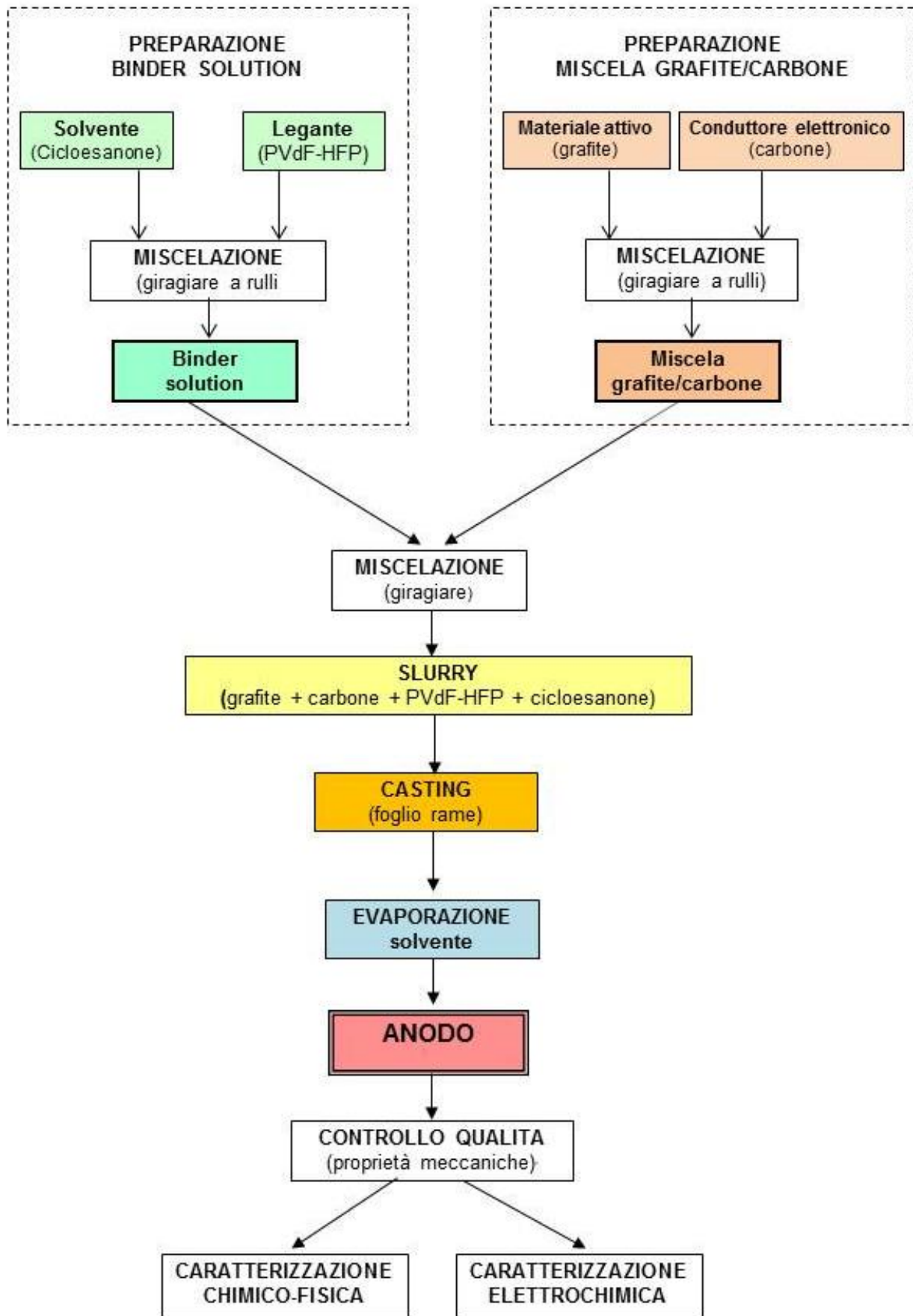


Figura 13. Schema della procedura di preparazione dei nastri anodici.

La Tabella 8 riporta le specifiche relative alla preparazione e composizione (in peso) dei nastri anodici investigati per l'ottimizzazione del contenuto di legante. Sono inoltre indicati i risultati relativi alla consistenza dello slurry, aderenza al substrato in rame e porosità degli anodi. I campioni investigati sono contrassegnati con un acronimo ove la lettera è riferita alla combinazione grafite/carbone (A = grafite HC/Super-P, B = grafite HC/KJB, C = grafite HR/Super-P, D = grafite HR/KJB) mentre i numeri indicano, rispettivamente, il rapporto grafite/carbone (fissato sulla base dei risultati ottenuti in 3.2.2.3) ed il contenuto di legante.

Dopo la fase di essiccazione dei nastri anodici, la superficie degli elettrodi e l'aderenza al substrato sono state ispezionate. I risultati sono riportati nella Tabella 8 e discussi in 3.2.3.5. Successivamente, un opportuno numero di dischi è stato ritagliato (Figura 12, pannello 7) mediante apposite fustelle per determinare la quantità di materiale attivo per unità di superficie (espressa in mg cm²) e la porosità (Tabella 8).

Tabella 8. Specifiche relative ai nastri anodici preparati per l'ottimizzazione del contenuto di legante.

| Nastri anodici | Grafite | Carbone | Rapporto in peso grafite/carbone | % legante PVdF-HFP | Rapporto (grafite+carbone)/solvente | Consistenza slurry | Aderenza al substrato in rame | Porosità anodo |
|----------------|---------|---------|----------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------|----------------|
| A-17-3 | HC | Super-P | 17 : 1 | 3 | 1 : 1.3 | + | + | 44 |
| A-17-5 | HC | Super-P | 17 : 1 | 5 | 1 : 1.3 | + | + | 43 |
| A-17-7 | HC | Super-P | 17 : 1 | 7 | 1 : 1.4 | + | + | 44 |
| A-17-10 | HC | Super-P | 17 : 1 | 10 | 1 : 2.1 ⁽¹⁾ | - | + | 44 |
| B-29-3 | HC | KJB | 29 : 1 | 3 | 1 : 1.7 | ++ | - ⁽²⁾ | 48 |
| B-29-5 | HC | KJB | 29 : 1 | 5 | 1 : 1.7 | ++ | ± | 47 |
| B-29-7 | HC | KJB | 29 : 1 | 7 | 1 : 2.3 | + | ± | 46 |
| C-17-3 | HR | Super-P | 17 : 1 | 3 | 1 : 1.6 | + | + | 42 |
| C-29-3 | HR | Super-P | 29 : 1 | 3 | 1 : 1.2 | + | + | - |
| D-17-3 | HR | KJB | 17 : 1 | 3 | 1 : 2.3 | ++ | - ⁽²⁾ | - |
| D-17-5 | HR | KJB | 17 : 1 | 5 | 1 : 2.3 | ++ | - ⁽²⁾ | - |
| D-17-7 | HR | KJB | 17 : 1 | 7 | 1 : 2.5 | + | ± | 48 |
| D-29-3 | HR | KJB | 29 : 1 | 3 | 1 : 1.6 | ++ | - | 47 |
| D-29-5 | HR | KJB | 29 : 1 | 5 | 1 : 1.9 | + | ± | 44 |
| D-29-7 | HR | KJB | 29 : 1 | 7 | 1 : 2.4 | + | + | 49 |

Legenda commenti

Consistenza dello slurry (ispezione visiva):

- ++ elevata densità
- + densità/viscosità ottimale
- elevata viscosità

Aderenza al supporto:

- + buona
- ± distacco saltuario anodo dal substrato sottoposto a taglio
- distacco dal substrato dopo essiccazione

(1) minima quantità di solvente necessaria per preparare la binder solution

(2) il nastro anodico presenta numerosi difetti (agglomerati sulla superficie, separazione dei componenti, distacco dal substrato)

3.2.3.3. Analisi SEM nastri anodici

I nastri anodici preparati secondo la procedura descritta in 3.2.3.2 sono stati analizzati mediante microscopia a scansione elettronica (SEM) a differenti ingrandimenti (x500, x1000, x5000). Sono stati

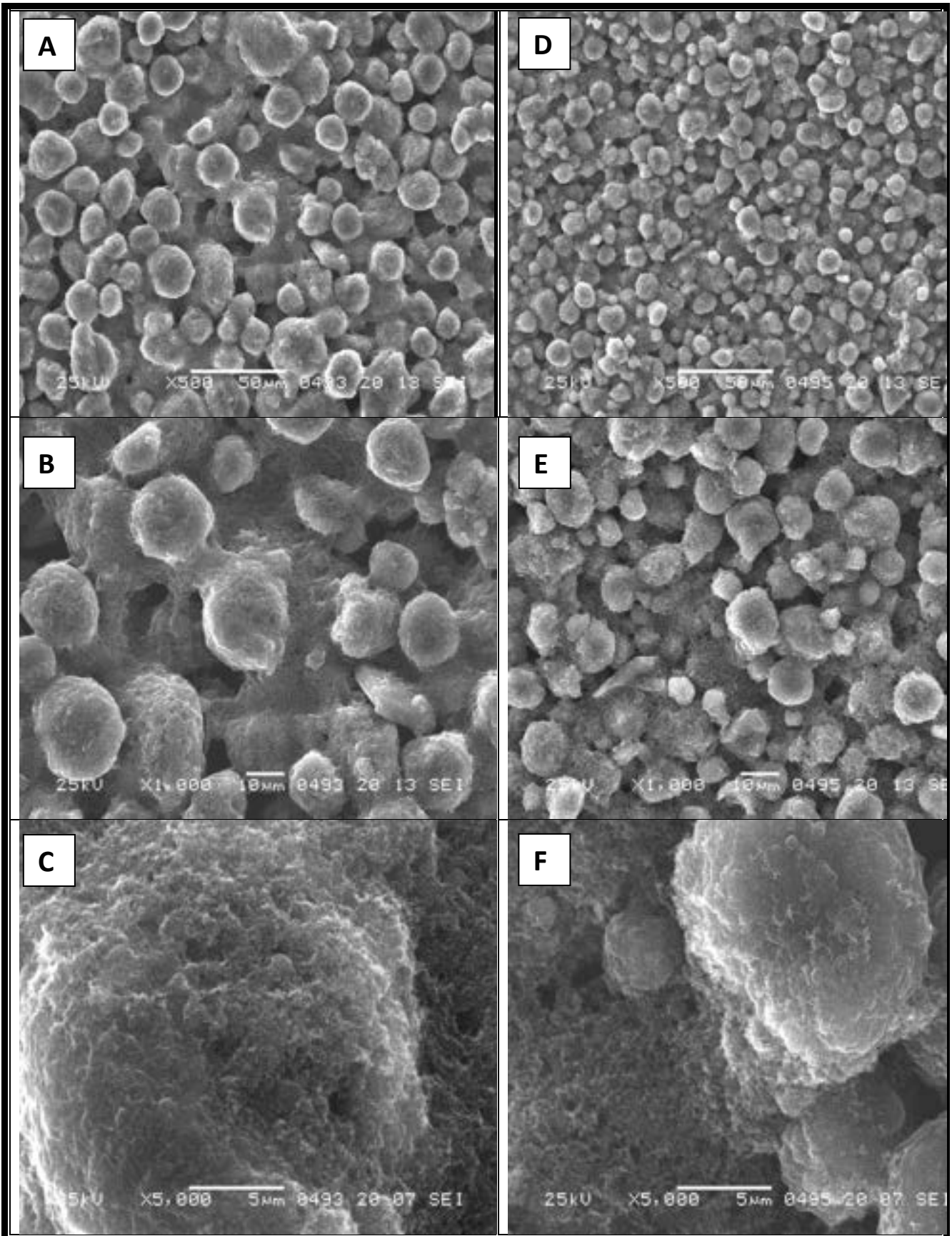


Figura 14. Immagini SEM relative alla superficie dei nastri anodici A-17-3 (grafite HC/Super-P; pannelli A, B, C) e C-17-3 (grafite HR/Super-P; pannelli D, E, F). Ingrandimento x500 (pannelli A, D); ingrandimento x1000 (pannelli B, E); ingrandimento x5000 (pannelli C, F).

