



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio. Definizione del  
design di cella

*F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi*

Report RdS/2012/244

REALIZZAZIONE E PROVA DI CELLE COMPLETE DA LABORATORIO. DEFINIZIONE DEL DESIGN DI CELLA

F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi (ENEA)

Settembre 2012

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 del Progetto: Mario Conte, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<b>Descrizione delle attività svolte e risultati</b> .....	<b>5</b>
<i>Definizione del design di cella ottimale</i> .....	5
<i>Definizione tipologia cella "T"</i> .....	6
<i>Definizione tipologia cella laminata</i> .....	6
<i>Assemblaggio celle laminate</i> .....	7
<b>Conclusioni</b> .....	<b>8</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>9</b>
<b>Abbreviazioni ed acronimi</b> .....	<b>9</b>

## Sommario

Il presente rapporto illustra il design di cella sviluppato per la realizzazione (in scala di laboratorio) di celle complete litio-ione per applicazioni alle reti elettriche. Nel corso delle attività svolte nel periodo ottobre 2011 – settembre 2012 sono stati utilizzati due differenti design di cella. Il primo, denominato “tipo T”, è stato sviluppato nel precedente periodo di attività (ottobre 2010 - settembre 2011) ed è stato impiegato per la caratterizzazione elettrochimica dei materiali catodici e anodici (in elettrolita organico convenzionale) sviluppati e selezionati (nel periodo di attività ottobre 2011 - settembre 2012) nel corso delle attività relative agli Obiettivi A e B.

Il secondo design di cella è stato appositamente sviluppato per celle complete litio-ione che utilizzano un elettrolita poco volatile ed ininfiammabile (data la presenza di liquidi ionici). Quest’ultima tipologia ha permesso la realizzazione di celle sottili aventi spessore totale attorno 200 micrometri (inclusi i portacorrente elettrodici). Le celle sono alloggiare in contenitori “soffici” (denominati coffee-bag), impermeabili ad acqua ed aria e aventi bassa densità e, successivamente, sigillate sotto vuoto. La presente tipologia presenta numerosi vantaggi: *i*) elevata sicurezza (ininfiammabilità) della cella; *ii*) assenza di ossigeno (entro la cella) che, come noto, promuove fenomeni di riduzione dell’elettrolita; *iii*) nessuna possibilità di contaminazione con l’esterno; *iv*) adattabilità a diverse geometrie di cella; *v*) robustezza e flessibilità meccanica della cella; *vi*) aumento energia specifica della batteria dovuto alla diminuzione in peso del contenitore. I risultati ottenuti sono riferiti al periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012.

## Introduzione

L'attività prevista nell'Obiettivo C riguarda realizzazione (in scala di laboratorio) e test elettrochimici di celle complete litio-ione per applicazioni alle reti elettriche. Al fine di verificare le prestazioni in condizioni operative prossime a quelle dell'uso finale è stato realizzato un opportuno design di cella che tenga conto delle caratteristiche chimico-fisiche dei componenti della cella. Quest'ultime sono costituite da anodi e catodi basati sui materiali attivi selezionati nel corso delle attività svolte nell'ambito degli Obiettivi A (materiali catodici) [1] e B (materiali anodici) [2]. L'elettrolita è una soluzione liquida costituita da un opportuno sale di litio, solventi organici e liquidi ionici. Quest'ultimi sono sali fusi alla temperatura ambiente e presentano assenza di volatilità e infiammabilità [3,4]. I liquidi ionici sono addizionati all'elettrolita al fine di incrementare la sicurezza della cella al litio evitando, a contempo, di inficiarne le prestazioni.

Sono stati, pertanto, utilizzati due differenti tipologie (design) di cella. La prima, denominata "tipo T", è stata sviluppata nel precedente periodo di attività (ottobre 2010 - settembre 2011) [5] ed è stata impiegata per la caratterizzazione elettrochimica dei materiali catodici e anodici sviluppati e selezionati (nel periodo di attività ottobre 2011 - settembre 2012) nel corso delle attività relative agli Obiettivi A e B. Tali materiali attivi sono stati caratterizzati in elettrolita standard (costituito da un sale di litio e solventi organici) [6-7]. La seconda tipologia (di cella) è stata appositamente sviluppata per celle complete litio-ione che utilizzano un elettrolita poco volatile (data la presenza di liquidi ionici). I risultati ottenuti, riferiti al periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012, sono riportati nel presente rapporto tecnico.

