



Ricerca di Sistema elettrico

# Realizzazione e caratterizzazione di celle litio-ione complete per la verifica delle prestazioni in condizioni operative

*P.P. Prosini, A. Pozio, C. Cento, M. Carewska, A. Masci*

REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CELLE LITIO-IONE COMPLETE PER LA VERIFICA DELLE PRESTAZIONI IN CONDIZIONI OPERATIVE

P.P. Prosini, A. Pozio, C. Cento, M. Carewska, A. Masci (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di celle al litio con materiali innovativi

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Vorremmo ringraziare il CNIS (Centro di Ricerca per le Nanotecnologie dell'applicata all'Ingegneria della Sapienza) per la implementazione di alcune immagini SEM.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE CATODICO OTTIMIZZATO.....	6
3 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL MATERIALE ANODICO OTTIMIZZATO.....	13
4 REALIZZAZIONE DI BATTERIE LITIO-IONE DI PICCOLA TAGLIA CON I MATERIALI OTTIMIZZATI.....	16
5 PREPARAZIONE DELLE STESE ANODICHE E CATODICHE.....	19
5.1 STRUMENTAZIONI UTILIZZATE.....	19
5.2 CALCOLI DELLA DENSITÀ TEORICA E DELLA POROSITÀ DEGLI ELETTRODI.....	19
6 <i>PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI</i> .....	20
6.1 PREPARAZIONE DELLA BINDER SOLUTION.....	23
6.2 PREPARAZIONE DELLO SLURRY.....	23
6.3 PROPRIETÀ DEGLI ELETTRODI.....	26
7 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELLA STESA CATODICA.....	27
8 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELLA STESA ANODICA.....	29
9 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI BATTERIE LITIO-IONE DI TAGLIA SIGNIFICATIVA.....	30
10 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DELLA BATTERIA DI DIMENSIONI SIGNIFICATIVE.....	31
11 CONCLUSIONI.....	33
12 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	34

## Sommario

L'attività descritta in questo rapporto ha avuto come obiettivo la realizzazione e caratterizzazione di due tipologie di celle complete di elettrolita, opportunamente progettate: 1) in scala da laboratorio per la verifica delle prestazioni in condizioni operative prossime a quelle dell'uso finale dei nuovi materiali anodici e catodici più recenti ed innovativi; 2) in taglia significativa (centinaia di mAh) con materiali ottimizzati sulla base di risultati degli anni precedenti di cui viene fatta l'analisi definitiva in base allo scale up di processi preparativi e di celle a design ottimizzato. L'attività è stata svolta seguendo il seguente percorso. Inizialmente sono stati preparati il materiale catodico e anodico ottimizzato sulla base di risultati degli anni precedenti in quantità necessaria per la realizzazione di celle di piccola taglia. In particolare è stato sintetizzato circa un grammo di  $\text{LiFePO}_4$  (capacità specifica reale 140 mAh/g) e circa un grammo di nano tubi di  $\text{TiO}_2$  nanostrutturato (capacità specifica reale 160 mAh/g). Con tali materiali sono stati realizzati degli elettrodi che sono poi stati testati elettrochimicamente in celle di piccola taglia da  $0.5 \text{ cm}^2$  al litio metallico in elettrolita liquido (LP30) per valutarne la corrispondenza alle specifiche tecniche ottenute negli anni precedenti. Gli elettrodi sono stati accoppiati al fine di realizzare delle batterie litio-ione  $\text{LiFePO}_4/\text{TiO}_2$  e le proprietà elettrochimiche valutate in batterie di piccola taglia. Parallelamente sono stati preparati degli elettrodi in scala significativa (300-500 mAh). Per ottenere questo risultato i materiali sono stati mescolati con carbone in percentuale del 15% e con PVdF in percentuale del 5% e sospesi in adatto solvente organico. Quindi si è provveduto a realizzare delle stese di circa  $200 \text{ cm}^2$  tali da ottenere una densità di materiale attivo compresa tra 15 e  $20 \text{ mg/cm}^2$  per il  $\text{LiFePO}_4$ . Considerando che la capacità specifica reale del materiale è pari a circa  $140 \text{ mAh g}^{-1}$ , la densità di capacità degli elettrodi era compresa tra 2.1 e  $2.8 \text{ mAh/cm}^2$ . Le stese di  $\text{TiO}_2$  avevano una densità di materiale attivo compresa tra 10 e  $15 \text{ mg/cm}^2$ . Considerando che la capacità specifica reale del materiale è pari a circa  $160 \text{ mAh g}^{-1}$ , le stese anodiche avevano una densità di capacità di circa  $1.6\text{-}2.4 \text{ mAh/cm}^2$ . Dagli elettrodi così preparati sono stati ritagliati dei dischi di 0.8 cm di diametro che sono stati testati elettrochimicamente in celle al litio metallico in elettrolita liquido (LP30) per valutarne la corrispondenza alle specifiche tecniche. A questo punto gli elettrodi sono stati accoppiati al fine di realizzare delle batterie litio-ione  $\text{LiFePO}_4/\text{TiO}_2$ . Le batterie sono state testate in celle da  $0.5 \text{ cm}^2$  in elettrolita liquido (LP30) per valutare le prestazioni elettrochimiche. Infine gli elettrodi sono stati utilizzati per la preparazione di celle complete  $\text{LiFePO}_4/\text{TiO}_2$  da circa  $40\text{-}50 \text{ cm}^2$  che sono state testate in elettrolita liquido (LP30) per valutare le prestazioni elettrochimiche in batteria di taglia significativa. In questo rapporto tecnico è riportata la sintesi dei materiali elettrochimici ottimizzati, la preparazione delle stese elettrochimiche, la preparazione di batterie complete di piccola taglia ed infine la preparazione di batterie complete di taglia significativa e la loro caratterizzazione elettrochimica.