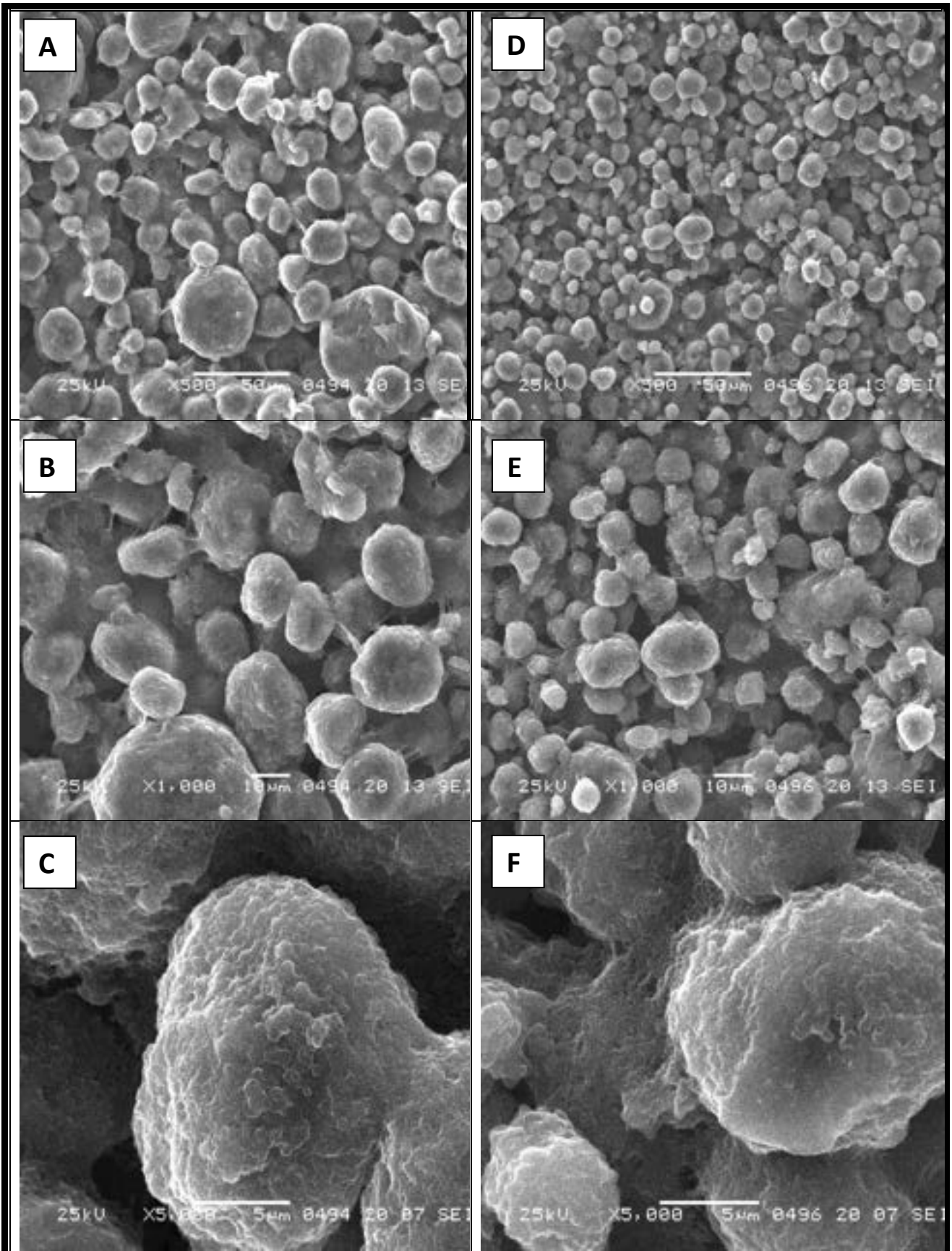


Figura 15. Immagini SEM relative alla superficie dei nastri anodici B-29-7 (grafite HC/KJB; pannelli A, B, C) e D-29-7 (grafite HR/KJB; pannelli D, E, F). Ingrandimento x500 (pannelli A, D); ingrandimento x1000 (pannelli B, E); ingrandimento x5000 (pannelli C, F).

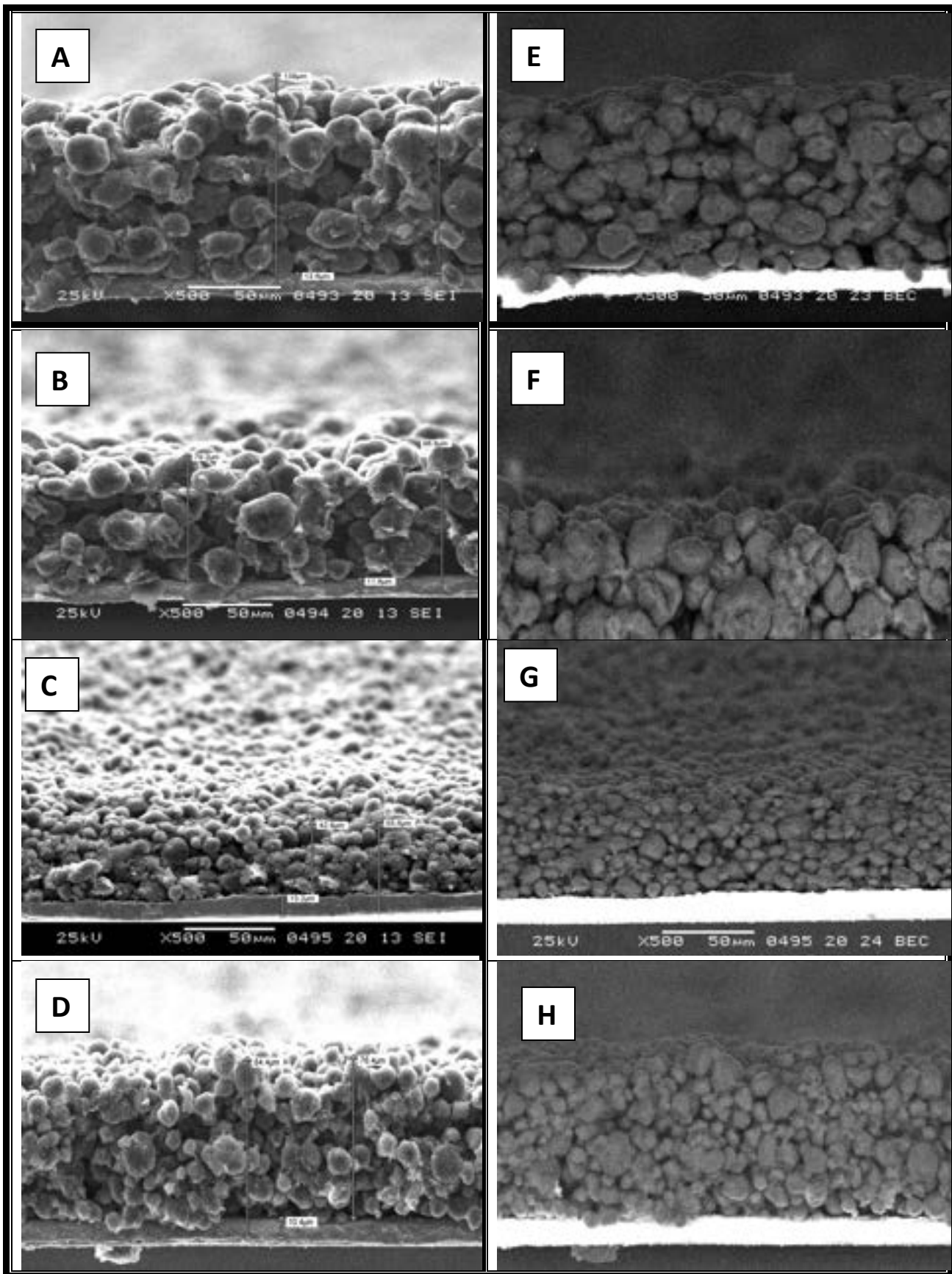


Figura 16. Immagini SEM-BEC (ingrandimento x500) relative alla sezione trasversale dei nastri anodici A-17-3 (grafite HC/Super-P, pannelli A, E), B-29-7 (grafite HC/KJB; pannelli B, F), C-17-3 (grafite HR/Super-P, pannelli C, G) e D-29-7 (grafite HR/KJB, pannelli D, H).

prescelti i campioni A-17-3 (grafite HC/Super-P), B-29-7 (grafite HC/KJB), C-17-3 (grafite HR/Super-P) e D-29-7 (grafite HR/KJB). I risultati sono riportati nelle Figure 14 (campioni A-17-3 e C-17-3) e 15 (campioni B-29-7 e D-29-7) che comparano immagini SEM di nastri anodici che differiscono unicamente per la natura del materiale attivo. Si osserva, anche a basso ingrandimento (x500), una minore granulometria per la grafite HR rispetto HC, in contrasto con i risultati (SEM) ottenuti sui materiali attivi puri (3.1.3.2) che non hanno evidenziato differenze sostanziali tra le dimensioni delle particelle HC e HR. Ciò indica che i grani di grafite (sia HC che HR) formano aggregati (aventi simili dimensioni) che, successivamente, sono frantumati durante il processo di preparazione dei nastri anodici. Le immagini SEM mostrano una copertura abbastanza omogenea dei grani di grafite mediante le particelle di carbone ed una distribuzione uniforme della porosità sulla superficie dell'elettrodo, confermando pertanto la bontà del processo di preparazione dei nastri anodici.

La Figura 16 illustra immagini SEM-BEC (Backscattered Electrons Composition ad ingrandimento x500) relative alla sezione trasversale dei nastri anodici A-17-3 (pannelli A, E), B-29-7 (pannelli B, F), C-17-3 (pannelli C, G) e D-29-3 (pannelli D, H), ed ottenute dalle rilevazione degli elettroni secondari (pannelli di sinistra) e degli elettroni retro-scatterati (pannelli di destra). Non si osservano zone luminose nelle immagini BEC, indicando una buona uniformità dei nastri anodici depositati sul substrato in rame. Si osserva una omogenea distribuzione della porosità anche all'interno degli elettrodi.

