



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 Le celle complete

Gian Battista Appetecchi

Report RdS/2011/301

RICERCA E SVILUPPO DI ANODI E CATODI PER BATTERIE LITIO-IONE: LE CELLE COMPLETE

Gian Battista 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.....	4
2. PROGRAMMA ATTIVITÀ DI RICERCA SU MATERIALI PER CELLE AL LITIO PER RETI ELETTRICHE.....	5
2.1. OBIETTIVO C.....	5
3. ATTIVITÀ RELATIVE ALL'OBIETTIVO C.....	6
3.1. TASK C.1	6
3.1.1. Definizione design di cella.....	6
3.1.2. Assemblaggio delle celle	7
3.2. TASK C.2	9
3.2.1. Caratterizzazione elettrochimica di celle litio-ione in scala di laboratorio	9
3.2.2. Protocollo A (regime corrente costante)	10
3.2.3. Protocollo B (regime corrente crescente in carica)	11
3.2.4. Protocollo C (regime corrente crescente in scarica).....	13
3.2.5. Presentazione dei risultati	14
3.2.5.1. Protocollo A (regime di corrente costante).....	14
3.2.5.2. Protocollo B (regime di corrente crescente in carica)	14
3.2.5.3. Protocollo C (regime di corrente crescente in scarica).....	15
3.3. TASK C.3	15
4. CONCLUSIONI	15

INDICE DELLE FIGURE E DELLE TABELLE

Figura 1. Tipologia di cella a "T" realizzata in PoliPropilene. Pannello A: vista frontale della cella esplosa. Pannello B: cella assemblata vista dall'alto.....	6
Figura 2. Tipologia di cella a "T" realizzata in Teflon.....	7
Figura 3. Pannello A: camera secca. Pannello B: scatola a guanti	8
Figura 4. Profili tensione/tempo e corrente/tempo relativi ad un ciclo di carica/scarica eseguito su una cella litio-ione in scala di laboratorio.....	9
Figura 5. Profilo corrente/tempo relativo al protocollo A.....	10
Figura 6. Profilo corrente/tempo relativo al protocollo B.....	12
Figura 7. Profilo corrente/tempo relativo al protocollo C.....	14
Tabella 1. Schema delle semicelle (catodiche e anodiche) e delle celle complete assemblate.....	7
Tabella 2. Caratteristiche dei componenti delle semicelle e delle celle complete.....	8
Tabella 3. Schema del protocollo A.....	11
Tabella 4. Schema del protocollo B.....	12
Tabella 5. Schema del protocollo C.....	13

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 autotrattazione. 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 C, previste sia per ENEA che per le Università di Bologna, Camerino e Roma. Nel capitolo 3 del presente rapporto sono descritte le attività svolte in ENEA nell'ambito dell'obiettivo C. Le attività svolte dai partner sono riportate nei rapporti "RT AdP - Uni Bologna (II anno) Ob A-C 110906" (Università Bologna), "RT AdP - Uni Camerino (II anno) Ob B-C 110916" e "RT AdP - Uni Roma (II anno) Ob A-C 110919" (Università Roma), rispettivamente.

2.1. Obiettivo C

Obiettivo C - Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio.

Obiettivi

Task C.1 - Progettazione del design di cella in scala di laboratorio per verificare le prestazioni in condizioni operative prossime a quelle dell'uso finale.

Task C.2 – Sviluppo di procedure di prova riprodotte le condizioni operative tipiche delle applicazioni considerate.

Task C.3 - Integrazione dei materiali catodici e anodici selezionati e sviluppati in una cella completa ad elettrolita liquido.

Partecipanti: Agenzia per le Nuove tecnologie, l'Ambiente e lo Sviluppo Economico Sostenibile (ENEA), Università di Bologna (UniBo), Università di Camerino (UniCa), Università di Roma (UniRo)

Descrizione delle attività

Task C.1 – Progettazione del design di cella

ENEA in collaborazione con UniBo, UniCa e UniRo dovrà sviluppare un opportuno design di cella (in scala di laboratorio) al fine di verificarne le prestazioni in condizioni operative prossime a quelle dell'uso finale.

Task C.2 – Sviluppo delle procedure di prova

ENEA in collaborazione con UniBo, UniCa e UniRo dovrà sviluppare una procedura di test elettrochimici per celle complete litio-ione al fine di riprodurre le condizioni operative tipiche delle reti elettriche.

Task C.3 – Realizzazione di celle complete litio-ione e test elettrochimici

I nastri catodici e anodici, sviluppati negli Obiettivi A e B, saranno integrati in celle complete litio-ione ad elettrolita liquido. Le celle, realizzate all'interno di ambienti ad umidità controllata secondo il design sviluppato in Task C.1, saranno caratterizzate secondo le procedure di prova delineate in Task C.2.

3. ATTIVITÀ RELATIVE ALL'OBIETTIVO C

3.1. Task C.1

3.1.1. DEFINIZIONE DESIGN DI CELLA

Le attività eseguite all'interno della Task C.1 hanno riguardato lo sviluppo di un opportuno design sia per semicelle catodiche e/o anodiche (vedi rapporti "RT AdP - ENEA (II anno) Ob A 30 09 2011" e "RT AdP - ENEA (II anno) Ob B 30 09 2011") che per celle complete lito-ione in scala di laboratorio (realizzate mediante i nastri catodici ed anodici sviluppati e selezionati nel corso delle attività inerenti agli Obiettivi A e B) per applicazioni alla rete elettrica.