## 1 Introduzione

L'accumulo elettrochimico basato sull'intercalazione di ioni litio rappresenta una delle forme più tecnologicamente avanzate di immagazzinamento dell'energia, sia per l'elevato valore della densità di energia teoricamente raggiungibile sia per la versatilità del prodotto in termini di carica e scarica veloce. Una tipica batteria agli ioni di litio è formato da un elettrodo positivo caratterizzato da un elevato valore del potenziale di intercalazione e un elettrodo negativo a base di materiali carboniosi o grafite. Prima che avvenga l'effettivo processo di intercalazione nell' elettrodo negativo, sulla sua superficie si verificano una serie di fenomeni, che sono di importanza fondamentale per il corretto funzionamento della batteria. Tali fenomeni sono la decomposizione dell'elettrolita e la co-intercalazione del solvente: questi fenomeni portano alla formazione di una pellicola superficiale, la cosiddetta interfase elettrochimica solida [1] (SEI, dall'inglese solid electrolyte interphase). Quando un elettrodo di grafite viene immerso in una soluzione di elettrolita non acquoso e il suo potenziale viene portato a valori inferiori a 100 mV vs. Li, la decomposizione del solvente, oltre a contribuire alla formazione SEI, determina la formazione anche di composti volatili. Questi composti, oltre a produrre un aumento di pressione all'interno della batteria, possono risultare molto pericolosi in quanto facilmente infiammabili e devono pertanto essere eliminati dalla batteria. Normalmente questo processo viene effettuato dal produttore nella così detta fase di formazione, ma in condizioni particolari, tale fenomeno può accadere anche in batterie già formate ed è la principale causa di pericolosità delle batterie litio-ione commerciali. Inoltre, la corrente che serve per la formazione della SEI non può essere recuperata ed è irreversibilmente persa nel primo ciclo di formazione delle batterie. Numerosi sforzi sono stati compiuti negli anni passati per provare a sostituire i materiali di carbonio utilizzati come anodi nelle batterie agli ioni di litio con altri materiali più sicuri. La ricerca di materiali anodici alternativi è focalizzata principalmente su ossidi metallici come  $Mn_3O_4$  [2],  $MoO_2$  [3],  $SnO_2$  [4], and  $TiO_2$  [5]. Tra loro biossido di titanio sta emergendo come uno dei più promettenti per il valore del suo potenziale di scarica relativamente basso e per la sua tensione di cella molto stabile. Inoltre il materiale ha un basso costo, offre una sicurezza superiore rispetto agli anodi carboniosi ed è contraddistinto da un lungo ciclo di vita. Tuttavia, la bassa conducibilità elettrica (che determina una bassa capacità ad alta velocità di scarica) ha limitato le sue applicazioni pratiche. In letteratura è comunque possibile trovare numerosi articoli nei quali il titanio ossido è usato come anodo in batterie al litio. Nel 1999 Ortiz et al. [6] hanno descritto l'uso di matrici auto-organizzate di nanotubi di  $TiO_2$  elettrochimicamente cresciute su Si per la fabbricazione di un elettrodo alternativo e la possibilità di utilizzare l'elettrodo per fabbricare microbatterie 2D Li-ione on-chip [7]. Kyeremateng et al. [8] hanno descritto la sintesi elettrochimica di un copolimero di elettroliti (PMMA-PEO) su nanotubi di titanio aprendo nuove prospettive per la realizzazione di microbatterie ibride tridimensionali agli ioni di litio. Lee ed altri hanno utilizzato l'uso dei nanotubi di  $TiO_2$  come anodo in una batteria litio-ione o in batterie litio-aria [9] e molto recentemente Bi et al. [10] hanno usato nano tubi amorfi di  $TiO_2$  come anodo per una micro batteria ricaricabile agli ioni di litio. Per aumentare la densità di energia dei dispositivi con anodi a base di  $TiO_2$ , questi sono generalmente accoppiati con materiali catodici ad alta potenziale [11]. Comunque, sono stati anche proposti sistemi che lavorano a tensioni inferiori, ottenuti ad esempio accoppiando anodi di ossido di titanio con catodi che hanno una tensione di lavoro non elevata, come ad esempio il  $LiFePO_4$  [12]. Questo sistema può essere utile per applicazioni stazionarie in cui la densità di energia del sistema è di secondaria importanza rispetto altri parametri come il costo del sistema. In questo lavoro sono stati quindi studiate le prestazioni di batterie agli ioni di litio ottenute accoppiando anodo di  $TiO_2$  con un catodo a base di  $LiFePO_4$ . I due elettrodi sono stati studiati separatamente e poi accoppiati per ottenere una batteria agli ioni di litio. Le prestazioni elettrochimiche della batteria sono state quindi studiate in termini di capacità e di ritenzione di capacità in funzione della vita ciclica e della corrente di scarica.

## 2 Preparazione e caratterizzazione del materiale catodico ottimizzato

Il  $\text{LiFePO}_4$  cristallino è stata ottenuto riscaldando il  $\text{LiFePO}_4$  amorfo in un forno tubolare a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  sotto atmosfera riducente ( $\text{Ar}/\text{H}_2 = 95/5$ ). Dopo il trattamento termico, il materiale è stato lasciato raffreddare in forno a temperatura ambiente. Il  $\text{LiFePO}_4$  amorfo è stato ottenuto dalla litiazione chimica di  $\text{FePO}_4$  amorfo utilizzando  $\text{LiI}$  come agente riducente. Ferro amorfo (III) fosfato è stato sintetizzato mediante precipitazione spontanea da una soluzione acquosa equimolare di  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , utilizzando perossido di idrogeno al 30% in peso (grado reagente, Ashland Chemical Italiana) come agente ossidante. Alternativamente è stato utilizzato come reattivo il  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

*Preparazione del precursore catodico con solfato ferri ammonico.* Ad una soluzione di 4.08 g di acido solforico al 96% in peso [pari a 3.92 g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , MW = 98, 0.04 m] in 100 ml di acqua sono addizionati 8.75 grammi di una soluzione di ammoniaca al 32% [pari a 2.8 g di  $\text{NH}_4\text{OH}$ , MW = 35, 0.08 m]. Alla soluzione si aggiungono 11.12 grammi di solfato ferroso eptaidrato [ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , MW = 278, 0.04 m] e si porta a 200 ml con acqua demi. Alla soluzione si aggiungono 4.6 grammi di fosfato biacido di ammonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ], MW = 115, 0.04 m. Si lascia sciogliere il sale quindi si addizionano 3 ml di acqua ossigenata al 50% d= 1.197 g/ml (pari a 3.6 grammi di soluzione, 1.8 grammi di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , MW = 34, 0.052 mn) in una unica porzione in modo da ossidare il ferro (II) a ferro (III) e favorire la precipitazione del fosfato di ferro (III). Alla soluzione si aggiungono alcuni ml di soluzione ammoniacale. Quindi dopo qualche minuto si filtra ed il solido è ripreso con 200 ml di acqua e posto sotto agitazione per alcuni minuti. Quindi si filtra di nuovo ed il filtrato è seccato in camera secca per una notte a RT. Si ottengono 9.5 grammi di un materiale bianco giallino. Il materiale è scaldato a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sotto aria per 30 minuti ottenendo 5.25 grammi di materiale ( $\text{FePO}_4$ , MW = 150.8, 34.8 mn, 87%) sottoforma di polvere grigia.



**Figura 1. A sinistra: Fotografia del precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico dopo trattamento termico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  per 30 minuti. A destra: immagine del materiale al microscopio elettronico a scansione ingrandita 10.000 volte.**

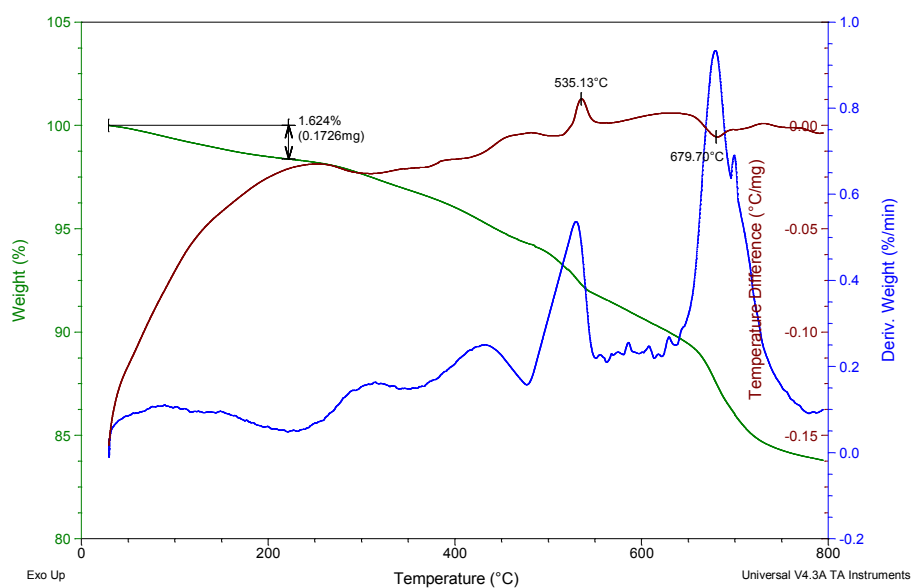
La figura 1 a sinistra mostra una immagine del materiale dopo il trattamento termico. A destra è possibile vedere come appare il materiale al microscopio elettronico a scansione con un ingrandimento di 10.000 volte. Il materiale si presenta formato da numerosi globuli di piccola dimensione (inferiore al decimo di micron) agglomerati a formare una struttura tridimensionale.