3.2.3.4. Determinazione densità teorica e porosità

La densità teorica dei nastri anodici è stata calcolata mediante l'equazione [1]:

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

ove d_t rappresenta la densità teorica del nastro anodico avente porosità pari a 0%, $d_{p(i)}$ ed x_i sono, rispettivamente, la densità picnometrica e la frazione in peso del componente i .

La densità geometrica dell'anodo è stata calcolata mediante l'equazione [2]:

$$d_a = \frac{m_a}{v_a} \quad [2]$$

ove d_a , m_a e v_a rappresentano, rispettivamente, la densità geometrica, la massa e il volume del nastro anodico sotto esame.

I valori della densità picnometrica dei singoli componenti, riportati nella Tabella 9, sono stati determinati mediante un picnometro ad elio Accupyc (Micromeritics). Si osserva come i materiali attivi ed i carboni presentino densità molto simile e, pertanto, hanno una scarsa influenza sulla densità teorica dei nastri anodici (Tabella 10).

Tabella 9. Densità picnometrica dei materiali componenti dei nastri anodici.

| Materiale | Grafite HC | Grafite HR | Carbone Super-P | Carbone KJB | PVdF-HFP |
|------------------------------|------------|------------|-----------------|-------------|----------|
| Densità (g cm ³) | 2.22 | 2.20 | 2.13 | 2.19 | 1.77 |

Il rapporto ottimale materiale attivo/conduttore elettronico (vedi 3.2.2.3) è stato definito pari a 17:1 e 29:1 per il carbone Super-P e KJB, rispettivamente. Sulla base di tali rapporti materiale attivo/conduttore elettronico è stata calcolata la densità teorica dei nastri anodici a differente contenuto di legante PVdF-HFP.

La porosità dei nastri anodici è stata calcolata dall'equazione [3]:

$$p = \frac{d_t - d_a}{d_t} 100 \quad [3]$$

ove p , d_a e d_t rappresentano, rispettivamente, la porosità, la densità geometrica e la densità teorica del nastro anodico sotto esame.

I risultati, unitamente alla composizione in peso dei singoli campioni di nastro anodico, sono riportati nella Tabella 10.

Tabella 10. Composizione e densità teorica dei nastri anodici preparati.

| Materiale componente del nastro anodico | Campioni nastro anodico set A | | | |
|---|-------------------------------|--------|--------|---------|
| | A-17-3 | A-17-5 | A-17-7 | A-17-10 |
| Grafite HC (%) | 91.6 | 89.7 | 87.8 | 85.0 |
| Super-P (%) | 5.4 | 5.3 | 5.2 | 5.0 |
| PVdF-HFP (%) | 3.0 | 5.0 | 7.0 | 10.0 |
| Densità teorica (g cm ⁻³) | 2.20 | 2.19 | 2.18 | 2.16 |

| Materiale componente del nastro anodico | Campioni nastro anodico set B | | | |
|---|-------------------------------|--------|--------|------|
| | B-29-3 | B-29-5 | B-29-7 | ---- |
| Grafite HC (%) | 93.8 | 91.8 | 89.9 | ---- |
| KJB (%) | 3.2 | 3.2 | 3.1 | ---- |
| PVdF-HFP (%) | 3.0 | 5.0 | 7.0 | ---- |
| Densità teorica (g cm ⁻³) | 2.20 | 2.19 | 2.18 | ---- |

| Materiale componente del nastro anodico | Campioni nastro anodico set C | | | |
|---|-------------------------------|--------|------|------|
| | C-17-3 | C-29-3 | ---- | ---- |
| Grafite HR (%) | 91.6 | 93.8 | ---- | ---- |
| Super-P (%) | 5.4 | 3.2 | ---- | ---- |
| PVdF-HFP (%) | 3.0 | 3.0 | ---- | ---- |
| Densità teorica (g cm ⁻³) | 2.18 | 2.18 | ---- | ---- |

| Materiale componente del nastro anodico | Campioni nastro anodico set D | | | |
|---|-------------------------------|--------|--------|------|
| | D-29-3 | D-29-5 | D-29-7 | ---- |
| Grafite HR (%) | 93.8 | 91.8 | 89.9 | ---- |
| KJB (%) | 3.2 | 3.2 | 3.1 | ---- |
| PVdF-HFP (%) | 3.0 | 5.0 | 7.0 | ---- |
| Densità teorica (g cm ⁻³) | 2.18 | 2.17 | 2.16 | ---- |

3.2.3.5. Discussione risultati ottenuti

I risultati, ottenuti dalle investigazioni (descritte in 3.2.3.3) eseguite sui nastri anodici preparati nel corso delle suddette attività (vedi 3.2.3.2), hanno evidenziato la migliore manifattura nei campioni che utilizzano il carbone Super-P come conduttore elettronico (indipendentemente dalla natura della grafite). I nastri anodici preparati con questo conduttore elettronico presentano una buona aderenza al substrato ed una superficie (attiva) levigata, uniforme e priva di difetti anche a bassi (3%) contenuti di legante PVdF-HFP. Inoltre, l'impiego del Super-P consente di utilizzare una moderata quantità di solvente fino ad un contenuto di legante pari al 7%.

Di converso, la maggior parte dei nastri anodici preparati con il carbone KJB (indipendentemente dalla natura della grafite) presenta scarsa aderenza al substrato e, in alcuni campioni, superficie disomogenea. Gli anodi preparati con rapporto grafite/KJB < 29:1 (tenore di carbone \geq 5%) hanno esibito proprietà meccaniche e aderenza scadenti anche ad elevati contenuti di legante (7%). Inoltre, l'utilizzo del KJB ha richiesto una quantità di solvente molto più elevata per ottenere uno slurry avente viscosità accettabile (Tabella 8). Ciò è imputabile alla maggiore capacità del carbone KJB a coordinare le molecole di solvente rispetto al Super-P a causa del suo sviluppo superficiale (1200 m² g⁻¹) notevolmente più elevato (60 m² g⁻¹

per il Super P). Il carbone KJB (a motivo della sua minore granulometria e differente morfologia) consente di ottenere condizioni di percolazione (all'interno degli elettrodi) a contenuti inferiori rispetto al Super-P. Ne consegue che una minore quantità di KJB (3%) è richiesta per raggiungere una conduzione elettronica ottimale (attraverso gli elettrodi) rispetto al Super-P (5%).

3.2.3.6. Selezione nastri anodici

La miscela grafite HC/Super-P = 17:1 è stata impiegata nella preparazione di nastri anodici (set A) aventi contenuto di legante compreso tra 3-10% in peso. I campioni del set A hanno mostrato buona proprietà meccaniche ed aderenza al substrato in rame (Tabella 8) anche ad un contenuto di legante pari al 3%. I valori di porosità sono compresi tra 43-44% indipendentemente dal contenuto di PVdF-HFP. Pertanto il campione A-17-3 è stato selezionato per la caratterizzazione elettrochimica.

I campioni del set B (miscela grafite HC/KJB = 29:1) hanno presentato maggiori difficoltà riguardanti la preparazione dello slurry (data la presenza del carbone KJB avente minore granulometria rispetto il Super-P) che esibiva una eccessiva densità per contenuti di legante inferiori al 7% (Non sono stati preparati anodi aventi un contenuto di legante > 7% per le eccessive quantità necessarie sia di legante che di solvente). Inoltre, nastri catodici aventi contenuto di legante < 7% mostravano difetti e/o disomogeneità sulla superficie attiva. I valori di porosità sono compresi tra 46-48%. Pertanto il campione B-29-7 è stato selezionato per la caratterizzazione elettrochimica.

Sulla base dei risultati ottenuti, il contenuto di legante per i campioni del set C (grafite HR/Super-P) è stato fissato al 3% (e, pertanto, non sono stati preparati anodi aventi un contenuto di legante > 3%). Un incremento del tenore di carbone sino al 5.4% (Hr/Super-P = 17:1) non ha inficiato le proprietà meccaniche dell'anodo, né la preparazione dello slurry. Pertanto il campione C-17-3 (porosità pari al 42%) è stato selezionato per la caratterizzazione elettrochimica.

I nastri anodici del set D (grafite HR/KJB) hanno evidenziato proprietà meccaniche e finitura scadenti e/o elevata viscosità dello slurry per rapporti HR/KJB \geq 17:1, corrispondenti ad un contenuto di carbone > 5% (tali campioni erano stati preparati per scopo di confronto). I valori di porosità sono compresi tra 48-49%. I campioni aventi rapporto HR/KJB pari a 29:1 (tenore di carbone compreso tra 3.1-3.2%) hanno esibito caratteristiche decisamente migliori, ma ad un contenuto di legante \geq 7%. Pertanto il campione D-29-7 è stato selezionato per la caratterizzazione elettrochimica.

3.3. Task B.3

Le attività svolte nell'ambito delle Task B.1 e Task B.2, riguardanti la selezione dei materiali attivi e l'ottimizzazione di nastri anodici in termini di procedura di preparazione ed ottimizzazione della composizione, hanno portato alla selezione di alcuni campioni ritenuti i più interessanti e promettenti in qualità di anodi per batterie litio-ione destinate ad applicazioni alla rete elettrica. Gli anodi selezionati sono stati oggetto di caratterizzazione elettrochimica che ha costituito l'attività relativa alla Task B.3.

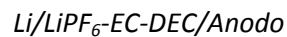
3.3.1. Parte sperimentale

La composizione dei nastri anodici selezionati nelle Task B.1 e Task B.2 è riportata in Tabella 11.

Tabella 11. Composizione dei nastri anodici selezionati per la caratterizzazione elettrochimica.

| Campione | Rapporto in peso grafite/carbone | % peso grafite | % peso carbone | % legante (PVdF-HFP) |
|----------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------------|
| A-17-3 | 17:1 (HC/Super-P) | 91.6 | 5.4 | 3 |
| B-29-7 | 29:1 (HC/KJB) | 89.9 | 3.1 | 7 |
| C-17-3 | 17:1 (HR/Super-P) | 91.6 | 5.4 | 3 |
| D-29-7 | 29:1 (HR/KJB) | 89.9 | 3.1 | 7 |

Gli anodi elencati nella Tabella 11 sono stati caratterizzati in celle ad elettrolita liquido $\text{LiPF}_6(1 \text{ M})$ -Etilene Carbonato (EC) – DiEtilene Carbonato (DEC) (rapporto in peso EC:DEC = 1:1) supportato su un disco di fibra di vetro (diametro pari a 10 mm) avente la funzione di separatore. L'elettrodo di lavoro è un campione circolare (tagliato dal nastro anodico, avente diametro = 10 mm e supportato su un analogo disco in rame) mentre il contro elettrodo è un disco (diametro = 10 mm, spessore 50 μm) di litio metallico (fornito dalla Cyprous Foote). I campioni anodici esibiscono una quantità di materiale attivo compreso tra 7-8 mg cm^{-2} , corrispondenti ad una capacità pari a 2.3-2.7 mA h cm^{-2} . Le celle siffatte (denominate semicelle anodiche) hanno mostrato, appena assemblate, una tensione a circuito aperto (OCV) attorno 3 V (valore molto riproducibile) e possono essere schematizzate nel modo seguente:



Le semicelle anodiche sono state investigate mediante cicli galvanostatici/potenziostatici di scarica/carica condotti tra 2.0 V (limite in carica) e 0.01 V (limite in scarica), rispettivamente, a differenti densità (0.3 – 9 mA cm^{-2}) e regimi (C/10 - 3C) di corrente ed a temperature comprese tra -10°C e 50°C. I cicli di carica/scarica sulle semicelle anodiche sono stati eseguiti secondo il seguente protocollo:

- i) scarica a corrente costante I (galvanostatica) dal valore di tensione a circuito aperto (OCV) sino a 0.01 V;
- ii) scarica a tensione costante pari a 0.01 V (potenziostatica) sino ad un valore di corrente attraverso la semicella pari a 1/10 della corrente nominale I;
- iii) carica a corrente costante I (galvanostatica) da 0.01 V a 2.0 V.