La definizione del design di cella ottimale (per scala di laboratorio) è stata realizzata tenendo conto dei seguenti parametri:

- i) possibilità di realizzare celle in scala di laboratorio aventi dimensioni molto contenute (area attiva pari a 1-2 cm²) al fine di utilizzare quantità molto modeste di materiale (catodo, anodo, elettrolita);
- ii) contenitore di cella realizzato in materiale inerte (PoliPropilene, Teflon);
- iii) possibilità di introdurre collettori di corrente;
- iv) possibilità di alloggiare un elettrodo di riferimento;
- v) facilità assemblaggio dei componenti;
- vii) elevata tenuta (evitare fuoriuscita liquido e/o ingresso atmosfera esterna);
- viii) ingombro non elevato
- ix) riproducibilità misure

Sulla base dei suddetti parametri è stata prescelta, per il contenitore di cella, una tipologia denominata «T» generalmente impiegata per elettroliti liquidi (Figura 1). Tale tipologia utilizza un raccordo di tipo idraulico (in polipropilene o Teflon) di tipo "T" a tenuta (dotato di pistoncini in acciaio in qualità di portacorrente) in grado di ospitare la cella elettrochimica vera e propria, costituita dalla sequenza anodo/separatore/catodo e successivamente riempita con elettrolita liquido. La Figura 1 mostra una tipica cella a "T" realizzata in polipropilene (PP), un materiale inerte rispetto ai componenti elettrodici ed elettrolitici. La cella vera e propria è costituita da un cilindro avente diametro e spessore pari, rispettivamente, a 10 mm e poche centinaia di micrometri. Il contenitore a "T" presenta un ingombro ridotto e facilità di assemblaggio mentre la tenuta è assicurata da apposite guarnizioni e ghiere. Vi è inoltre la possibilità di alloggiare un terzo elettrodo (generalmente utilizzato come riferimento). Questa tipologia di cella, disponibile in commercio in qualità di raccordo idraulico a costi piuttosto contenuti, è stata adattata

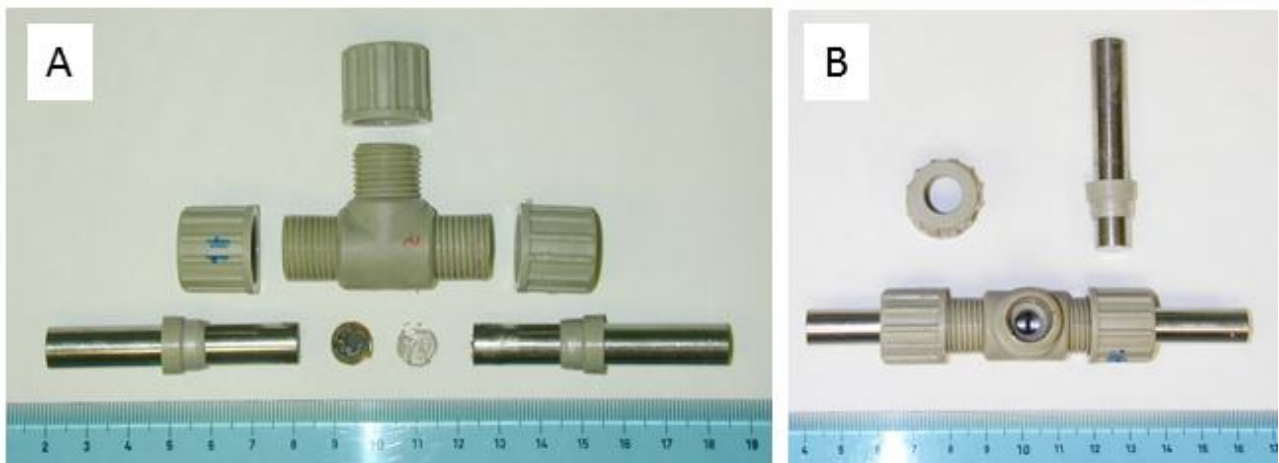


Figura 1. Tipologia di cella a "T" realizzata in PoliPropilene. Pannello A: visione frontale della cella esplosa. Pannello B: cella assemblata vista dall'alto.

alle esigenze previste dalle attività di ricerca. Pertanto, il diametro della sezione dei condotti è stato incrementato sino a 10 mm mediante opportuno alesaggio dei contenitori a "T". I collettori di corrente, cilindri in acciaio inox (aventi diametro ed altezza pari, rispettivamente, a 10 mm e 6 cm) dotati di superficie laterale speculare, sono stati realizzati in ENEA.

Il design del contenitore è stato successivamente ottimizzato al fine di incrementare la tenuta e facilitare l'assemblaggio delle celle. I contenitori sono stati realizzati in Teflon che ha conferito migliore tenuta (dovuta alla più elevata plasticità delle guarnizioni e, pertanto, le celle possono essere investigate in ambiente esterno, vedi 3.1.2) unitamente ad una superiore inerzia chimica. Ciò ha comportato un incremento in termini di prestazioni rispetto alle celle in PP, anche se il costo risulta più elevato. Inoltre, sono state migliorate le connessioni con la strumentazione elettrochimica. La Figura 2 illustra una cella in Teflon assemblata e collegata ad uno strumento di misura.