In tabella 1 è riportata la concentrazione molare come valutata tramite analisi EEDS. Il materiale ha un rapporto Fe/P vicino all'unità mentre il contenuto di zolfo è pari al 3.5%. La figura successiva mostra l'analisi termo gravimetrica del precursore. Il materiale ha una perdita in peso sotto i  $200\text{ }^\circ\text{C}$  del 1.62% probabilmente dovuta a perdita di acqua di cristallizzazione residua. Un'ulteriore perdita di peso pari al 4.5% è visibile tra  $200$  e  $450\text{ }^\circ\text{C}$  mentre il campione perde un'ulteriore 5% tra  $450$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Il materiale mostra un picco esotermico a  $535\text{ }^\circ\text{C}$  correlato con la cristallizzazione del materiale a formare una fase

cristallina. Un'ulteriore effetto esotermico è osservabile a circa 680°C. Questo secondo effetto è correlato con una sensibile perdita di peso pari ad un 5%.

**Tabella 1. Composizione percentuale del precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico. In tabella sono riportati anche i rapporti molari tra zolfo e fosforo e ferro e fosforo.**

Elemento	Concentrazione molare	Rapporti molari
O	75.69	
P	10.22	
S	3.56	Rappoto S/P = 0.34
Fe	10.53	Rappoto Fe/P = 1.03

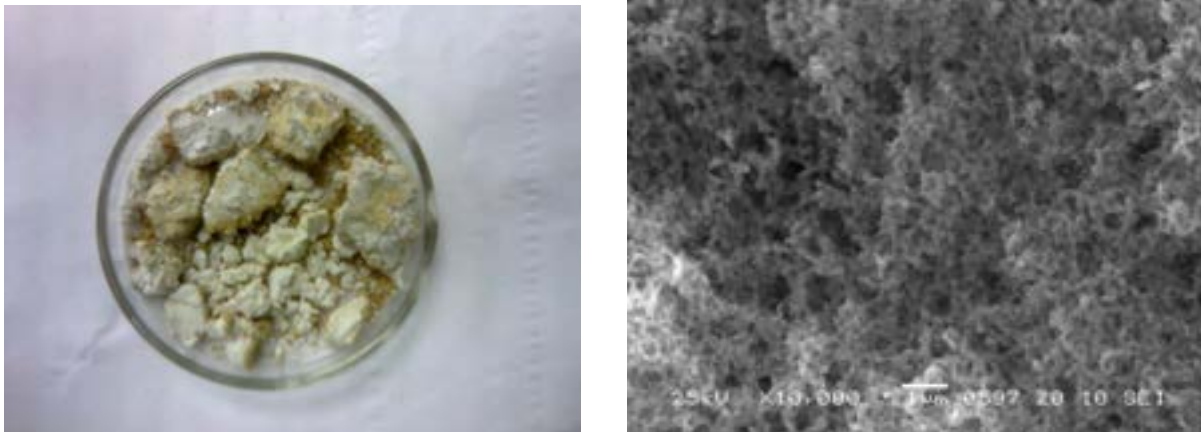


**Figura 2. Termogravimetria ed analisi termica differenziale del precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico.**

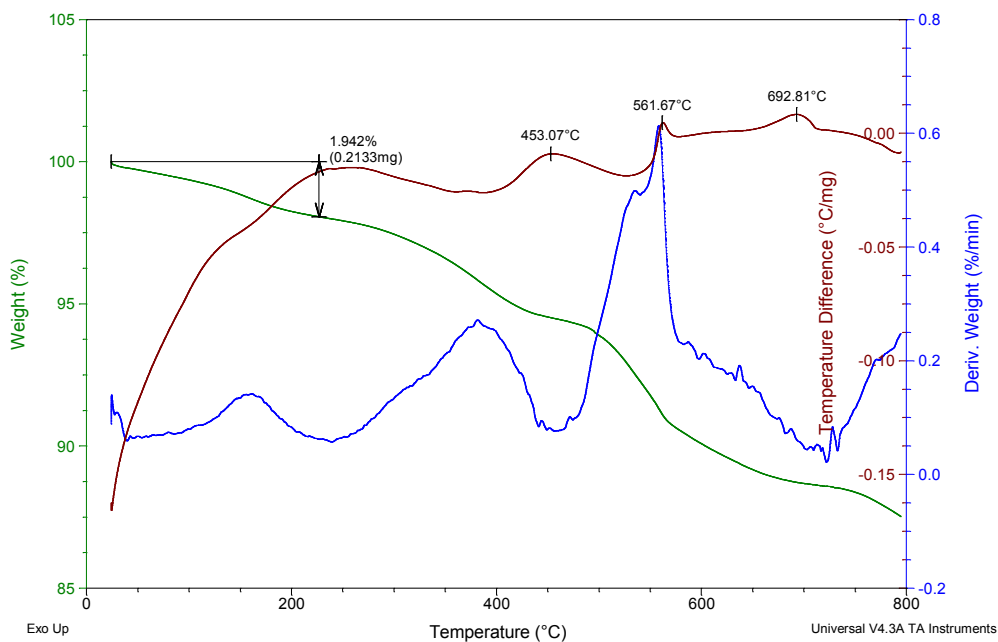
*Preparazione del precursore catodico con solfato ferrico e fosfato di ammonio.* Sono stati sciolti 11.12 grammi di solfato ferroso eptaidrato [ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , MW = 278, 0.04 mn] in 400 ml di acqua demi ottenendo una soluzione 0.1 M. Alla soluzione si aggiungono 4.6 grammi di fosfato biacido di ammonio [ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ], MW = 115, 0.04 m. Si scalda a 60°C per far sciogliere il sale quindi si filtra per eliminare la parte non sciolta. Al filtrato si aggiungono goccia a goccia 2 ml di acqua ossigenata al 50% d= 1.197 g/ml (pari a 3.6 grammi di soluzione, 1.8 grammi di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , MW = 34, 0.052 mn) diluita in 8 ml di acqua in modo da ossidare il ferro (II) a ferro (III) e favorire la precipitazione del fosfato di ferro (III). Quindi dopo qualche minuto si raffredda fino a 30°C e si filtra ed il solido è seccato in camera secca per una notte. Si ottengono 13.20 grammi di un materiale giallo chiaro. Il materiale è scaldato a 300°C per 45 minuti sotto flusso di argon/idrogeno ottenendo 5.3 g di materiale sottoforma di un solido bianco con sfumature giallo chiaro. In tabella 2 è riportata la concentrazione molare valutata tramite analisi EEDS. Il materiale appare ricco in fosforo mentre il contenuto di zolfo è limitato al 1.38%. La figura 2 mostra l'analisi termo gravimetrica del materiale. Il materiale presenta una perdita in peso sotto i 200°C del 2% probabilmente dovuta a perdita di acqua di cristallizzazione residua. Un'ulteriore perdita di peso pari al 3% è visibile tra 200 e 450°C mentre il campione perde un'ulteriore 5% tra 450 e 600°C. Il materiale mostra un picco esotermico a 561°C correlato con la cristallizzazione del materiale a formare una fase cristallina. Un'ulteriore effetto esotermico è osservabile a 692°C a cui corrisponde una lieve perdita di peso.