Ciascun test è stato condotto su almeno 3 celle analoghe della stessa tipologia Li/elettrolita/Anodo al fine di garantire la riproducibilità dei risultati ottenuti. I test elettrochimici sono stati eseguiti, a partire da un regime di corrente pari a C/10 che è stato incrementato progressivamente ogni 5 cicli di scarica/carica (condotti in maniera consecutiva) sino a 3C, secondo il seguente protocollo:

Cicli da 1° a 5°: C/10
Cicli da 6° a 10°: C/5
Cicli da 11° a 15°: C/2
Cicli da 16° a 20°: 1C
Cicli da 20° a 25°: 2C
Cicli da 26° a 30°: 3C

Le semicelle anodiche 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 realizzazione e caratterizzazione elettrochimica delle celle si rimanda al rapporto "RT AdP – ENEA (II anno) Ob C 110930".

3.3.2. TEST ELETTROCHIMICI A 20°C

Le semicelle anodiche sono state inizialmente caratterizzate a 20°C. La Figura 17 riporta il profilo tensione/capacità specifica, relativo al 1° semiciclo di scarica eseguito a C/10 (circa 0.3 mA cm^{-2}), per tre identiche semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DEC/Anodo C-17-3. La tensione di cella decresce in maniera estremamente rapida dal valore di OCV sino a circa 1.2 V. A valori di tensione compresi tra 1 V e 0.2 V si osservano tre plateau ascrivibili alla crescita di un film passivo (sull'elettrodo di grafite) formato dai prodotti derivanti dalla decomposizione (elettrochimica) dell'elettrolita [10]. La capacità erogata in questo

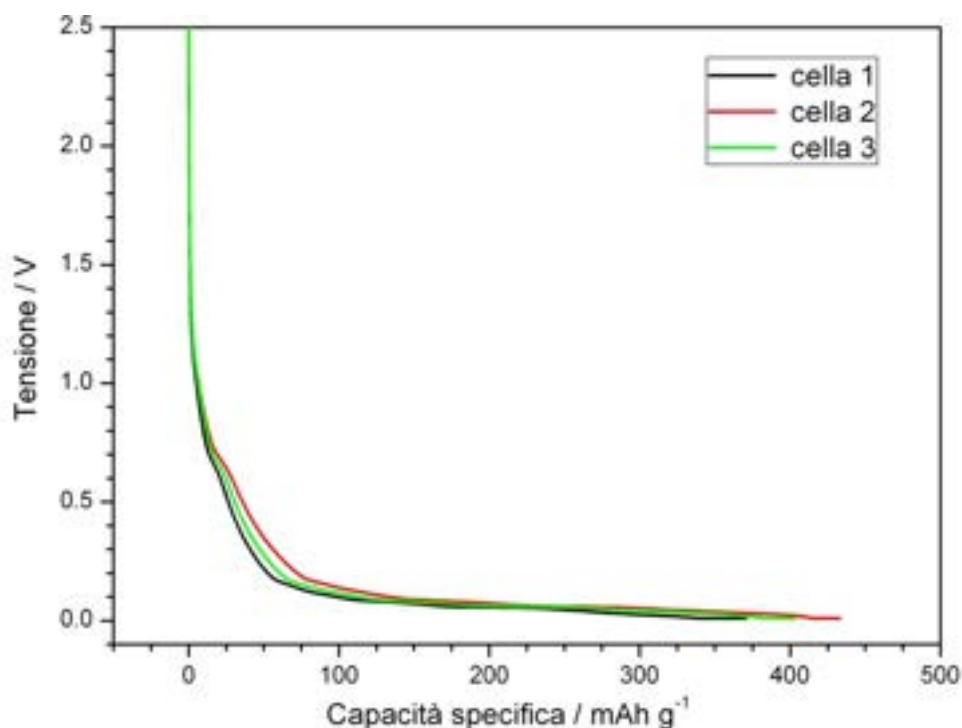


Figura 17. Profilo tensione-capacità specifica, relativo al 1° semiciclo di scarica, per semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DEC/Anodo C-17-3. $j = 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/10). $T = 20^\circ\text{C}$.

intervallo di tensione è irreversibile poiché non riconducibile ad alcun processo di inserzione (reversibile) del litio. Al di sotto di 0.2 V avvengono i processi di intercalazione degli ioni litio Li^+ all'interno della grafite, evidenziati da tre plateau consecutivi tra 0.2 – 0.01 V [10]. A 0.01 V le semicelle anodiche vengono scaricate per via potenziostatica (applicando una tensione costante pari a 0.01 V, vedi protocollo in 3.3.1), permettendo in tal modo alla grafite di completare il processo di intercalazione. Tuttavia, la percentuale di capacità scaricata nella fase a tensione costante, dato il modesto regime di scarica (C/10) che non esalta fenomeni diffusivi, risulta inferiore al 10% (vedi Tabella 12). Si osserva, infine, una buona riproducibilità dei profili, sia per quanto riguarda la parte irreversibile che quella relativa all'intercalazione degli ioni litio. Ciò indica omogeneità nella composizione dei nastri anodici.

I profili tensione/capacità specifica, relativi al 1° ciclo di scarica/carica ed il successivo semiciclo di scarica eseguiti a C/10 (circa 0.3 mA cm^{-2}), per tutti gli anodi selezionati in Task B.2 ed investigati in Task B.3 sono comparati in Figura 18. I campioni contenenti Super-P (A-17-3 e C-17-3) presentano, rispetto quelli aventi KJB, plateau relativi alla crescita del film passivo molto meno pronunciati e più ridotti, che si traducono in una minore capacità irreversibile (indipendentemente dalla natura della grafite). Questo comportamento è ascrivibile alla ridotta area superficiale del carbone Super-P rispetto al KJB che, di converso, esalta i processi di decomposizione dell'elettrolita sulla grafite. Ciò è confermato dai dati illustrati in Tabella 12 che riporta i valori di efficienza coulombica rilevati durante il primo ciclo di scarica/carica. Gli anodi contenenti Super-P (A-17-3 e C-17-3) esibiscono un'efficienza generalmente superiore all'80% mentre per quelli contenenti KJB (B-29-7 e D-29-7) non supera il 71%. I plateau relativi alla crescita del film passivo non sono rilevati nel successivo semiciclo di scarica (Figura 18) che esibisce unicamente i profili relativi al processo di intercalazione del litio. Ciò si traduce in un incremento dell'efficienza coulombica sino al 99% (Tabella 13). I plateau relativi al processo di intercalazione (semiciclo di scarica) e deintercalazione (semiciclo di carica) degli ioni Li^+ nella grafite sono correttamente definiti per tutti i nastri anodici investigati (Figura 18) che, inoltre, esibiscono una analoga caduta ohmica.

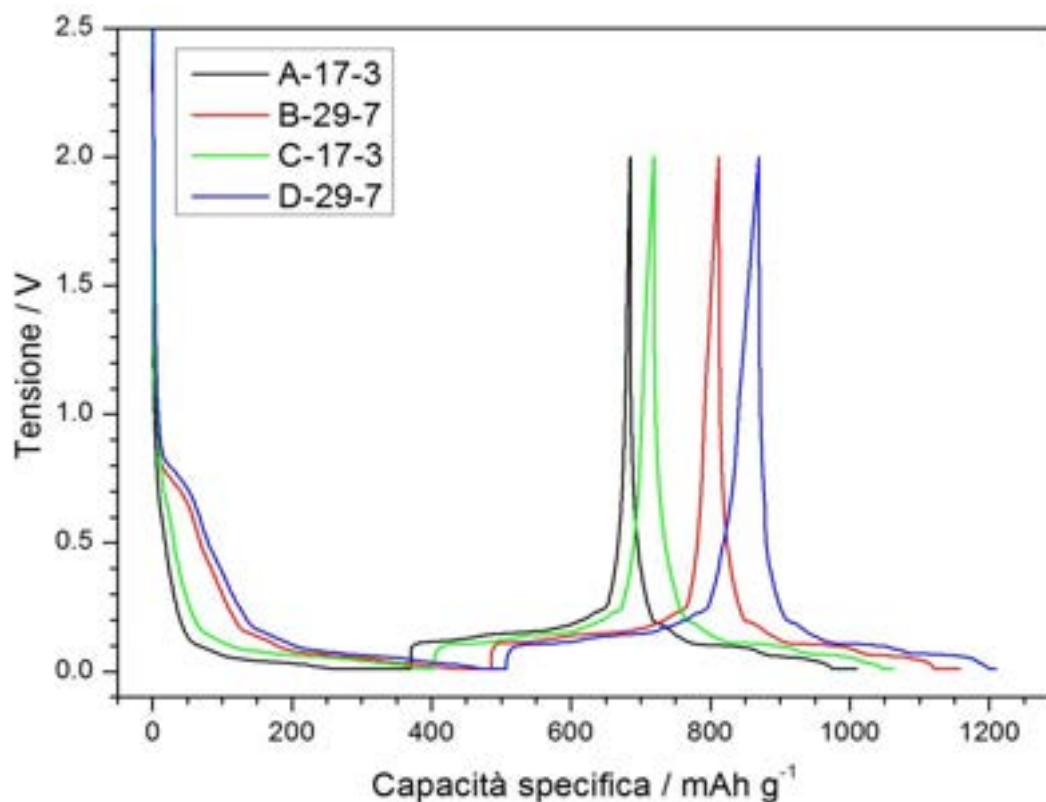


Figura 18. Profilo tensione-capacità specifica, relativo al 1° ciclo di scarica/carica ed il successivo semiciclo di scarica, per semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DEC/Anodo ove Anodo = A-17-3, B-29-7, C-17-3, D-29-7 (vedi legenda). $j = 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$ (C/10). $T = 20^\circ\text{C}$.