Figura 2. Tipologia di cella a "T" realizzata in Teflon.

3.1.2. ASSEMBLAGGIO DELLE CELLE

Il design di cella sviluppato in 3.1.1 è stato adottato per la realizzazione di semicelle catodiche e anodiche (al fine di valutare le prestazioni dei nastri catodici ed anodici selezionati, rispettivamente, nel corso delle attività previste negli Obiettivi A e B) e di celle complete litio-ione che possono essere schematizzate secondo le sequenze riportate nella Tabella 1.

Tabella 1. Schema delle semicelle (catodiche e anodiche) e delle celle complete assemblate.

Componente	Semicella catodica	Semicella anodica	Cella completa
Elettrodo 1	Litio metallico	Litio metallico	Campione nastro catodico
Elettrolita	LiPF ₆ -EC-DEC	LiPF ₆ -EC-DEC	LiPF ₆ -EC-DEC
Elettrodo 2	Campione nastro catodico	Campione nastro anodico	Campione nastro anodico

Le semicelle catodiche (anodiche) sono costituite dal campione di nastro catodico (o anodico) selezionato (elettrodo di lavoro), elettrolita liquido ed un anodo di litio metallico mentre le celle complete sono formate da un campione di nastro catodico, elettrolita liquido ed un campione di nastro anodico. Le caratteristiche dei componenti delle semicelle e celle complete sono riportate nella Tabella 2.

Gli elettrodi di lavoro, i controelettrodi di litio metallico ed i separatori sono dischi circolari aventi diametro pari a 10 mm tagliati (mediante apposita macchina fustellatrice in acciaio che ha provveduto ad un taglio molto netto) dai nastri catodici ed anodici selezionati, da un foglio di litio metallico ed una

membrana in fibra di vetro, rispettivamente. Gli elettrodi di lavoro sono supportati su un analogo disco in alluminio (catodi) o rame (anodi) avente la funzione sia di substrato che collettore di corrente.

L'elettrolita è costituito da una soluzione 1M di esafluorofosfato di litio (LiPF_6) in etilene carbonato (EC) : dietilcarbonato (DEC) (1:1 in peso), LiPF_6 :EC:DEC. L'elettrolita liquido è supportato su un disco (10 mm) costituito da fibra di vetro avente spessore iniziale attorno 0.4 mm che, in cella, si riduce sino a 20-30 μm .

I componenti delle celle (elettrodi di lavoro + separatore) sono stati preventivamente essiccati sotto vuoto (100°C per almeno 12 ore) mentre la soluzione elettrolitica viene utilizzata come ricevuta.

Tabella 2. Caratteristiche dei componenti delle semicelle e delle celle complete.

Elettrolita liquido	Soluzione 1 M LiPF_6 :EC:DEC (1:1 in peso), Merck (Battery Grade, $\text{H}_2\text{O} < 30$ ppm)
Separatore	Fibra di vetro (GFD A, GDF FF), disco diametro 10 mm (0.785 cm^2)
Controelettrodo	Litio metallico (Cyprus Foote), disco diametro 10 mm (0.785 cm^2) e spessore 50 μm
Catodo	Disco nastro catodico, diametro 10 mm (0.785 cm^2) e spessore 100-200 μm , supportato su alluminio
Anodo	Disco nastro anodico, diametro 10 mm (0.785 cm^2) e spessore 100-200 μm , supportato su rame

Le semicelle e le celle complete sono state assemblate secondo la seguente procedura:

- introduzione di un portacorrente cilindrico nel contenitore e relativo fissaggio (a tenuta) mediante guarnizione e ghiera;
- alloggiamento (sul collettore) della sequenza elettrodo 1 / separatore / elettrodo 2 entro il contenitore;
- introduzione del secondo portacorrente nel contenitore e relativo fissaggio;
- riempimento della cella con l'elettrolita liquido (un leggero vuoto per alcuni secondi può promuovere il riempimento degli elettrodi e del separatore);
- sigillatura della cella.

Le fasi (a), (b) e (c) sono state eseguite all'interno di un ambiente ad umidità controllata (< 20 ppm) denominato camera secca (Figura 3, pannello A) mentre le fasi (d) e (e) sono state condotte (in assenza di ossigeno) all'interno di una scatola a guanti (Figura 3, pannello B) ad atmosfera controllata di argon (< 1 ppm sia H_2O sia O_2) al fine di evitare contaminazione dell'elettrolita con O_2 (che reagisce con l'anione PF_6^- portando alla formazione di PF_5 e HF).



Figura 3. Pannello A: camera secca. Pannello B: scatola a guanti.