**Tabella 2. Composizione percentuale del precursore catodico preparato per reazione del solfato ferrico. In tabella sono riportati anche i rapporti molari tra zolfo e fosforo e ferro e fosforo.**

Elemento	Concentrazione molare	Rapporti molari
O	76.30	
P	13.27	
S	1.38	Rappoto S/P = 0.10
Fe	9.04	Rappoto Fe/P = 0.68



**Figura 3. A sinistra: Fotografia del precursore catodico preparato per reazione del solfato ferrico dopo trattamento termico a 300°C per 45 minuti. A destra: immagine del materiale al microscopio elettronico a scansione ingrandita 10.000 volte.**



**Figura 4. Termogravimetria ed analisi termica differenziale del precursore catodico preparato per reazione del solfato ferrico.**

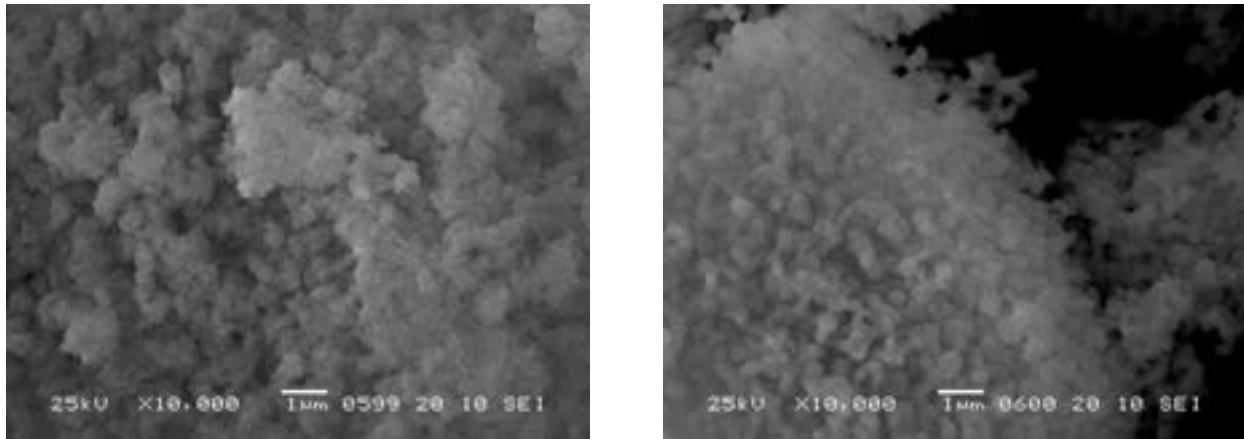


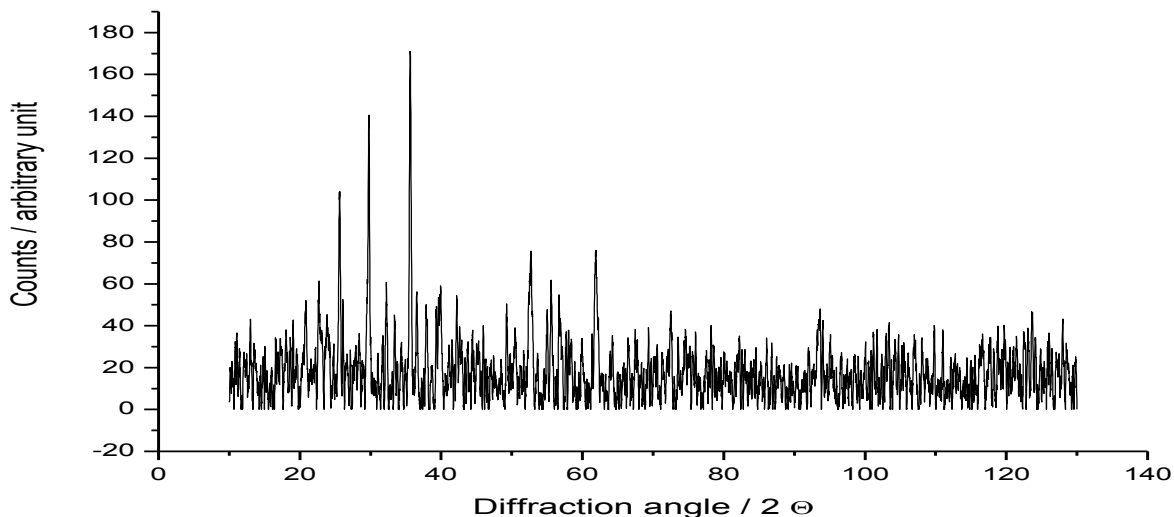
Figura 5. Immagini al microscopio elettronico a scansione ingrandita 10.000 volte del  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico (sinistra) e dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferrico (destra).

Tabella 3. Composizione percentuale del  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico (sinistra) e dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferrico (destra). In tabella sono riportati anche i rapporti molari tra zolfo e fosforo e ferro e fosforo.

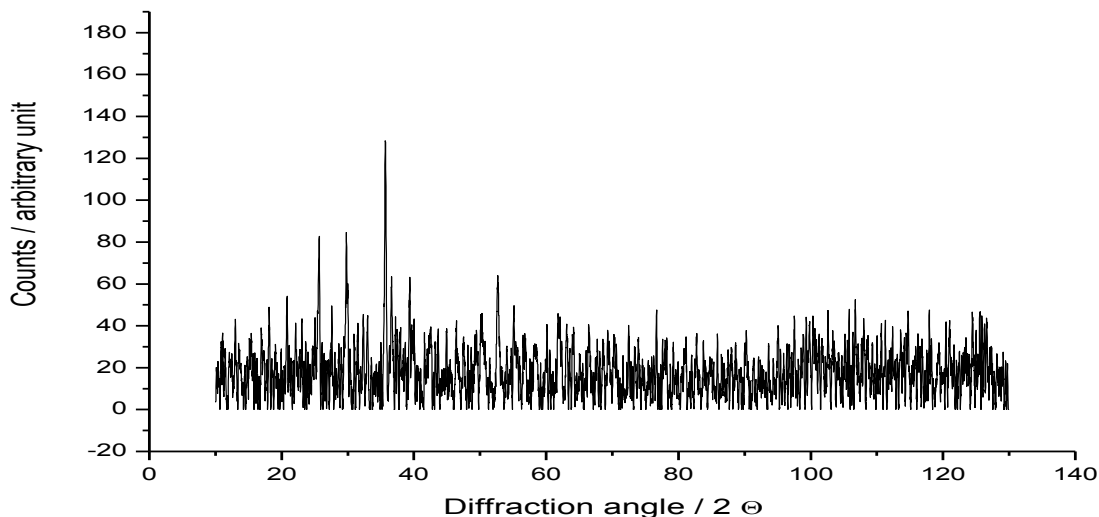
Elemento	Concentrazione molare (A)	Rapporto molare (A)	Concentrazione molare (B)	Rapporto molare (B)
O	79.70		75.17	
P	10.16		13.64	
S	2.40	Rapporto Fe/P = 0.76	0.53	Rapporto Fe/P = 0.78
Fe	7.74	Rapporto S/P = 0.23	10.65	Rapporto S/P = 0.04