In Tabella 12 sono elencati i valori di capacità specifica relativi al primo ciclo di scarica/carica eseguito a C/10. I nastri anodici contenenti il carbone Super-P (A-17-3 e C-17-3) mostrano capacità (nominali) in carica attorno 315 mA h g^{-1} , indipendentemente dalla natura della grafite (HC o HR). La sostituzione del Super-P con KJB comporta un incremento della capacità specifica nominale in carica accumulata dagli anodi (B-29-7 e D-29-7), probabilmente dovuto ad una maggiore tendenza del KJB (presente oltretutto in minore percentuale rispetto il Super-P) ad intercalare reversibilmente ioni litio che incrementa il valore di capacità dell'anodo. In particolare, il campione D-29-7 esibisce una capacità specifica superiore a 360 mA h g^{-1} . Si osserva come la capacità relativa alla fase potenziostatica rappresenti una frazione compresa tra 5% e 29% del valore totale erogato durante il primo semiciclo di scarica. I campioni anodici contenenti grafite HC (A-17-3 e B-29-7) esibiscono una frazione maggiore di capacità fornita a tensione costante rispetto quelli contenenti grafite HR (C-17-3 e D-29-7).

Tabella 12. Valori di capacità specifica ed efficienza coulombica esibiti dai nastri anodici A-17-3, B-29-7, C-17-3, D-29-7 durante il primo ciclo di scarica/carica eseguito a C/10 (0.3 mA cm^{-2}). $T = 20^\circ\text{C}$.

| Anodo | Capacità in scarica (mA h g^{-1}) | % capacità in scarica relativa fase potenziostatica | Capacità in carica (mA h g^{-1}) | Efficienza coulombica % |
|---------------------|--|---|---|-------------------------|
| A-17-3 (HC/Super-P) | 370.25 | 29.4 | 314.63 | 84.98 |
| B-29-7 (HC/KJB) | 485.80 | 10.9 | 326.14 | 67.13 |
| C-17-3 (HR/Super-P) | 402.99 | 5.09 | 315.96 | 78.40 |
| D-29-3 (HR/KJB) | 507.48 | 7.29 | 361.48 | 71.23 |

I test elettrochimici sulle semicelle anodiche sono stati condotti a differenti regimi di corrente. I risultati ottenuti sono mostrati nelle Figure 19 (profili tensione/capacità) e 20 (evoluzione capacità in funzione della densità di corrente) e nella Tabella 13 (valori di capacità ed efficienza a differenti regimi di corrente). La Figura 19 riporta il profilo tensione-capacità specifica, relativo a cicli di scarica/carica (20°C) eseguiti, a

regimi di corrente compresi tra $C/10$ e $3C$, su semicelle anodiche $\text{Li}/\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}/\text{Anodo A-17-3}$ (pannello A) e $\text{Li}/\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}/\text{Anodo C-17-3}$ (pannello B). I plateau (Figura 19) relativi ai processi di intercalazione (scarica) e deintercalazione (carica) del litio risultano ben evidenziati sino ad un regime di corrente pari a $C/2$ per entrambi i nastri anodici. Parimenti, la percentuale di capacità fornita durante la fase potenziostatica (tensione costante) rispetto al valore totale erogato in scarica è modesta sino a regimi di corrente pari a $C/2$ (vedi Tabella 13). A maggiori densità di corrente ($> C/2$) si osserva (dovuto a fenomeni diffusivi) un incremento della caduta ohmica (IR), della pendenza delle curve di scarica/carica e della percentuale di capacità fornita durante la scarica a tensione costante (Tabella 13), in particolare per il nastro anodico A-17-3 (contenente la grafite HC). Analoghi risultati sono stati esibiti dai nastri anodici B-29-7 e D-29-7.

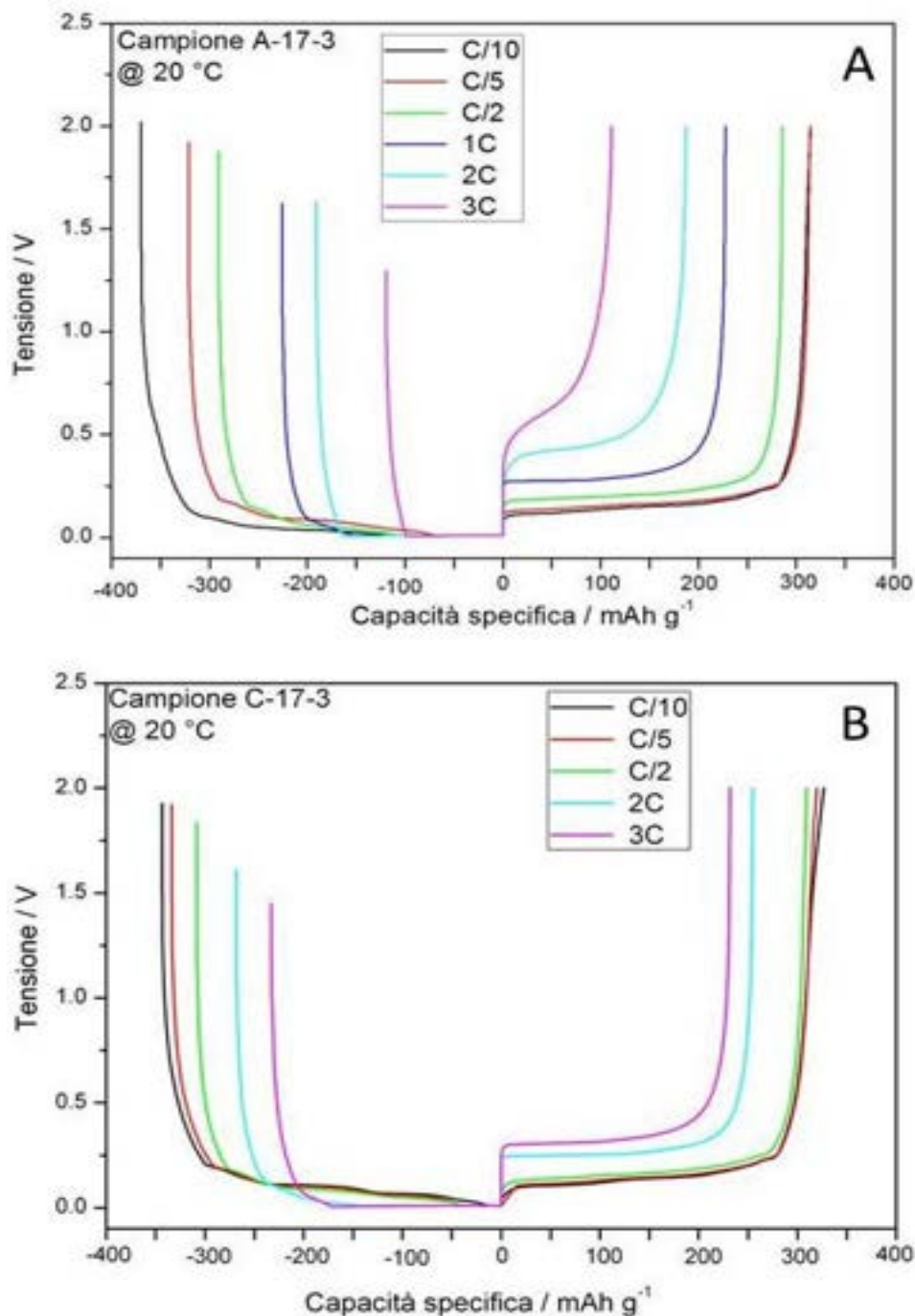


Figura 19: Profilo tensione-capacità specifica relativo a cicli di scarica/carica eseguiti, a differenti regimi di corrente (vedi legenda), su semicelle anodiche $\text{Li}/\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}/\text{Anodo}$ ove Anodo = A-17-3 (pannello A), C-17-3 (pannello B), $T = 20^\circ\text{C}$.

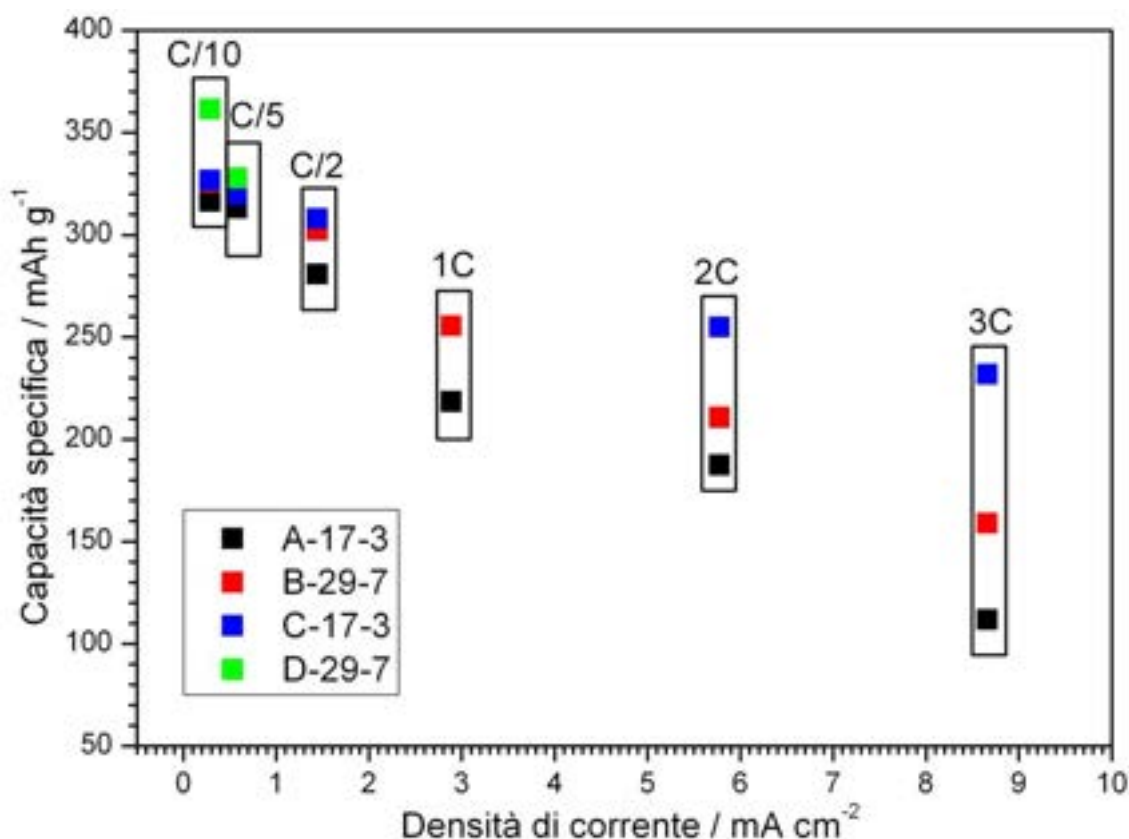


Figura 20. Dipendenza della capacità specifica, relativa alla fase di carica, in funzione della densità di corrente per semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DEC/Anodo ove Anodo = A-17-3, B-29-7, C-17-3. I regimi di corrente sono riportati per scopo di confronto. T = 20°C.