3.2. Task C.2

Oggetto delle attività condotte all'interno della Task C.2 è stato la definizione di un opportuno protocollo riguardante procedure di test elettrochimici, da applicare alle celle complete litio-ione realizzate secondo il design sviluppato in Task C.1, al fine di riprodurre le condizioni operative tipiche delle reti elettriche. Le prestazioni delle semicelle catodiche ed anodiche sono state investigate secondo procedure descritte nei rapporti "RT AdP - Uni Bologna (II anno) Ob A-C 110906" (Università Bologna), "RT AdP - Uni Camerino (II anno) Ob B-C 110916" (Università Camerino), "RT AdP - Uni Roma (II anno) Ob A-C 110919" (Università Roma), RT AdP - ENEA (II anno) Ob A 30 09 2011" (ENEA), "RT AdP - ENEA (II anno) Ob B 30 09 2011" (ENEA).

3.2.1. CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI CELLE LITIO-IONE IN SCALA DI LABORATORIO

L'obiettivo della presente caratterizzazione è l'analisi e il confronto delle prestazioni delle celle complete litio-ione in termini di capacità, energia, potenza, cicli di vita ed efficienza coulombica. I test elettrochimici sono stati eseguiti a differenti regimi di corrente, compresi tra $C/10$ e $3C$, ed in un intervallo di temperatura compreso tra 0°C e $+50^{\circ}\text{C}$, generalmente $0 (\pm 2)^{\circ}\text{C}$, $30 (\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $50 (\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

In Figura 4 è illustrato un tipico profilo tensione/tempo e corrente/tempo, relativo ad un ciclo di carica-scarica, eseguito su una cella litio-ione in scala di laboratorio ad una profondità di scarica prossima al 100%. Il profilo può essere così schematizzato:

- step 1: carica galvanostatica a corrente costante (I) da tensione circuito aperto (OCV) sino a $V_{\text{top-off}}$;
- step 2: carica potenziostatica a tensione costante ($V_{\text{top-off}}$) sino ad un valore corrente pari a $I/10$;
- step 3: scarica galvanostatica a corrente costante (I) da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$.

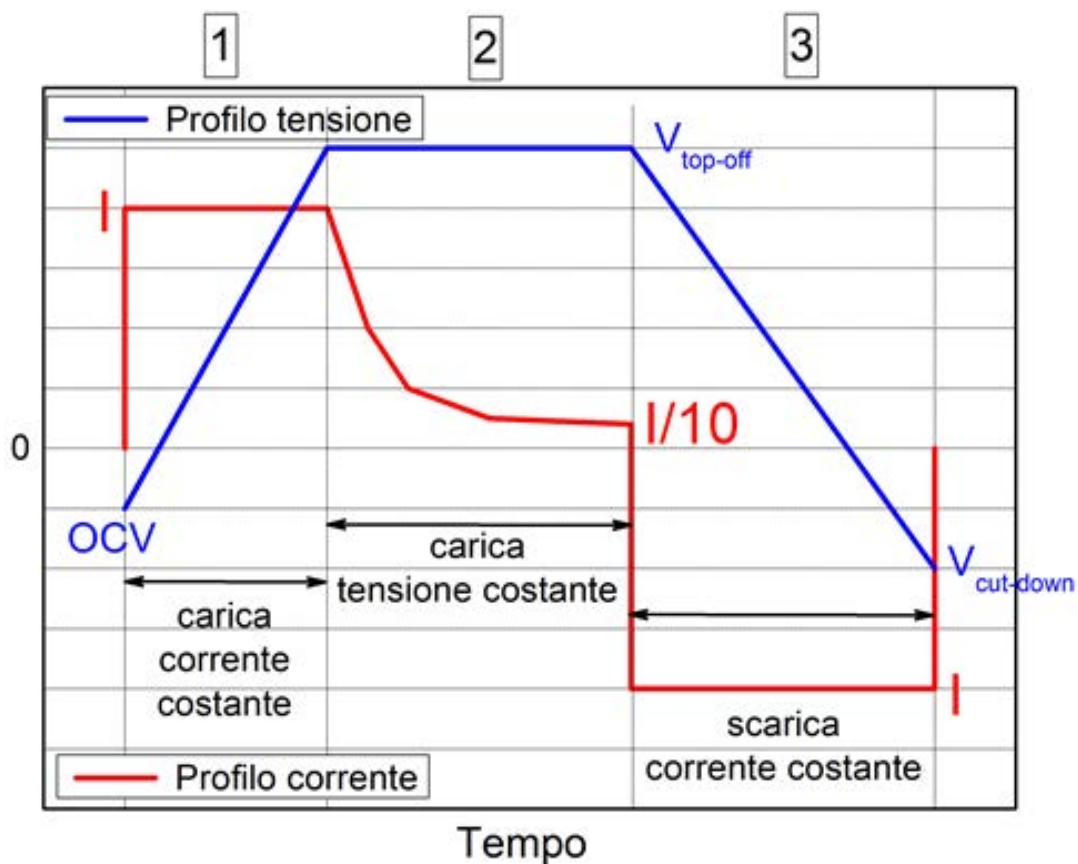


Figura 4. Profili tensione/tempo e corrente/tempo relativi ad un ciclo di carica/scarica eseguito su una cella litio-ione in scala di laboratorio.

I valori di tensione $V_{\text{top-off}}$ e $V_{\text{cut-down}}$ dipendono, ovviamente, dalla natura e dal tipo di materiale attivo (catodico e anodico) contenuto negli elettrodi della cella.