## Descrizione delle attività svolte e risultati

### *Definizione del design di cella ottimale*

La tipologia ottimale delle celle è stata definita tenendo conto di vari parametri: *i)* caratteristiche chimico-fisiche dei componenti (elettrodi ed elettrolita); *ii)* contenitore ad elevata tenuta realizzato in materiale inerte; *iii)* dimensioni il più possibile contenute; *iv)* semplicità di assemblaggio; *v)* riproducibilità misure.

I test elettrochimici, condotti sui materiali attivi selezionati nel corso delle attività relative agli obiettivi A [1] e B [2], sono stati eseguiti in elettrolita organico convenzionale che come noto, presenta caratteristiche di volatilità ed infiammabilità. Pertanto è stata prescelta, per le semi-celle Li/elettrodo impiegate nella caratterizzazione (elettrochimica) dei materiali attivi, la tipologia denominata "T" precedentemente adottata nel corso delle attività relative al periodo ottobre 2010 - settembre 2011 [5].

Di converso, le prove sulle celle complete litio-ione sono state eseguite in elettroliti, contenenti additivi non volatili ed ininfiammabili denominati liquidi ionici, opportunamente sviluppati nel corso delle attività relative all'obiettivo C [6,7]. I suddetti elettroliti (liquidi) non esibiscono volatilità, né infiammabilità pur mantenendo una conduzione ionica dell'ordine degli elettroliti organici convenzionali. Pertanto, essi permettono la realizzazione di celle litio-ione con un elevato livello di sicurezza senza inficiarne le prestazioni ed i cicli di vita. Per le celle complete è stato deciso di sviluppare appositamente un opportuno design che ha permesso la realizzazione di celle "lamine" a strato sottile aventi spessore totale attorno 200 micrometri (inclusi i portacorrente elettrodi), in grado di essere alloggiati in contenitori (impermeabili ad acqua ed aria) "soffici" e leggeri e, successivamente, sigillate sotto vuoto.

### Tipologia cella "T"

La tipologia delle celle "T" è descritta in dettaglio nel rapporto relativo alle attività svolte nell'ambito dell'Obiettivo C nel periodo ottobre 2010 – settembre 2011 [5]. Tale design, generalmente impiegato per elettroliti liquidi (Figura 1), utilizza un raccordo di tipo idraulico in materiale inerte (polietilene o polipropilene) di tipo "T" dotato di pistoni in acciaio 316 (diametro pari a 1 cm) che agiscono come collettori di corrente. Questo dispositivo è in grado di alloggiare la semi-cella Li/separatore/elettrodo e, successivamente, è riempita con elettrolita liquido (supportato su un disco di fibra in vetro) costituito da una soluzione 1 M di esafluorofosfato di litio (LiPF<sub>6</sub>) in etilene carbonato (EC) : dietilcarbonato (DEC) (1:1 in peso). L'area geometrica attiva della cella è pari a 0.785 cm<sup>2</sup>. L'assemblaggio di questa tipologia di cella è stato eseguito all'interno di un ambiente ad umidità controllata (< 20 ppm) denominato camera secca e/o all'interno di una scatola a guanti ad atmosfera controllata di argon (< 1 ppm sia in H<sub>2</sub>O sia in O<sub>2</sub>).