I dati riportati nelle Figura 20 e Tabella 13 mostrano valori di capacità specifica prossimi a quello nominale (circa 330 mA h g⁻¹) per tutti i nastri anodici investigati sino ad un regime di corrente pari a C/5. A superiori regimi di corrente (> C/5) si osserva un maggior decremento in capacità per gli anodi contenenti grafite HC (A-17-3 e C-17-3), in particolare per quelli contenete il carbone Super-P (A-17-3). Il campione A-17-3 (grafite HC/Super-P) esibisce ancora una elevata capacità (> 210 mA h g⁻¹) a 2C che però si riduce del 50% a 3C (circa 110 mA h g⁻¹). La sostituzione del carbone Super-P con KJB (anodo B-29-3 formato da HC/KJB) comporta un incremento in capacità specie ad elevati regimi di corrente (160 mA h g⁻¹ accumulati a 3C). Ciò è ascrivibile alla maggiore conduzione elettronica impartita da questo tipo di carbone (vedi Figura 8). I nastri anodici contenenti grafite HR hanno invece mostrato prestazioni decisamente migliori in termini di capacità, specie ad elevati regimi di corrente. Il campione C-17-3 (grafite HR/Super-P) è in grado di accumulare oltre 230 mA h g⁻¹ a 3C, ovvero pari al 72% del valore (nominale) osservato a C/10 (320 mA h g⁻¹) ma ad una densità di corrente 30 volte superiore (circa 9 mA cm⁻²). Questo comportamento, imputabile alla minore granulometria della grafite HR rispetto HC, rende questo tipo di nastro anodico di interesse per applicazioni ad elevata potenza (oltre che elevata energia).

Il valore di efficienza coulombica si attesta, dopo il primo ciclo, attorno 98-99% indipendentemente dal regime di corrente e dal tipo di anodo investigato. Pertanto, la natura della grafite del carbone non sembrano inficiare questo parametro. L'incremento del regime di corrente comporta un aumento progressivo della frazione di capacità erogata in scarica durante alla fase potenziostatica che diviene rilevante (> 50%) ad elevati regimi di corrente. Questo comportamento risulta meno esaltato in anodi contenenti grafite HR (C-17-3) a causa della sua minore granulometria (non esalta i fenomeni diffusivi).

Tabella 13. Valori di capacità specifica ed efficienza coulombica esibiti dai nastri anodici A-17-3, B-29-7, C-17-3 a differenti regimi di corrente. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

| Anodo A-17-3 | | | | | |
|--------------------|---|--|--|---|---------------------------|
| Regime di corrente | Densità di corrente (mA cm^{-2}) | Capacità in scarica (mA h g^{-1}) | % capacità in scarica relativa alla fase potenziostatica | Capacità in carica (mA h g^{-1}) | Efficienza coulombica (%) |
| C/10 | 0.289 | 370.25 | 29.4 | 314.66 | 85.0 |
| C/5 | 0.578 | 321.15 | 21.1 | 314.30 | 97.9 |
| C/2 | 1.44 | 290.37 | 35.3 | 286.08 | 98.5 |
| 1C | 2.89 | 225.35 | 67.2 | 218.40 | 96.9 |
| 2C | 5.78 | 190.52 | 85.7 | 187.43 | 98.4 |
| 3C | 8.66 | 119.45 | 83.0 | 111.67 | 97.7 |

| Anodo B-29-7 | | | | | |
|--------------------|---|--|--|---|---------------------------|
| Regime di corrente | Densità di corrente (mA cm^{-2}) | Capacità in scarica (mA h g^{-1}) | % capacità in scarica relativa alla fase potenziostatica | Capacità in carica (mA h g^{-1}) | Efficienza coulombica (%) |
| C/10 | 0.242 | 485.80 | 10.9 | 326.30 | 67.2 |
| C/5 | 0.484 | 331.78 | 16.1 | 321.81 | 97.0 |
| C/2 | 1.21 | 305.26 | 26.0 | 302.19 | 99.0 |
| 1C | 2.42 | 271.57 | 49.5 | 268.07 | 98.7 |
| 2C | 4.84 | 235.04 | 81.0 | 233.16 | 99.2 |
| 3C | 7.25 | 162.41 | 85.7 | 158.82 | 97.8 |

| Anodo C-17-3 | | | | | |
|--------------------|---|--|--|---|---------------------------|
| Regime di corrente | Densità di corrente (mA cm^{-2}) | Capacità in scarica (mA h g^{-1}) | % capacità in scarica relativa alla fase potenziostatica | Capacità in carica (mA h g^{-1}) | Efficienza coulombica (%) |
| C/10 | 0.151 | 343.39 | 4.0 | 326.71 | 95.1 |
| C/5 | 0.301 | 333.84 | 12.0 | 319.68 | 95.8 |
| C/2 | 0.753 | 317.02 | 16.8 | 309.46 | 97.6 |
| 2C | 3.01 | 268.37 | 52.5 | 254.87 | 95.0 |
| 3C | 4.52 | 232.77 | 74.2 | 231.93 | 99.6 |

3.3.3. TEST ELETTROCHIMICI A -10°C E 50°C

I test elettrochimici sulle semicelle anodiche sono stati condotti a differenti condizioni operative al fine di investigare le prestazioni dei nastri anodici sia alle basse temperature (-10°C) che a temperature medio-alte. La temperatura di esercizio delle batterie commerciali litio-ione non deve superare 50°C a causa sia della volatilità dei solventi organici dell'elettrolita che della dissociazione del sale LiPF_6 in LiF e PF_5 . Quest'ultima conduce alla precipitazione di LiF (con conseguente diminuzione della concentrazione e, pertanto, della conduzione ionica della specie attiva Li^+) e, in particolare, alla formazione di anioni fluoruro F^- che, in presenza di tracce di acqua, producono acido fluoridrico, HF , letale per la vita della batteria. Pertanto, sono stati eseguiti cicli di scarica/carica (a differenti regimi di corrente) sia a -10°C che a 50°C su celle anodiche $\text{Li/LiPF}_6\text{-EC-DEC/Anodo}$. Il nastro anodico C-17-3 (grafite HR/Super-P) è stato selezionato per queste investigazioni a causa della maggiore ritenzione di capacità ad elevati regimi di corrente della grafite HR (vedi Figura 20 e Tabella 13) unitamente ad una buona efficienza coulombica (vedi Tabella 12).

La Figura 21 riporta il profilo tensione-capacità specifica, relativo al 1° ciclo di scarica/carica ed il successivo semiciclo di scarica, per semicelle anodiche $\text{Li/LiPF}_6\text{-EC-DMC/Anodo C-17-3}$ investigate a -10°C , 20°C e 50°C , rispettivamente. Il regime di corrente è stato fissato pari a C/10 (circa 0.3 mA cm^{-2}). I plateau ($1 \text{ V} - 0.2 \text{ V}$) relativi alla crescita del film passivo sulla grafite risultano più accentuati con l'aumento della temperatura (vedi confronto profili tensione/capacità ottenuti a 20°C e 50°C), dovuti alla più veloce cinetica

di decomposizione elettrochimica dell'elettrolita che conduce ad una più rapida formazione dello strato passivante, mentre sono scarsamente evidenziati alle basse temperature (-10°C). Analogamente, i plateau relativi al processo di intercalazione degli ioni litio ($0.2\text{ V} - 0.01\text{ V}$) sono maggiormente evidenziati con l'incremento della temperatura da 20°C a 50°C mentre non sembrano essere presenti a -10°C a causa di cinetiche più lente (relative sia alla diffusione dello ione litio all'interno della grafite e dell'elettrolita che al trasferimento di carica all'interfase elettrolita/grafite). A -10°C oltre il 60% della capacità erogata durante il primo semiciclo di scarica proviene dalla fase potenziostatica (scarica a tensione costante) ed, in pratica, costituisce la maggior parte della capacità successivamente ciclata in maniera reversibile dall'anodo di grafite. Di converso, la capacità erogata durante la scarica iniziale (eseguita a -10°C) nella fase a corrente costante (galvanostatica) è relativa alla crescita del film passivo ed è, pertanto, irreversibile.

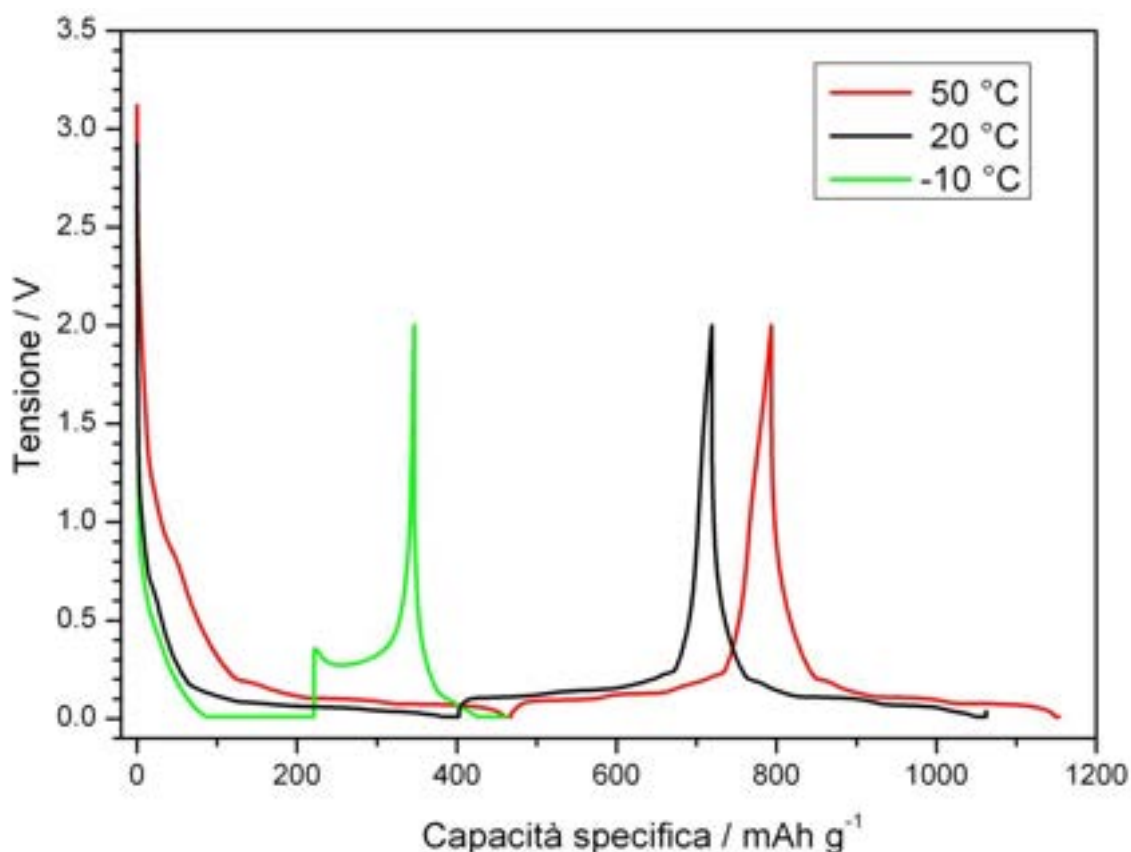


Figura 21. Profilo tensione-capacità specifica, relativo al 1° ciclo di scarica/carica ed il successivo semiciclo di scarica, per semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DMC/Anodo C-17-3 a differenti temperature di esercizio (-10°C , 20°C , 50°C). $j = 0.3\text{ mA cm}^{-2}$ (C/10).