Il  $\text{LiFePO}_4$  è stato preparato per trattamento termico del precursore con il litio ioduro. In una tipica preparazione, 1.00 grammo del precursore catodico ( $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , MW = 168.8, 5.9 mn) è pestato in mortaio e scaldato a  $300^\circ\text{C}$  per 30 minuti sotto atmosfera idrogeno/argon. Dopo raffreddamento si ottengono 0.87 grammi di prodotto sottoforma di polvere grigio chiaro ( $\text{HFePO}_4$ , MW 151.8, 5.7 mn). Il materiale è macinato ed addizionato con 0.766 grammi di litio ioduro (LiI, MW = 134, 5.5 mn, rapporto Li/Fe = 1.0). 1.51 grammi della miscela (pari a 5.3 mn) sono quindi scaldati a  $300^\circ\text{C}$  per 20 minuti e a  $550^\circ\text{C}$  per 20 minuti sotto flusso di una miscela argon/idrogeno al 3%. Dopo raffreddamento si ottengono 0.73 grammi di prodotto ( $\text{LiFePO}_4$ , MW 157.8, 5.2 mn, resa 98%) di colore grigio. La figura 5 a sinistra mostra un'immagine SEM ingrandita 10.000 volte del materiale ottenuto dopo litiazione e trattamento termico del precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico. Si osserva che molte delle strutture inizialmente presenti sono collassate a formare dei globuli di dimensioni maggiori (circa 20-40 nanometri). L'analisi EELS (tabella 3) ha mostrato che il campione è molto omogeneo e che la quantità di fosforo è maggiore della quantità di ferro (la percentuale atomica media ferro/fosforo era 0,76). Sempre in figura 7 a destra è mostrata un'immagine al microscopio elettronico a scansione del materiale ottenuto dopo litiazione e trattamento termico del precursore catodico preparato per reazione del solfato ferrico. In questo caso le particelle di  $\text{LiFePO}_4$  appaiono maggiormente definite con un diametro tra i 100 e i 500 nanometri. L'analisi EELS (tabella 3) ha mostrato che il campione è omogeneo e che la quantità di fosforo è maggiore della quantità di ferro (la percentuale atomica media ferro/fosforo era 0,78). In entrambi i campioni la quantità di zolfo presente dopo il trattamento termico a  $550^\circ\text{C}$  è molto esigua.

Le figure 6 e 7 mostrano lo spettro XRD per il  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dai due precursori catodici. Nonostante entrambi i materiali presentino i tratti caratteristici di  $\text{LiFePO}_4$  cristallino, i picchi sono di bassa intensità e larghi, il che indica che la struttura cristallina ha una coerenza a corto raggio.



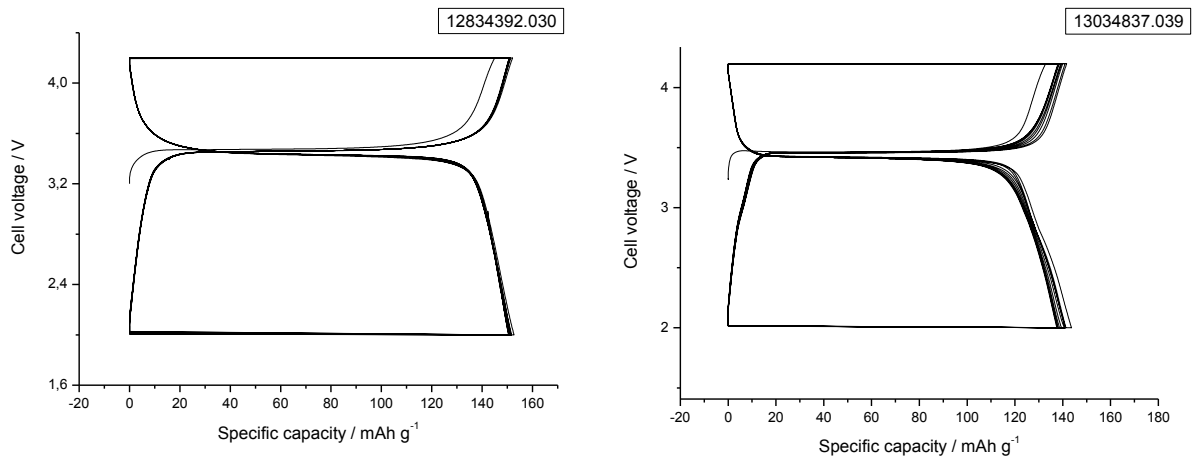
**Figura 6. Diffattogramma ai raggi X del  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico.**



**Figura 7. Diffattogramma ai raggi X del  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferrico.**

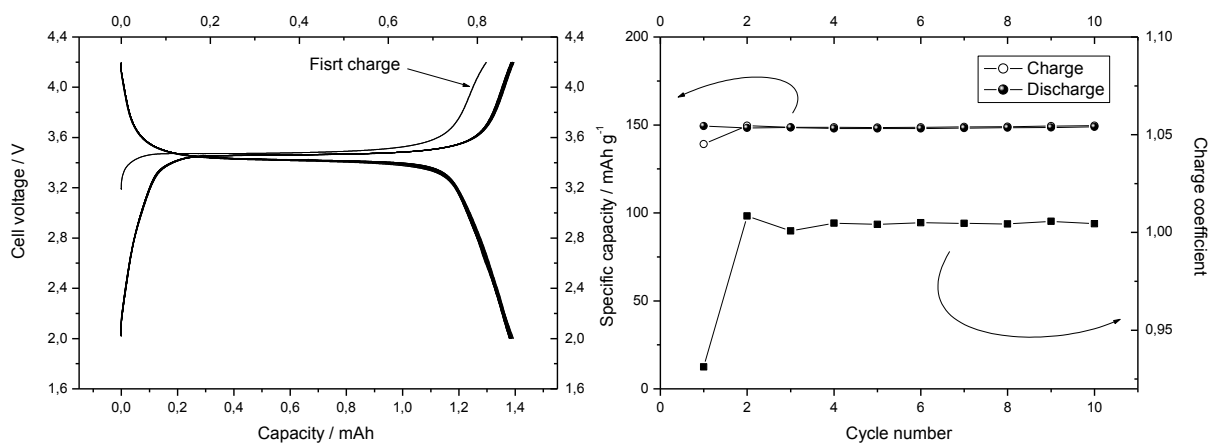
Per la preparazione degli elettrodi, il  $\text{LiFePO}_4$  ed il carbone (Super P) sono stati miscelati in un mortaio per 5 min. Il legante (Teflon, DuPont) è stato aggiunto alle polveri e la miscela è stata mescolata per ottenere un materiale plastico. Le quantità di legante e carbone sono state mantenute costanti (8% in peso di teflon e il 17 wt.% di carbone, rispettivamente). I nastri elettrodi compositi sono stati preparati tramite calandratura su rulli del materiale plastico ottenuto in precedenza. Gli elettrodi sono stati punzonati dal nastro elettrodi in forma di dischi, tipicamente con un diametro di 10 mm. Come celle sono stati usati dei raccordi idraulici a T in polipropilene. Come portacorrente sono stati usati dei cilindri in