Osservazione: nel caso di utilizzo di anodi a base di grafite o materiali carboniosi ed al fine di garantire un bilanciamento ottimale con il catodo, si rende necessario conoscere a priori la capacità irreversibile dei suddetti anodi. Se quest'ultima risulta superiore al 10% sarà necessario eseguire ciclagioni preliminari di tali anodi verso elettrodi di litio metallico (al fine di ridurne notevolmente la capacità irreversibile).

Sono stati sviluppati tre differenti protocolli per la caratterizzazione elettrochimica delle celle litio-ione in scala di laboratorio:

Protocollo A: ciclagioni a regime di corrente costante (1C)

Protocollo B: ciclagioni a regime di corrente crescente in carica e costante in scarica

Protocollo C: ciclagioni a regime di corrente costante in carica e crescente in scarica

3.2.2. PROTOCOLLO A (REGIME CORRENTE COSTANTE)

Il protocollo A consiste in cicli galvanostatici/potenziostatici di carica/scarica eseguiti (sia in carica che in scarica) ad un regime di corrente costante pari a 1C. Di converso, il primo ciclo risulta eseguito ad un regime di corrente (sia in carica che in scarica) pari a C/10. Misure di impedenza sono state condotte durante il primo ciclo (cella fresca; dopo la carica a corrente costante; dopo la carica a tensione costante; dopo la scarica) al fine di valutare la formazione del film passivo sull'elettrodo di grafite e dopo un prefissato numero di cicli.

Nella Figura 5 è illustrato il profilo corrente/tempo relativo al primo ciclo di carica-scarica (C/10) ed un ciclo successivo, eseguito a 1C, del protocollo A. La sequenza delle misure di impedenza è indicata.

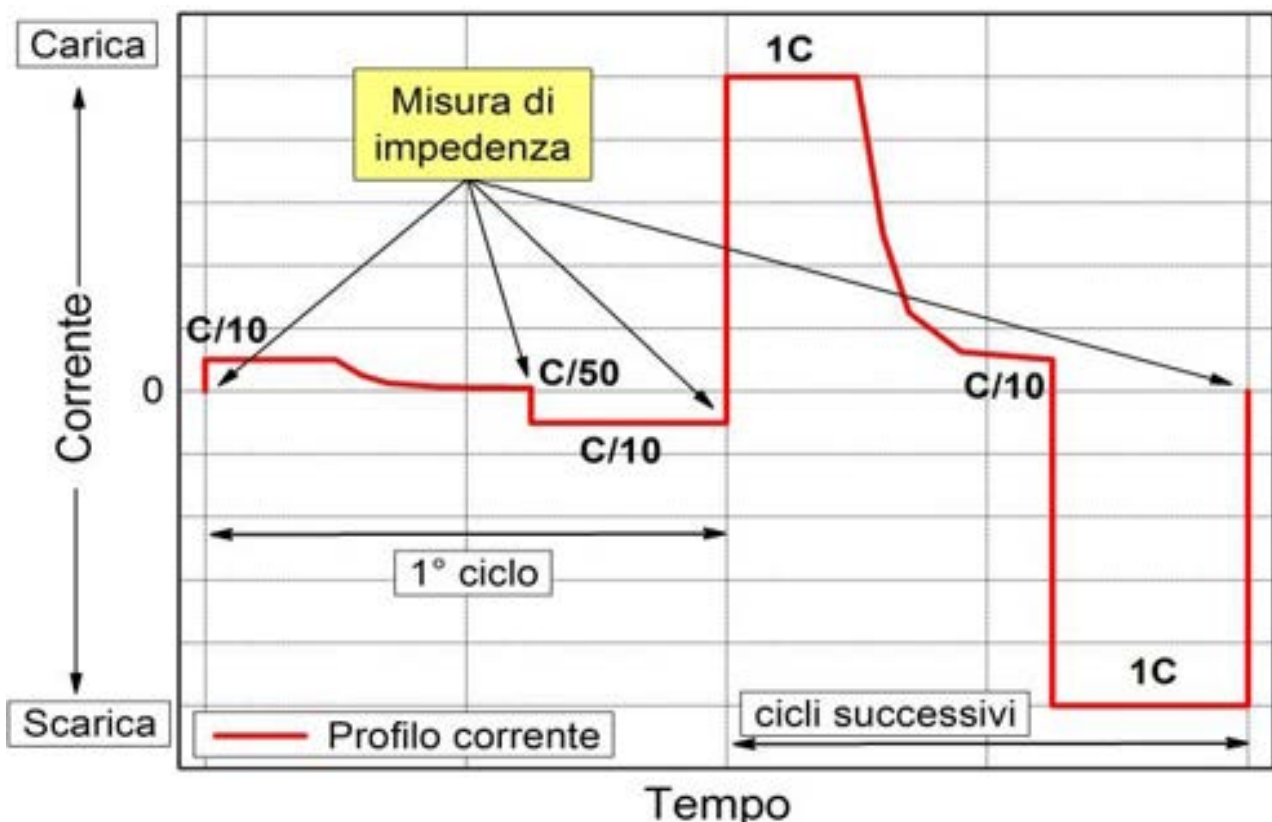


Figura 5. Profilo corrente/tempo relativo al protocollo A.

Il protocollo A, schematizzato nella Tabella 3, è costituito da una serie di step che debbono essere eseguiti in successione.