I profili tensione/capacità relativi al 1° semiciclo di carica (Figura 21) mostrano un incremento della caduta ohmica (IR) con la diminuzione della temperatura operativa, dovuto alla diminuzione della conduzione ionica e, pertanto, ad un aumento della resistenza dell'elettrolita separatore. I plateau relativi al processo di deintercalazione (semiciclo di carica) degli ioni litio nella grafite, ben delineati a 20°C e 50°C , non sembrano ben definiti a -10°C ove, diversamente, si osserva un iniziale decremento della tensione di cella seguito da un progressivo (e definitivo) incremento. Ciò è imputabile alla formazione di elevati gradienti di concentrazione (particolarmente a bassa temperatura) degli ioni litio all'interno dell'elettrolita separatore durante la precedente fase di scarica (accumulo di ioni Li^+ all'interfase litio/elettrolita e corrispondente impoverimento all'interfase elettrolita/grafite). Nella successiva fase di carica (inversione del senso della corrente) i processi elettrochimici degli ioni litio (riduzione a Li^0 sull'elettrodo di litio metallico e deintercalazione dall'elettrodo di grafite) sono "promossi" dal gradiente di concentrazione

creatosi in precedenza (fenomeno di rilassamento), comportando una diminuzione della resistenza nell'elettrolita e, pertanto, un decremento della tensione di cella durante la fase iniziale della carica.

Il confronto tra i profili relativi alla scarica successiva al ciclo iniziale (Figura 21) mostra che la frazione di capacità accumulata durante la fase potenziostatica è molto modesta a 20°C e, soprattutto, a 50°C mentre a -10°C costituisce oltre 1/3 della capacità totale erogata. Ciò è meglio evidenziato nella Tabella 14. L'assenza dei plateau tra 1 V - 0.2 V nell'intero intervallo di temperatura investigato suggerisce la corretta formazione dello strato di passivazione durante la scarica iniziale, comportando un incremento dell'efficienza coulombica sino al 99% già al 2° ciclo di scarica/carica.

I valori di capacità specifica ed efficienza coulombica, esibiti dal nastro anodico C-17-3 durante il primo ciclo di scarica/carica eseguito a differenti temperature (-10°C, 20°C, 50°C) su analoghe semicelle Li/LiPF₆-EC-DEC/Anodo C-17-3, sono illustrati in Tabella 14. Il regime di corrente è stato fissato pari a C/10. Si osserva, come aspettato, un decremento in capacità con la diminuzione della temperatura, anche se in maniera differente. Difatti, il decremento in temperatura da 50°C (325.69 mA h g⁻¹ in carica) a 20°C (316.01 mA h g⁻¹) comporta una diminuzione piuttosto modesta (< 3%) di capacità mentre una riduzione superiore al 60% (rispetto al valore esibito a 50°C) è rilevata a -10°C (125.06 mA h g⁻¹). Ciò è ascrivibile al più marcato incremento, registrato alle basse temperature, della resistenza sia dell'elettrolita che all'interfase elettrolita/elettrodo rispetto la temperatura ambiente. L'efficienza coulombica registrata a 50°C non subisce sostanziali decrementi rispetto il valore registrato a 20°C, suggerendo soltanto una modesta degradazione iniziale della semicella (in particolare dell'elettrolita) alle medie temperature. Di converso, si osserva, alla temperatura di -10°C, una riduzione dell'efficienza relativa al primo ciclo di scarica/carica sino al 56%, molto probabilmente imputabile alla più lenta cinetica di diffusione degli ioni litio entro la grafite rispetto quella dei processi di decomposizione dell'elettrolita. Pertanto, la bassa temperatura limita in misura maggiore il processo di intercalazione dello ione litio piuttosto che la crescita del film di passivazione sulla grafite.

Tabella 14. Valori di capacità specifica ed efficienza coulombica esibiti dal nastro anodico C-17-3 durante il primo ciclo di scarica/carica eseguito a differenti temperature (-10°C, 20°C, 50°C). $j = 0.3 \text{ mA cm}^{-2} (C/10)$.

| T (°C) | Capacità in scarica (mA h g ⁻¹) | % capacità in scarica relativa alla fase potenziostatica | Capacità in carica (mA h g ⁻¹) | Efficienza coulombica % |
|--------|---|--|--|-------------------------|
| 50 | 467.69 | 1.4 | 325.69 | 69.64 |
| 20 | 402.99 | 5.1 | 316.01 | 78.41 |
| - 10 | 221.34 | 60.8 | 125.06 | 56.50 |

I risultati relativi a cicli di scarica/carica, eseguiti a differenti regimi di corrente (C/10 – 3C) e temperature (-10°C/50°C) su semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DEC/C-17-3, sono riportati nelle Figure 22 (profili tensione-capacità specifica) e 23 (dipendenza della capacità specifica, relativa alla fase di carica, in funzione della densità di corrente). Parimenti a quanto osservato nella Figura 21, i plateau relativi al processo di intercalazione (scarica) /deintercalazione (carica) degli ioni Li⁺ nella grafite sono ben evidenziati a temperature ≥ 20°C (pannelli B e C della Figura 22) anche ad elevati regimi di corrente mentre a -10°C (pannello A della Figura 22) risultano poco pronunciati anche a basse densità di corrente (C/10). La bassa temperatura comporta, difatti, un decremento della conduzione ionica nell'elettrolita ed, in particolare, un incremento della resistenza del trasferimento di carica all'interfase elettrolita/elettrodo (specialmente grafite) e della resistenza diffusiva di Li⁺ entro il materiale attivo, soprattutto ad elevati regimi di corrente. Ciò è confermato sia dal marcato incremento della caduta ohmica (specie a correnti elevate) che dai dati illustrati nella Figura 23 che non mostrano alcuna differenza sostanziale tra i valori di capacità specifica accumulata in carica a 20°C e 50°C, anche ad elevate densità di corrente. Circa 250 mA h g⁻¹ (superiore al 75% della capacità accumulata a C/10) viene stoccata a 3C (ovvero ad una corrente 30 volte superiore) sia a

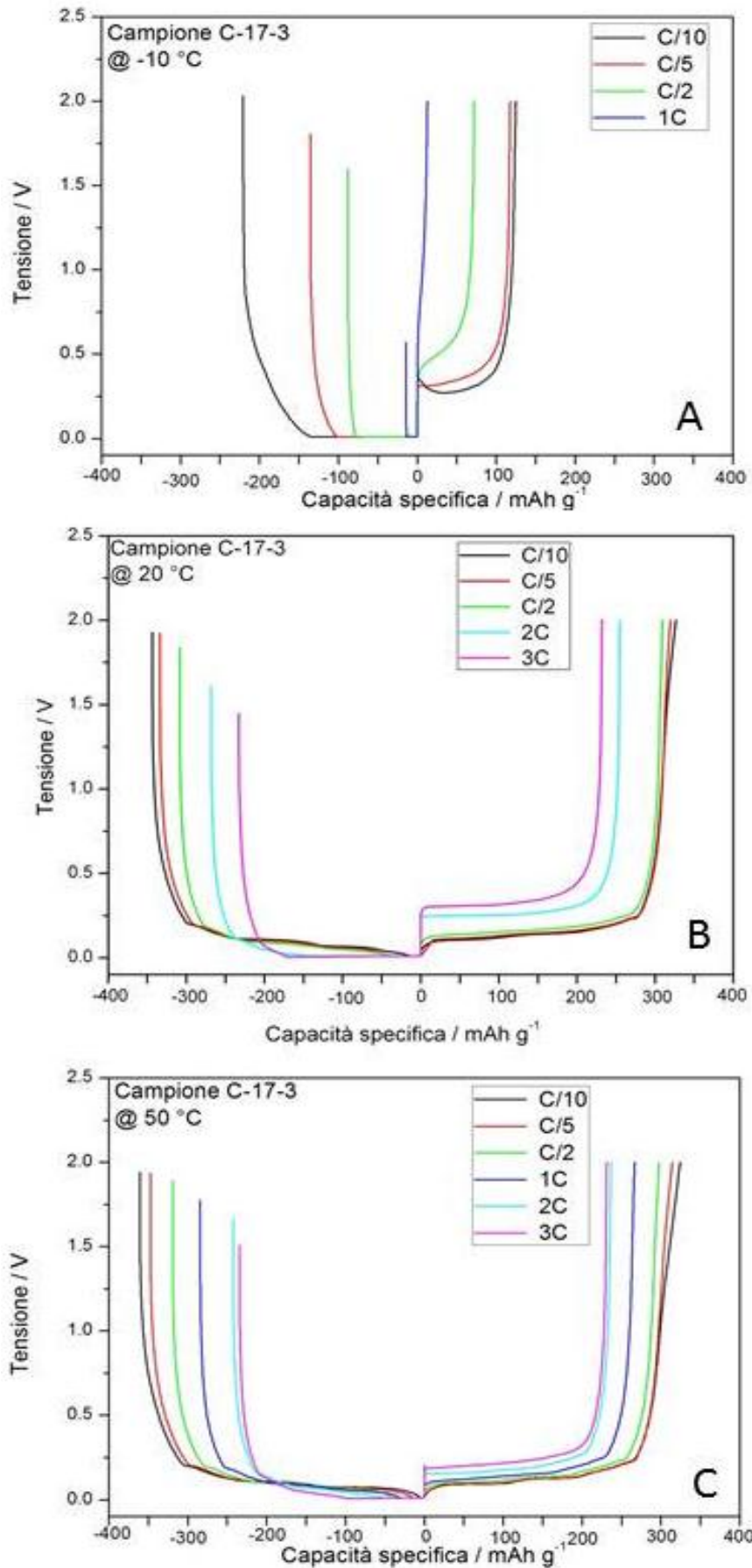


Figura 22. Profilo tensione-capacità specifica relativo a cicli di scarica/carica, eseguiti a differenti regimi di corrente (vedi legenda), per semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DEC/Anodo C-17-3 a -10°C (pannello A), 20°C (pannello B), 50°C (pannello C).