acciaio inox (SS316). Il litio metallico è stato utilizzato come anodo e come elettrodo di riferimento mentre una fibra di vetro è stata utilizzata come separatore. Le celle sono state riempite con LP30 usato come elettrolita. Le prove di ciclazione sono state effettuate automaticamente con un ciclatore per batterie (Maccor 4000). La preparazione del catodo composito, delle celle e i test di prova è stata eseguita in una camera secca (UR <0.1% a 20 °C). La figura 8 mostra la caratterizzazione elettrochimica del  $\text{LiFePO}_4$ . In particolare sono riportati i profili di tensione per i primi dieci cicli eseguiti a C/10. Entrambi i materiali hanno presentato un profilo di tensione simile, esibendo una capacità specifica di 150 e 145  $\text{mAh g}^{-1}$ .



**Figura 8. Profili di tensione per i primi dieci cicli eseguiti a C/10 per la cella contenente  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico (sinistra) e dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferrico (destra).**

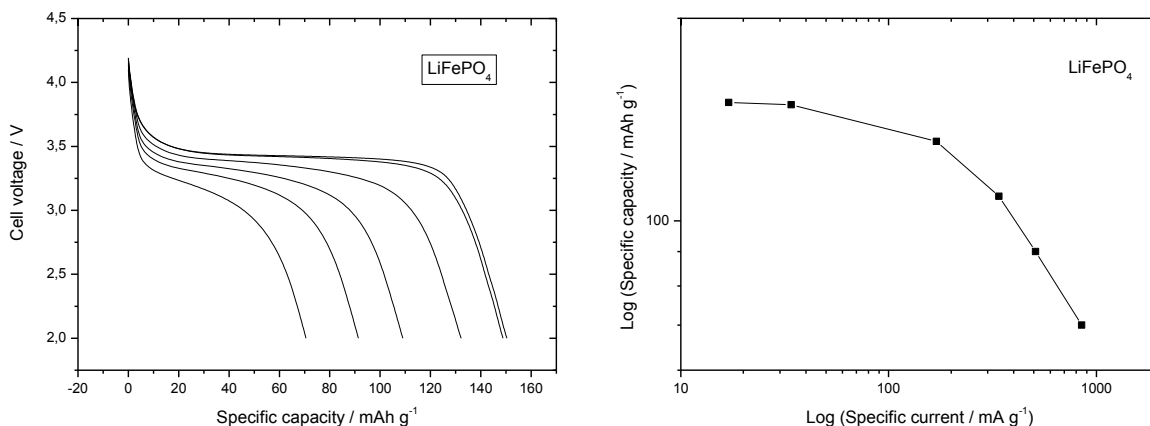
Una ulteriore caratterizzazione elettrochimica è stata portata avanti sul  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico.



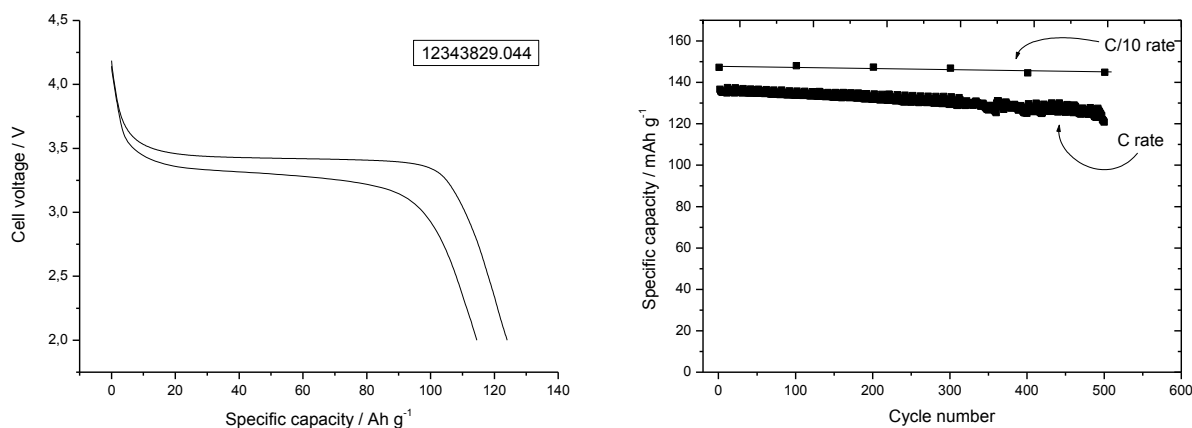
**Figura 9: A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico e ciclata a C/10 rate. A destra: capacità specifica in carica e scarica e coefficiente di carica.**

La figura 9 (a sinistra) mostra i profili di tensione in funzione della capacità per il materiale ciclato a C/10 tra 4.2 e 2.0 V. Sulla destra è possibile osservare la capacità specifica e il coefficiente di carica (definito come il rapporto tra la quantità di elettricità che deve essere immessa nella batteria per compensare la capacità precedentemente scaricata). La tensione iniziale dell'elettrodo era di circa 3,2 V. Con il procedere della carica la tensione dell'elettrodo aumenta fino a raggiungere un plateau situato a 3,48 V vs. Li. Alla fine del primo ciclo di carica l'elettrodo era in grado di de-intercalare 0.8 equivalenti di Li. In scarica la tensione raggiunge un plateau situato a 3,4 V vs. Li. Al termine della scarica l'elettrodo è stato in grado di intercalare

circa 0,9 Li eq. I profili di tensione nei cicli successivi si sovrappongono. La capacità specifica durante il primo ciclo di carica era di  $139 \text{ mAh g}^{-1}$  mentre la stessa si stabilizza intorno  $150 \text{ mAh g}^{-1}$  nei cicli successivi. Il coefficiente di carica è aumentato da 0,93 (valore rilevato al primo ciclo) a 1.008 (registrato al secondo ciclo) e poi si è stabilizzato ad un valore attorno 1.005 nei cicli successivi. I profili di tensione in funzione della capacità specifica per l'elettrodo ciclato a varie velocità di scarica/carica sono mostrati nella Figura 10. Alla velocità massima di scarica (5C) l'elettrodo è stato in grado di fornire  $70 \text{ mAh g}^{-1}$  (circa il 47% della capacità di consegna al tasso C/10). La tensione di scarica media diminuisce aumentando la corrente ed a 5C rate era di soli 3,2 V. L'effetto della corrente sulle prestazioni dell'elettrodo è riassunta nella figura 11, dove la capacità specifica è riportata, in un doppio diagramma logaritmico, in funzione della corrente specifica.