Tabella 3. Schema del protocollo A.

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

(*) Step 5 e 12 eseguiti solo per anodi a base di grafite o carbone (analogamente nei protocolli B e C)

3.2.3. PROTOCOLLO B (REGIME CORRENTE CRESCENTE IN CARICA)

Il protocollo B consiste in cicli galvanostatici/potenziostatici di carica/scarica eseguiti a regimi di corrente crescenti in carica ($C/5 - 3C$) e ad un regime di corrente costante ($C/5$) in scarica. Si otterranno, pertanto, famiglie formate da 5 cicli ciascuna ove la corrente in carica viene incrementata progressivamente ad ogni ciclo successivo da $C/5$ (1° ciclo) a $C/2$ (2°), $1C$ (3°), $2C$ (4°) e $3C$ (5°), rispettivamente. Tali famiglie vengono ripetute consecutivamente. Il primo ciclo risulta eseguito ad un regime di corrente pari a $C/10$. Scopo della suddetta procedura è valutare le prestazioni erogate della cella al variare delle condizioni di carica. Misure di impedenza sono state condotte durante il primo ciclo (vedi protocollo A in 3.2.2) al fine di valutare la formazione del film passivo sull'elettrodo di grafite e dopo un prefissato numero di famiglie di cicli. Nella Figura 6 è illustrato il profilo corrente/tempo relativo al primo ciclo di carica-scarica ($C/10$) ed una famiglia di cicli, eseguiti in carica a regimi di corrente crescenti e ad un regime di corrente costante in scarica, del protocollo B. La sequenza delle misure di impedenza è indicata. Il protocollo B, schematizzato nella Tabella 4, è costituito da una serie di step che debbono essere eseguiti in successione.

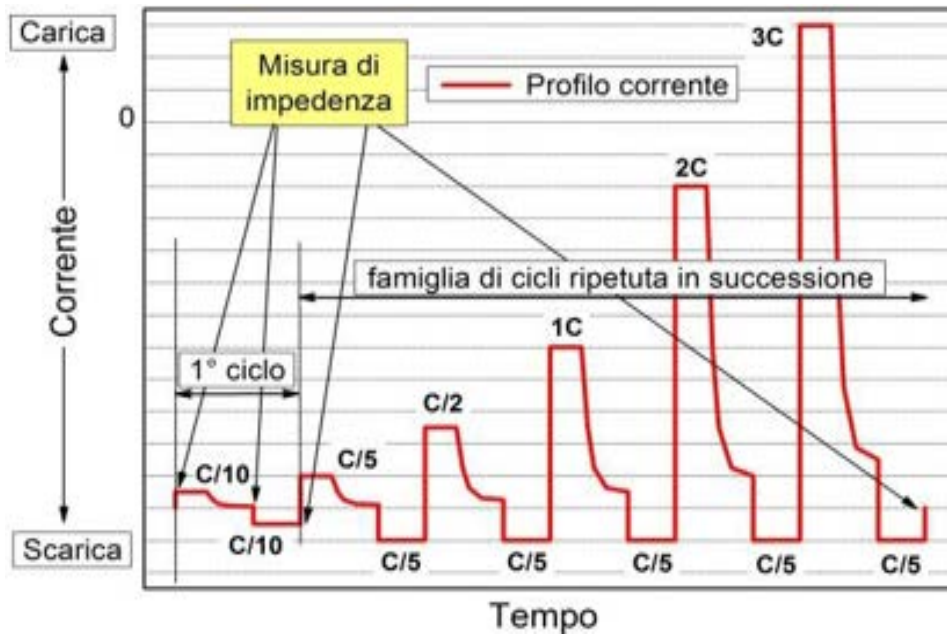


Figura 6. Profilo corrente/tempo relativo al protocollo B.

Tabella 4. Schema del protocollo B.

Stoccaggio cella a T °C ($T = 0^{\circ}\text{C}, 30^{\circ}\text{C}, 50^{\circ}\text{C}$) sino raggiungimento della temperatura T
2. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
3. Impedenza su cella "fresca" (10 kHz – 10 mHz)
4. Carica a corrente costante ($C/10$) da OCV sino a $V_{\text{top-off}}$
5. Carica a tensione costante ($V_{\text{top-off}}$) sino a decadimento corrente = $C/50$ (*)
6. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
7. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
8. Scarica a $C/10$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
9. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
10. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
11. Carica a corrente costante ($C/5$) da $V_{\text{cut-down}}$ sino a $V_{\text{top-off}}$
12. Carica a tensione costante ($V_{\text{top-off}}$) sino a corrente 1/10 dello step 11 (*)
13. Scarica a $C/5$ da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$
14. Ripetizione della sequenza [step 11 - step 12 - step 13] per 4 volte incrementando, ad ogni ciclo successivo, la corrente dello step 11 (carica corrente costante) a $C/2, 1C, 2C, 3C$. Si otterrà una famiglia formata da cinque cicli di carica/scarica (in totale 100 cicli completi di carica/scarica)
15. Condizione OCV ($I = 0$) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora + Impedenza (10 kHz – 10 mHz) dopo $1^{\text{a}}, 5^{\text{a}}, 10^{\text{a}}, 20^{\text{a}}$ famiglia di cicli.