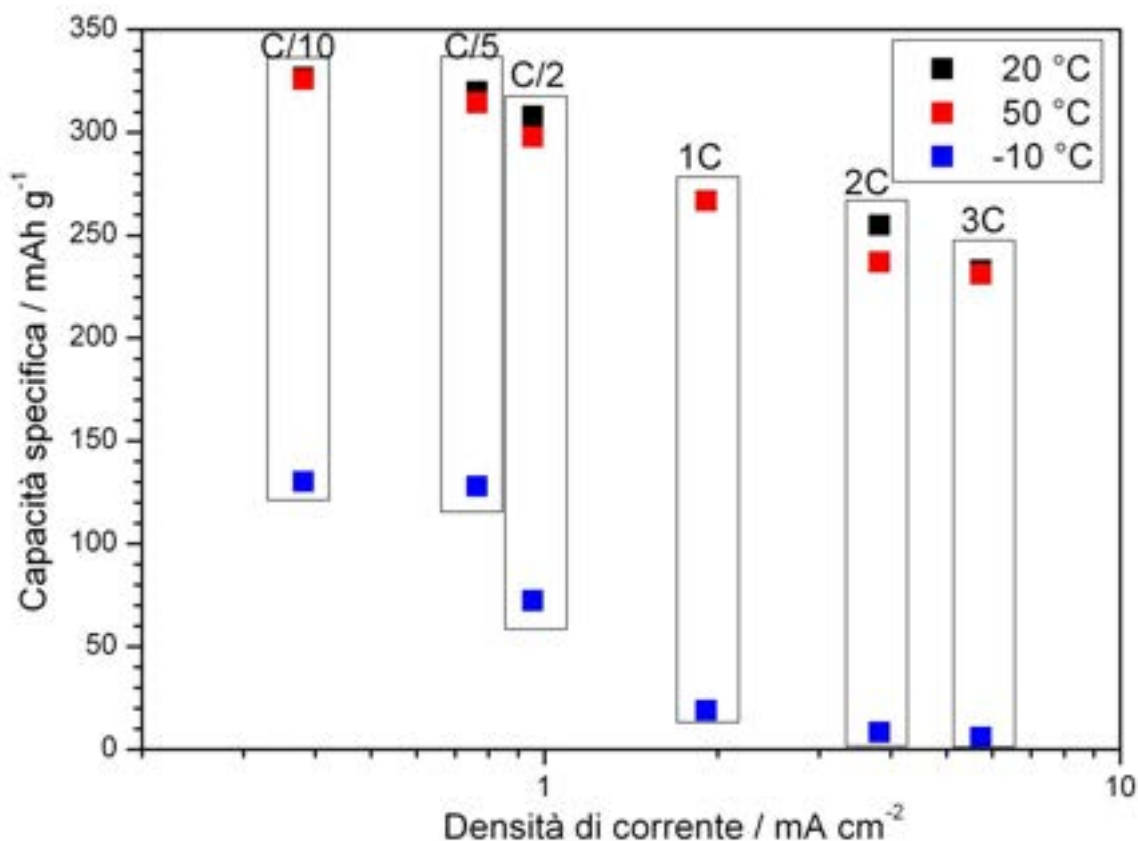


Figura 23. Dipendenza della capacità specifica, relativa alla fase di carica, in funzione della densità di corrente per semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DEC/Anodo C-17-3 investigate a -10°C, 20°C, 50°C (vedi legenda). I regimi di corrente sono riportati per scopo di confronto.

20°C che 50°C. A -10°C si ottiene una buona capacità (> 120 mA h g⁻¹ ovvero di poco superiore ad 1/3 del valore ottenuto a 20°C e 50°C) solo a regimi di corrente medio-bassi (C/5 – C/10) mentre a densità di corrente superiori (> 1C) la capacità decresce nettamente sino a poche decine di mA h g⁻¹.

La Figura 24 riporta la frazione di capacità, erogata in scarica durante la fase potenziostatica a differenti temperature, in funzione del regime di corrente per semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DEC/Anodo C-17-3. L'incremento della corrente comporta un aumento della percentuale di capacità fornita durante la scarica a tensione costante, in particolare alle basse temperature. A 20°C il contributo potenziostatico è inferiore al 20% ad un regime di corrente pari a C/2 ed incrementa al 50% e 75% a 2C e 3C, rispettivamente. A 50° la capacità a tensione costante rappresenta meno del 20% del totale sino a 2C ed incrementa al 40% a 3C. Di converso, lo step potenziostatico contribuisce per il 60% anche a regimi di corrente medio-bassi (C/10) mentre a 1C supera il 95%.

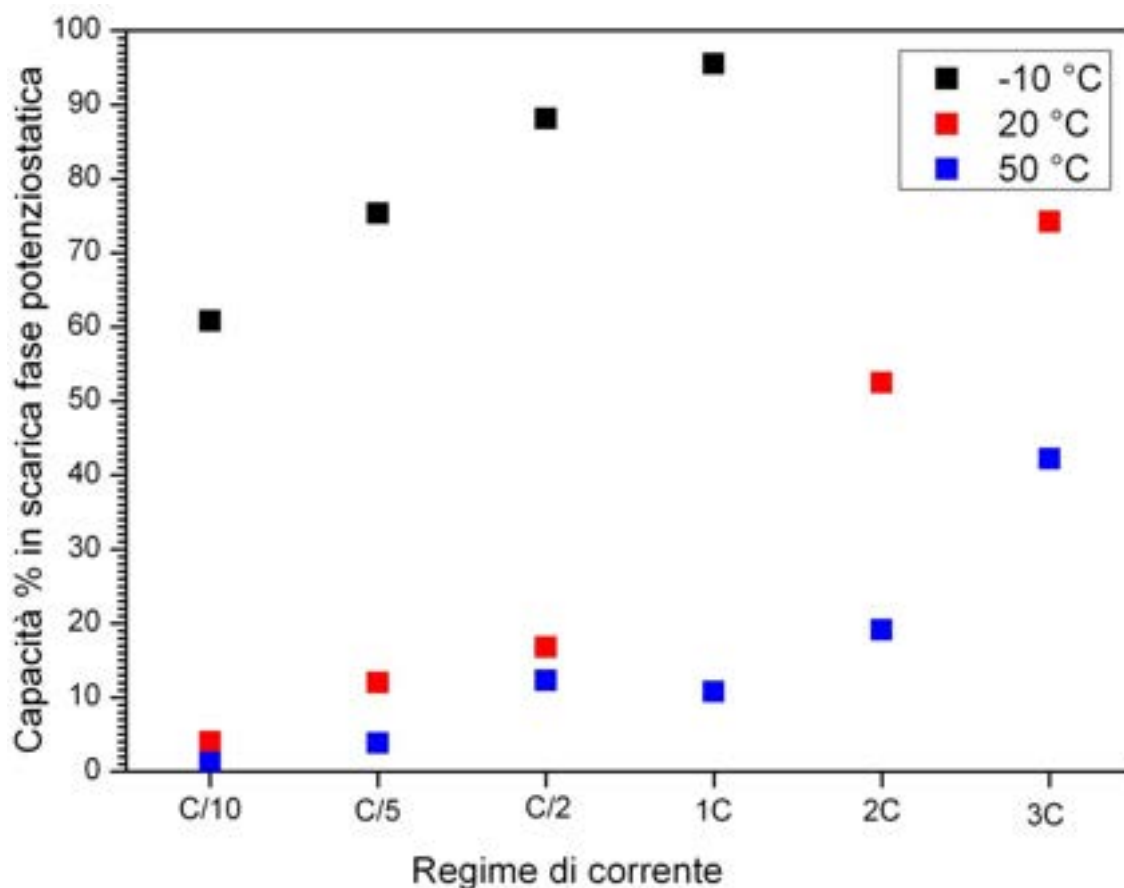


Figura 24. Percentuale di capacità, erogata in scarica durante la fase potenziostatica a differenti temperature (vedi legenda), in funzione del regime di corrente per semicelle anodiche Li/LiPF₆-EC-DEC/Anodo C-17-3.

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-ioniche destinate ad applicazioni alla rete elettrica. Tali attività hanno riguardato l'Obiettivo B ovvero la selezione di materiali attivi anodici (Task B.1), la preparazione e l'ottimizzazione di nastri anodici preparati con i materiali selezionati (Task B.2) e la caratterizzazione elettrochimica dei nastri anodici più promettenti (Task B.3).

Le attività hanno previsto la selezione materiali attivi commerciali sulla base di caratteristiche quali prestazioni, basso costo ed elevata disponibilità. Sono stati selezionati e caratterizzati (XRD, SEM, TGA) seguenti materiali: grafite "high capacity, HC" (LinYi Gelon), grafite "high rate, HR" (LinYi Gelon).

I materiali attivi selezionati sono stati impiegati nella preparazione di nastri anodici, aventi differente contenuto di carbone, al fine di ottimizzare il rapporto materiale attivo/carbone. Sono stati investigati due tipi di carbone (Super-P e KJB) aventi differente granulometria e, pertanto, sono stati preparati quattro set di nastri anodici. I campioni sono stati caratterizzati in termini di conducibilità elettronica mediante il metodo delle "4-punte". Il rapporto ottimale in peso grafite/carbone è stato definito in 17:1 (Super-P) e 29:1 (KJB), rispettivamente. Successivamente, le miscele ottimali grafite/carbone sono state impiegate nella preparazione di nastri anodici (mediante "solvent casting"), aventi contenuto variabile di legante polimerico (PVdF-HFP), che sono stati caratterizzati in termini di proprietà meccaniche, densità e porosità. Pertanto, il contenuto di legante è stato fissato pari a 3% e 7% per i nastri anodici contenenti, rispettivamente, grafite/Super-P 17:1 e grafite/KJB 29:1. La procedura di miscelazione dei componenti è

stata ottimizzata ed è stato messo a punto un protocollo per la preparazione in scala da laboratorio (4 x 20 cm) di nastri anodici (supportati su rame) per batterie litio-ione.

I nastri anodici selezionati in Task B.2 sono stati caratterizzati mediante test elettrochimici consistenti in cicli di scarica/carica a differenti regimi di corrente e temperature. I risultati ottenuti hanno mostrato che l'intera capacità teorica (330 mA h g^{-1}) è rilasciata a C/10 (0.3 mA cm^{-2}). Gli anodi contenenti grafite HR (minore granulometria) esibiscono, rispetto alla grafite HC, una maggiore ritenzione di capacità ad elevati regimi di corrente. Oltre 75% (250 mA h g^{-1}) della capacità nominale è accumulato a 3C (circa 9 mA cm^{-2}) mentre a basse temperature (-10°C) valori accettabili di capacità (120 mA h g^{-1}) sono esibiti a regimi medio-bassi. I nastri anodici contenenti il carbone KJB presentano, rispetto quelli con Super-P, valori di capacità superiori ad elevati regimi di corrente ma, di converso, mostrano una minore efficienza coulombica durante il primo semiciclo di scarica.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] D. Aurbach, A. Zaban, *J. Electroanalytical Chemistry* 348 (1993)155.
- [2] D. Aurbach, A. Zaban, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 51.
- [3] K. Kanamura, T. Ogakawa, Z. Takehara, *J. Power Sources* 57 (1995) 119.
- [4] K. Kanamura, H. Takezawa, S. Shiraishi, Z. Takehara, *J. Electrochemical. Society* 144 (1997)1900.
- [5] G.B. Appetecchi, M. Carewska, F. Alessandrini, P.P. Prosini, and S. Passerini, *J. Electrochemical Society* 147(2) (2000) 451.
- [6] G.W. Lee, J.H. Rhu, W. Han, K.H. Ahn, S.M. Oh, *J. Power Sources* 195 (2010) 6049.
- [7] M. Wachtler, M.R. Wagner, M. Schmied, M. Winter, J.O. Besenhard, *J. Electroanalytical Chemistry* 510 (2001) 12.
- [8] M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati, *Separation and Purification Techniques* 75 (2010) 229.
- [9] T. Marks, S. Trussler, A.J. Smith and J.R. Dahn, *J. Electrochemical Society* 158(1), (2011) A-51.
- [10] B. Scrosati, W.A. van Schalkwijk, *Advances in lithium-Ion Batteries* (2002) 251.