**Figura 10. A sinistra: profili di tensione per la cella contenente il  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. A destra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica.**



**Figura 11. A sinistra: profili di tensione per i primi due cicli per la cella contenente  $\text{LiFePO}_4$  ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico e ciclata a C/10 rate e C/ rate. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C rate. Ogni 100 cicli è stato effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10).**

La capacità specifica dell'elettrodo diminuisce con l'aumento della corrente. Per avere una capacità di ritenzione del 50% rispetto alla capacità C/10, la corrente specifica deve essere limitata a  $800 \text{ mAh g}^{-1}$ . La ritenzione di capacità in funzione del numero di cicli è illustrata in figura 11 a destra. La cella è stata scaricata a velocità pari a C rate. Ogni 100 cicli, è stato effettuato un ciclo di test condotto a corrente ridotta (C/10) per valutare la capacità specifica a bassa velocità di scarica. Il materiale ha mostrato una ottima capacità di ritenzione sia durante la prova ad alta velocità di scarica che durante i cicli a velocità di scarica ridotta. La ritenzione di capacità è stata del 99%, come valutato durante il ciclo di prova e del 91% come valutato durante i cicli a C rate.

### 3 Preparazione e caratterizzazione del materiale anodico ottimizzato

Per la crescita dei nano tubi di  $\text{TiO}_2$  sono stati utilizzati dei sottili fogli di titanio (Titania, Italia). I fogli di titanio avevano dimensioni di 55 millimetri  $\times$  15 millimetri con uno spessore di 0,5 mm, e sono stati coperti al fine di mostrare un'area attiva di  $1 \text{ cm}^2$ . Prima di tutto i fogli di titanio erano stati decapati per 3 minuti in una soluzione ottenuta sciogliendo HF (Carlo Erba) /  $\text{HNO}_3$  (Carlo Erba) (rapporto volumetrico di 1:3) in acqua deionizzata fino ad un volume finale di 100 ml. Prima della crescita dei nanotubi, i fogli di titanio sono stati anodizzati in una cella a tre elettrodi contenente una soluzione di KOH 1M (Carlo Erba). Il contro-elettrodo era un foglio di platino, mentre il riferimento era un elettrodo a calomelano standard. Per generare uno strato di ossido sulla superficie dei fogli che serve da ancoraggio per i nano tubi di  $\text{TiO}_2$ , è stata fatta passare una corrente ( $1 \text{ mA/cm}^2$ ) generata da un potenziostato / galvanostato (Solartron 1286) per 3 min. La crescita dei nanotubi è stata effettuata potentiostaticamente utilizzando come elettrolita una soluzione di glicole etilenico (EG) contenente 1% in peso di  $\text{H}_2\text{O}$  e lo 0,20% in peso di  $\text{NH}_4\text{F}$ . La corrente è stata fatta passare per 3 ore a 60 V. Dopo la crescita dei nanotubi, i campioni sono stati lavati in glicole etilenico e lasciati tutta la notte in un camera secca. I nano tubi così ottenuti si presentavano amorfi. Al fine di cristallizzare i nano tubi, i campioni sono stati posti in un forno tubolare (Lenton) e riscaldati in aria per 1.0 ora a  $400^\circ \text{C}$ . I nanotubi di titanio ossido sono stati ottenuti sottoforma di polvere graffiando la superficie del foglio e macinando la polvere in un mortaio di agata. Per la preparazione degli elettrodi, i nanotubi di titanio ossido ed il carbone (Super P) sono stati miscelati in un mortaio per 5 min. Il legante (Teflon, DuPont) è stato aggiunto alle polveri e la miscela è stata mescolata per ottenere un materiale plastico. Le quantità di legante e carbone sono state mantenute costanti (8% in peso di teflon e il 17 wt.%, di carbone, rispettivamente). I nastri elettrodici compositi sono stati preparati tramite calandratura su rulli del materiale plastico ottenuto in precedenza. Gli elettrodi sono stati punzonati dal nastro elettrodico in forma di dischi, tipicamente con un diametro di 10 mm. Come celle sono stati usati dei raccordi idraulici a T in polipropilene. Come portacorrente sono stati usati dei cilindri in acciaio inox (SS316). Il litio metallico è stato utilizzato come anodo e come elettrodo di riferimento mentre una fibra di vetro è stata utilizzata come separatore. Le celle sono state riempite con LP30 usato come elettrolita. Le prove di ciclazione sono state effettuate automaticamente con un ciclatore per batterie (Maccor 4000). La preparazione del catodo composito, delle celle e i test di prova sono stati eseguiti in una camera secca ( $\text{UR} < 0.1\%$  a  $20^\circ \text{C}$ ).

La figura 12 mostra la micrografia SEM dei nano tubi di ossido di titanio. Dalle immagini SEM è possibile valutare i parametri geometrici NTO quali la lunghezza media ed i diametri esterni ed interni medi, che sono intorno a  $7 \mu\text{m}$  (figura 12a), 200nm (figura 12b) e 100 nm (figura 12c), rispettivamente. La superficie del nanotubo è liscia, ma non lucida (figura 12a). La figura 13 mostra i risultati delle analisi XRD. Mentre i nanotubi di  $\text{TiO}_2$  formati dopo il processo di anodizzazione sono amorfi (dato non mostrato), il campione riscaldato a  $400^\circ \text{C}$  per 1.0 h è cristallino ed i nanotubi di  $\text{TiO}_2$  cristallizzano nella fase anatasio. La presenza di  $\text{TiO}_2$  in fase rutilo è esclusa dal fatto che il suo picco caratteristico, situato a  $27.8^\circ$ , è assente.

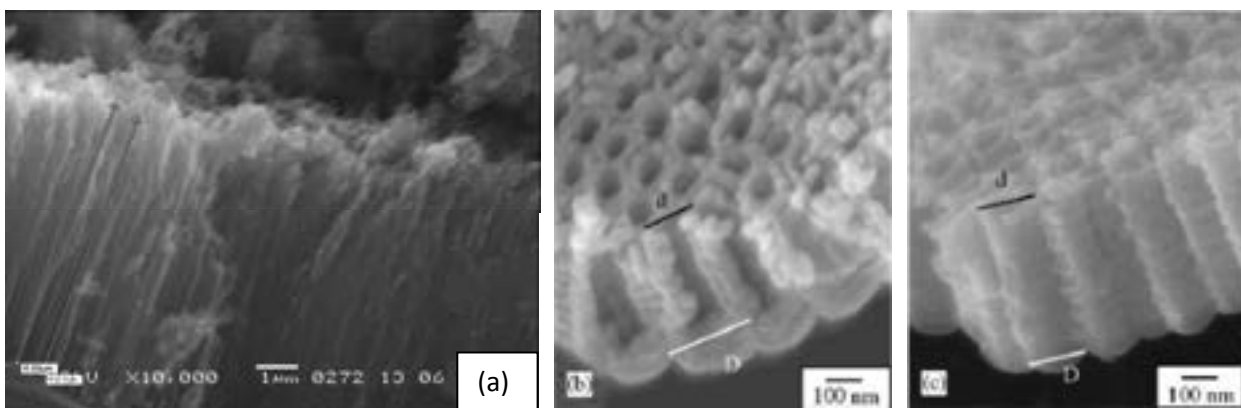
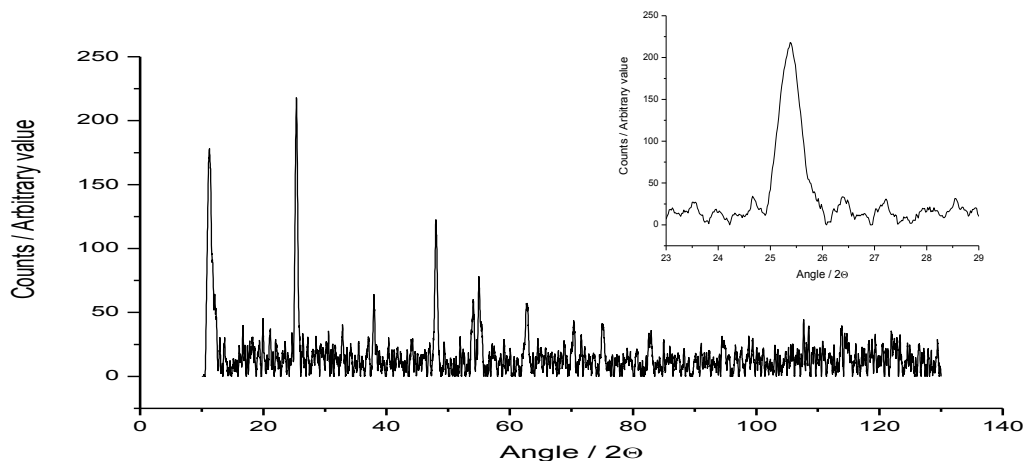