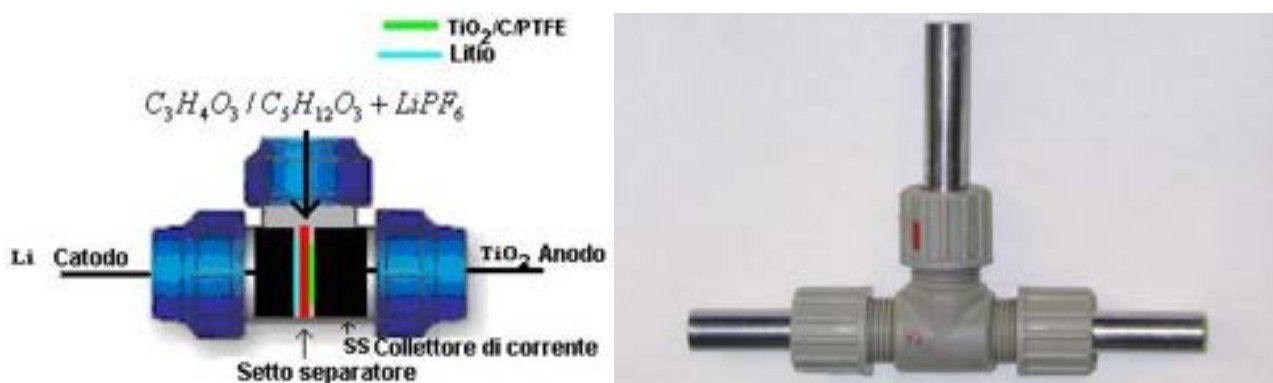


Figura 1. Tipologia di cella a "T" realizzata in PoliPropilene.

### Tipologia cella laminata

La tipologia di cella laminata prevede l'alloggiamento dei componenti (anodo, elettrolita e catodo) all'interno di contenitori (denominati *coffee-bag*) soffici ed estremamente flessibili. Quest'ultimi sono costituiti da due fogli (spessore pari a 100 µm) di un materiale composito multistrato formato da 2 fogli in alluminio intervallati da 3 strati in materiale polimerico che consentono al *coffee-bag* di essere sigillato sottovuoto (previa evacuazione del *coffee-bag* per circa un'ora) mentre gli strati in alluminio garantiscono l'impermeabilità all'atmosfera esterna. In tal modo viene rimosso l'ossigeno che deprime la stabilità catodica dell'elettrolita [8,9] ed, al contempo, evitata ogni contaminazione della cella con l'esterno.

Reti di alluminio e rame sono state utilizzate in qualità di collettori di corrente catodico e anodico, rispettivamente, che vengono fissate (mediante collante e nastro adesivo appositi, acquistati da 3M) al *coffee-bag* prima dell'alloggiamento della cella. Le reti assicurano elevata conduzione elettronica da e verso gli elettrodi ma, al contempo, risultano più leggere rispetto fogli o nastri di analogo metallo.

Gli elettrodi, aventi forma geometrica rettangolare o quadrata e spessore attorno 40-50 µm, sono depositati su fogli di rame (anodi) o alluminio (catodi) aventi la funzione di portacorrente e spessore pari a 20 µm. Il separatore (avente la funzione di trattenere l'elettrolita), costituito da un foglio in fibra di vetro avete spessore pari a circa 30 µm, viene inserito tra i due elettrodi. Esso presenta analoga geometria ma dimensioni (lunghezza × larghezza) eccedenti 4 mm rispetto quelle degli elettrodi (Figura 2) al fine di evitare corto-circuiti interni della cella.

L'elettrolita è una soluzione costituita da un sale di litio (LiTFSI), una miscela di solventi organici (EC e DEC) ed un liquido ionico (PYR<sub>13</sub>TFSI) [6,7]. La quantità di elettrolita (compresa tra 0.2 - 0.3 grammi),

addizionato al separatore prima di essere sovrapposto con il secondo elettrodo, è stata calcolata in modo tale da riempire la porosità sia del separatore che degli elettrodi con un eccesso non superiore al 10% in peso.

Il design sviluppato per celle laminate è illustrato in Figura 2 che riporta sia una visione dall'alto (pannello A) che sezione trasversale (pannello B) della cella. Gli spessori dei singoli componenti sono riportati.