3.2.4. PROTOCOLLO C (REGIME CORRENTE CRESCENTE IN SCARICA)

Il protocollo C consiste in cicli galvanostatici/potenziostatici di carica/scarica eseguiti ad un regime di corrente costante (C/5) in carica ed a regimi di corrente crescenti (C/5 – 3C) in scarica. Si otterranno, pertanto, famiglie formate da 5 cicli ove la corrente in scarica viene incrementata progressivamente ad ogni ciclo successivo da C/5 (1° ciclo) a C/2 (2°), 1C (3°), 2C (4°) e 3C (5°). Tali famiglie vengono ripetute consecutivamente. Il primo ciclo risulta eseguito ad un regime di corrente (sia in carica che in scarica) pari a C/10. Scopo della suddetta procedura è valutare le prestazioni erogate della cella al variare della corrente di scarica. Misure di impedenza sono state condotte durante il primo ciclo (cella fresca; dopo la carica a corrente costante; dopo la carica a tensione costante; dopo la scarica) al fine di valutare la formazione del film passivo sull'elettrodo di grafite e dopo un prefissato numero di famiglie di cicli. Il protocollo, schematizzato nella Tabella 5, è costituito da una serie di step che debbono essere eseguiti in successione. Nella Figura 7 è illustrato il profilo corrente/tempo, relativo al primo ciclo di carica-scarica (C/10) ed una famiglia di cicli, eseguiti in carica ad un regime di corrente costante ed a regimi di corrente crescenti in scarica, del protocollo C. La sequenza delle misure di impedenza è indicata.

Tabella 5. Schema del protocollo C.

1. Stoccaggio cella a T °C (T = 0°C, 30°C, 50°C) sino raggiungimento della temperatura T
2. Condizione OCV (I = 0) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
3. Impedenza su cella "fresca" (10 kHz – 10 mHz)
4. Carica a corrente costante (C/10) da OCV sino a V _{top-off}
5. Carica a tensione costante (V _{top-off}) sino a decadimento corrente = C/50 (*)
6. Condizione OCV (I = 0) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
7. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
8. Scarica a C/10 da V _{top-off} sino a V _{cut-down}
9. Condizione OCV (I = 0) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora
10. Impedenza (10 kHz – 10 mHz)
11. Carica a corrente costante (C/5) da V _{cut-down} sino a V _{top-off}
12. Carica a tensione costante (V _{top-off}) sino a decadimento corrente = C/50 (*)
13. Scarica a C/5 da V _{top-off} sino a V _{cut-down}
14. Ripetizione della sequenza [step 11 - step 12 - step 13] per 4 volte incrementando, ad ogni ciclo successivo, la corrente dello step 13 (scarica) a C/2, 1C, 2C, 3C. Si otterrà una famiglia formata da cinque cicli di carica/scarica (in totale 100 cicli completi di carica/scarica)
15. Condizione OCV (I = 0) sino ad una variazione di tensione < 10 mV/ora + Impedenza (10 kHz – 10 mHz)) dopo 1 ^a , 5 ^a , 10 ^a , 20 ^a famiglia di cicli.

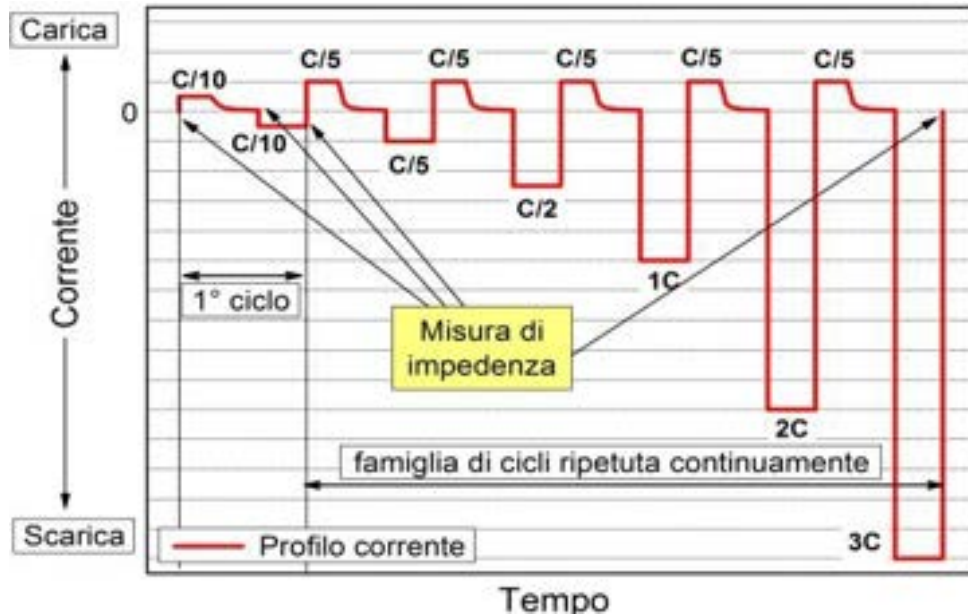


Figura 7. Profilo corrente/tempo relativo al protocollo C.

3.2.5. PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

Per ciascuno dei protocolli proposti, vengono riportate la modalità di presentazione dei risultati ottenuti in termini di profili carica/scarica, capacità, cicli di vita, efficienza coulombica, energia e potenza alle temperature operative pari a 0°C, 30°C e 50°C.