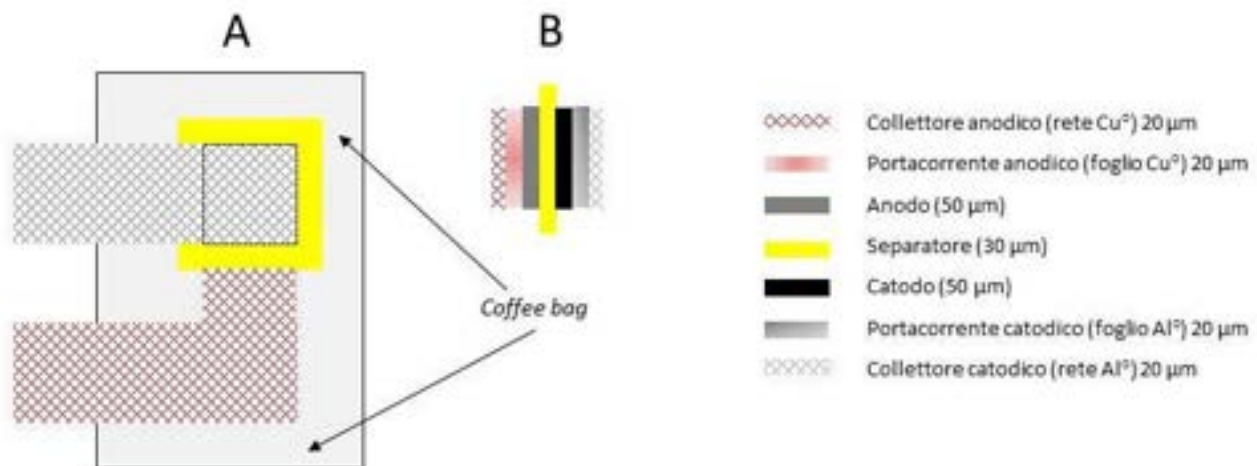


Figura 2. Design di cella sviluppato per celle laminate. Pannello A: visione dall'alto della cella aperta. Pannello B: sezione trasversale. Gli spessori dei singoli componenti sono riportati.

### Assemblaggio celle laminate

Tutti i componenti (in particolare elettrodi, separatore ed elettrolita ad eccezione dei solventi organici usati come ricevuti oppure trattati con setacci molecolari per diminuirne il tenore di umidità [6]) sono stati precedentemente essiccati sotto vuoto (pompa turbo-molecolare) a 120°C per almeno 12 ore. L'assemblaggio delle celle litio-ione è stato eseguito all'interno della camera secca secondo il seguente protocollo:

- a) *realizzazione coffee-bag*
  - a1) sagomatura fogli di materiale composito multistrato (in genere 10 × 6 cm);
  - a2) incollaggio dei collettori di corrente (reti Cu<sup>o</sup> e Al<sup>o</sup>) sulla stessa superficie e sullo stesso lato di un foglio;
  - a3) copertura con il secondo foglio;
  - a4) sigillatura a caldo (fissaggio porta-corrente al coffee-bag).
- b) *alloggiamento cella*
  - b1) inserimento anodo (2 × 2 cm depositato su foglio in rame. Quest'ultimo deve essere a contatto con il portacorrente anodico (anch'esso in rame);
  - b2) inserimento separatore (3 × 3 cm, posto sopra l'anodo);
  - b3) addizione elettrolita;
  - b4) inserimento catodo (posto sopra il separatore) depositato su foglio in alluminio. Quest'ultimo deve essere a contatto con il portacorrente catodico (anch'esso in alluminio).
- c) *sigillatura coffee-bag sotto vuoto*
  - c1) sigillatura lati perpendicolari a quello recanti i collettori di corrente;
  - c2) evacuazione *coffee-bag* per 30 secondi;

c3) sigillatura finale *coffee-bag*.

In Figura 3 è riportata una foto di una cella laminata dopo sigillatura sotto vuoto .