3.2.5.1. Protocollo A (regime di corrente 1C)

- Profilo tensione/capacità specifica (materiale attivo) relativo al 1°, 2°, 3° e 10° ciclo di carica/scarica ottenuti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) durante il primo ciclo (cella fresca, 1° semi-ciclo di carica, 1° semi-ciclo di scarica) eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Profilo tensione/capacità specifica del 1°, 5°, 10°, 50°, 100° semi-ciclo di scarica eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione capacità specifica (carica e scarica) in funzione del numero cicli eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Efficienza coulombica in funzione del numero cicli eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) su cella fresca e dopo 1°, 5°, 10°, 50°, 100° ciclo di carica/scarica eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C.

3.2.5.2. Protocollo B (regimi di corrente crescenti in carica)

- Profilo tensione/capacità specifica relativo al 1° ciclo di carica/scarica eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) durante il primo ciclo (cella fresca, 1° semi-ciclo di carica, 1° semi-ciclo di scarica) eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Profilo tensione/capacità specifica relativo a semi-cicli di carica eseguiti (a differenti densità di corrente) a 0°C, 30°C e 50°C;
- Diagramma capacità specifica/densità di corrente in carica a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione capacità specifica (carica e scarica) in funzione del numero cicli eseguiti (a differenti correnti di carica) a 0°C, 30°C e 50°C;
- Efficienza coulombica (a differenti correnti di carica) in funzione del numero cicli eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) su cella fresca e dopo 1^a, 5^a, 10^a, 20^a famiglia di cicli di carica/scarica eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;

- Diagramma energia specifica/potenza specifica (calcolate per il materiale attivo) riferito allo step di carica eseguito a 0°C, 30°C e 50°C.

3.2.5.3. Protocollo C (regimi di corrente crescenti in scarica)

- Profilo tensione/capacità specifica relativo al 1° ciclo di carica/scarica eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) durante il primo ciclo (cella fresca, 1° semi-ciclo di carica, 1° semi-ciclo di scarica) eseguito a 0°C, 30°C e 50°C;
- Profilo tensione/capacità specifica relativo a semi-cicli di scarica eseguiti (a differenti densità di corrente) a 0°C, 30°C e 50°C;
- Diagramma capacità specifica/densità di corrente in scarica ottenuto a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione capacità (carica e scarica) in funzione del numero cicli eseguiti (a differenti correnti di scarica) a 0°C, 30°C e 50°C;
- Efficienza coulombica (a differenti correnti di scarica) in funzione del numero cicli eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Evoluzione impedenza (0°C, 30°C e 50°C) su cella fresca e dopo 1^a, 5^a, 10^a, 20^a famiglia di cicli di carica/scarica eseguiti a 0°C, 30°C e 50°C;
- Diagramma energia specifica/potenza specifica (calcolate per il materiale attivo) riferito allo step di scarica eseguito a 0°C, 30°C e 50°C.

3.3. Task C.3

Le attività della Task C.3 hanno riguardato la caratterizzazione elettrochimica di celle complete litio-ione realizzate, utilizzando i nastri catodici ed anodici selezionati nel corso degli Obiettivi A (catodi) e B (anodi), secondo il design sviluppato in Task C.1. Le celle sono state investigate seguendo le procedure di prova indicate nel protocollo sviluppato in Task C.2. Tale attività è stata condotta in stretta connessione con le Università di Bologna, Camerino e Roma, in particolare per quanto riguarda lo sviluppo del design di cella e la definizione delle procedure di prova. Pertanto, si rimanda ai rapporti “RT AdP-Uni Bologna (II anno) Ob A-C 110906” (Università Bologna), “RT AdP-Uni Camerino (II anno) Ob B-C 091106” (Università Camerino) e “RT AdP-Uni Roma (II anno) Ob A-C 110919 (Università Roma).

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-ione destinate ad applicazioni alla rete elettrica. Tali attività hanno riguardato l’Obiettivo C ovvero lo sviluppo di opportuni design (Task C.1) e protocollo (Task C.2) di prove elettrochimiche per celle complete litio-ione, realizzate utilizzando i nastri catodici ed anodici selezionati nel corso degli Obiettivi A e B, per applicazioni alla rete elettrica. Una tipologia di cella denominata a “T” avente corpo in PoliPropilene o Teflon, successivamente migliorata, è stata prescelta. Le celle sono state caratterizzate, mediante cicli galvanostatici/potenziostatici di carica/scarica e spettroscopia di impedenza, a differenti regimi di corrente (C/10 - 3C) e temperature (0°C - 50°C) in termini di capacità, ciclabilità, energia, potenza e efficienza coulombica. Sono stati sviluppati tre differenti protocolli: A) ciclazioni a regime di corrente costante; B) ciclazioni a regime di corrente crescente in carica (costante in scarica); C) ciclazioni a regime di corrente crescente in scarica (costante in carica). La caratterizzazione delle celle complete (Task C.3) è stata eseguita in stretta connessione con le Università di Bologna, Camerino e Roma, in particolare per quanto riguarda lo sviluppo del design di cella e la definizione delle procedure di prova.