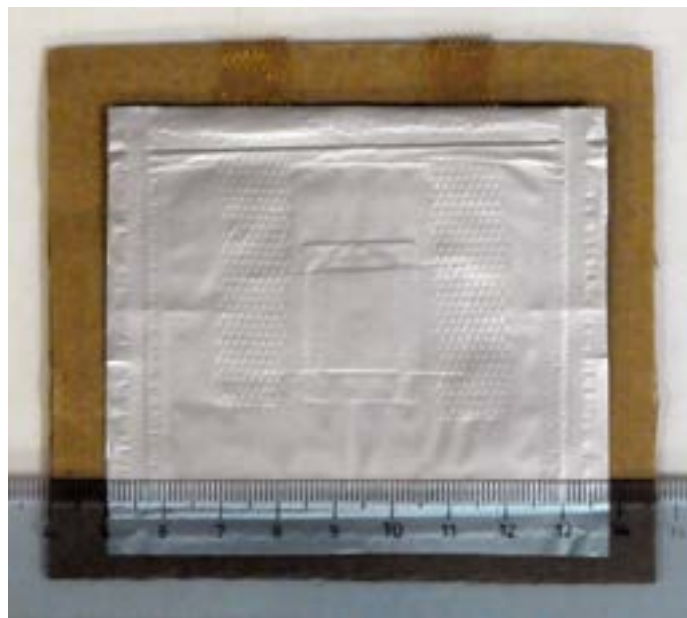


Figura 3. Foto di una cella laminata sotto vuoto.

## Conclusioni

Il design opportunamente sviluppato ha permesso la realizzazione di una tipologia di celle complete litio-ione aventi configurazione monopolare anodo/elettrolita/catodo con un area attiva fino a  $10 \text{ cm}^2$  e spessore totale attorno 200 micrometri (inclusi i portacorrente elettrodi). Queste celle a strato sottile sono alloggiare all'interno di contenitori "soffici" (denominati coffee-bag), impermeabili ad acqua ed aria e aventi bassa densità, e, successivamente, sigillate sotto vuoto. La presente tipologia presenta numerosi vantaggi che possono essere così riassunti:

- i) elevata sicurezza (ininfiammabilità) della cella dato l'utilizzo di un elettrolita poco volatile e non infiammabili;
- ii) assenza di ossigeno (entro la cella) che, come noto, promuove fenomeni di riduzione catodica dell'elettrolita;
- iii) nessuna possibilità di contaminazione con l'esterno;
- iv) adattabilità a diverse geometrie di cella;
- v) robustezza e flessibilità meccanica della cella;
- vi) aumento energia specifica della batteria dovuto alla diminuzione in peso del contenitore.

Infine, la presente tipologia di cella risulta suscettibile di uno scale-up anche di tipo industriale.

## Riferimenti bibliografici

- [1] C. Cento, P. Gislou, P.P. Proisini, “Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici con prestazioni migliorate. Test elettrochimici e valutazione tecnico-economica”, Rapporto Tecnico Rds/2012/240 Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo A, Settembre 2012.
- [2] A. Pozio, M. Carewska, M. Falconieri, G.B. Appetecchi, “Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali anodici con prestazioni migliorate. Test elettrochimici su anodi compositi”, Rapporto Tecnico Rds/2012/242 Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo B, Settembre 2012.
- [3] J.R.D. Rogers, K.R. Seddon, “Ionic Liquids: Industrial Application to Green Chemistry (ACS Symposium Series 818), American Chemical Society, Washington, 2002.
- [4] “Electrochemical Aspects of Ionic Liquids”, H. Ohno ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [5] F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, “Ricerca e Sviluppo di Anodi e Catodi per Batterie Litio-ione. Attività Obiettivo C”, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo C, Settembre 2011.
- [6] M. Moreno, M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, “Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio. Sviluppo di miscele elettrolitiche miste”, Rapporto Tecnico Rds/2012/245 Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo C, Settembre 2012.
- [7] M. Montanino, M. Moreno, M. Carewska, F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, “Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio. Caratterizzazione chimico-fisica di miscele elettrolitiche miste”, Rapporto Tecnico Rds/2012/246 Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo C, Settembre 2012.
- [8] S. Randstrom, G.B. Appetecchi, C. Lagergreen, A. Moreno, S. Passerini, “The influence of air and its components on the cathodic stability of N-butyl-N-methylpyrrolidinium (bistrifluoromethansulfonyl) imide”, *Electrochemistry Communications*, 53 (2008) 1837.
- [9] S. Randstrom, M. Montanino, G.B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno, S. Passerini, “Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethane sulfonyl)imide”, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6397.

## Abbreviazioni ed acronimi

DEC (DiEtilene Carbonato)

EC (Etilene Carbonato)

LiPF<sub>6</sub> (Litio esafluorofosfato)

ppm (parti per milione)

PYR<sub>13</sub>TFSI (N-metil-N-propil-pirrolidinio bis(TriFluorometanSulfonil)Immide)