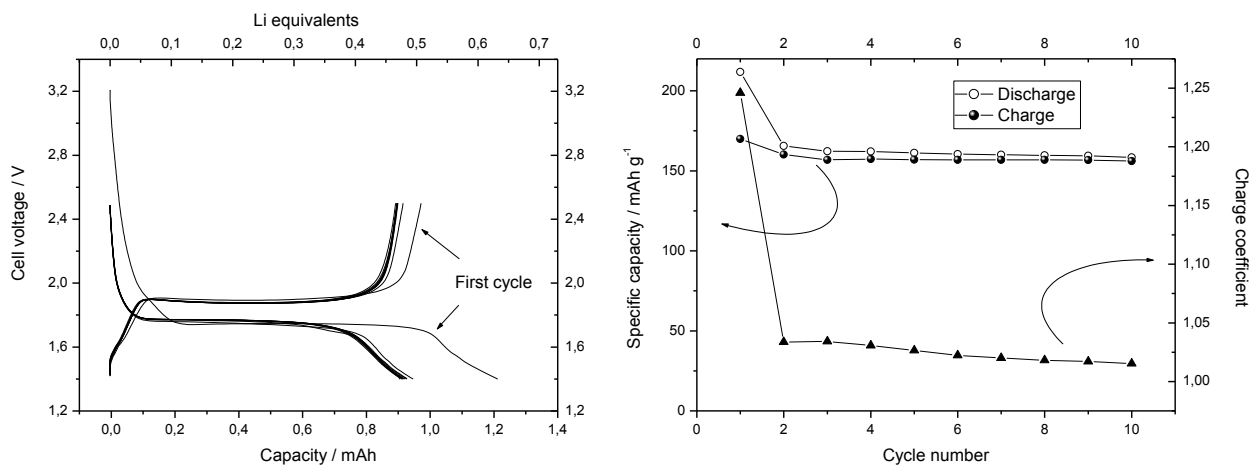
Figura12. Immagine al microscopio elettronico a scansione dei nanotubi di  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 13. Diffratogramma ai raggi X del campione di nanotubi di TiO<sub>2</sub>. A destra in alto: allargamento del diffratogramma nel range 23-29 gradi.**

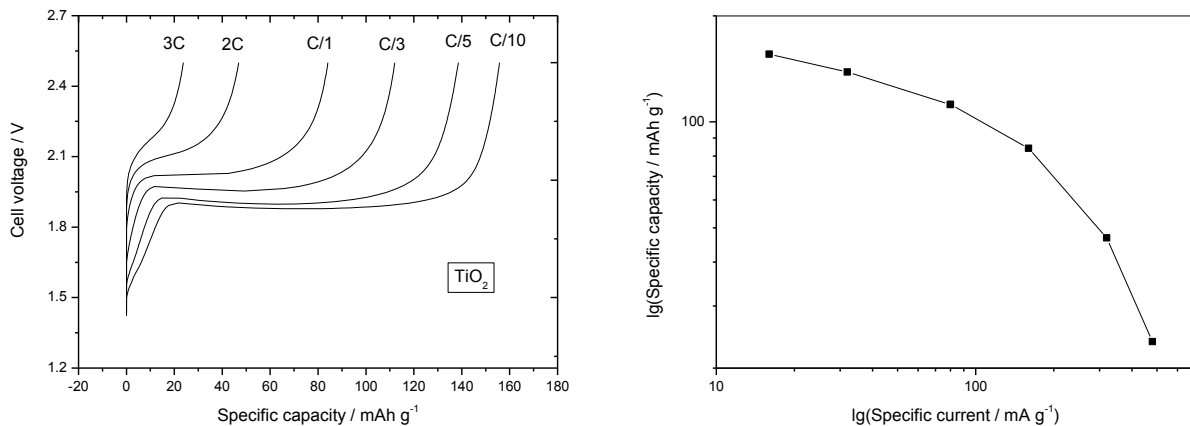
La Figura 14 mostra i risultati della caratterizzazione elettrochimica eseguita su un elettrodo di TiO<sub>2</sub> nanotubi ciclato tra 1,4 e 2,5 V a C/10. Sulla sinistra è possibile osservare i profili di tensione in funzione della capacità, mentre sulla destra sono riportati la capacità specifica (riferita al peso del materiale attivo) e il coefficiente di carica. Nella prima scarica/carica il profilo di tensione è molto diverso dai seguenti cicli. La tensione iniziale dell'elettrodo era di 3.20 V. Con il progredire della scarica la tensione dell'elettrodo diminuisce e dopo l'inserimento di 0,1 equivalenti di Li ha raggiunto un plateau a 1.75 V. La tensione è rimasta costante per l'ulteriore inserimento di 0,4 equivalenti di Li. Durante l'inserimento degli ultimi 0,1 equivalente di Li, la tensione è diminuita fino a raggiungere la tensione di fine carica. Al termine del primo ciclo di scarica, l'elettrodo è stato in grado di intercalare 0,6 equivalenti di Li.

Durante la carica la tensione ha raggiunto rapidamente un plateau a 1.89 V e de-intercalato circa 0,5 Li eq. prima di raggiungere la tensione di fine carica. La capacità specifica durante il primo ciclo è stata di 212 mAh g<sup>-1</sup> in scarica e 170 mAh g<sup>-1</sup> in carica. Il materiale presenta una capacità irreversibile al primo ciclo di circa il 20% della capacità iniziale scaricata. Il coefficiente di carica è stato di ben 1.246. A partire dal secondo ciclo, il coefficiente di carica è fortemente diminuito raggiungendo un valore molto vicino, ma sempre superiore, all'unità. Il valore minimo raggiunto al 10 ° ciclo era 1.015.



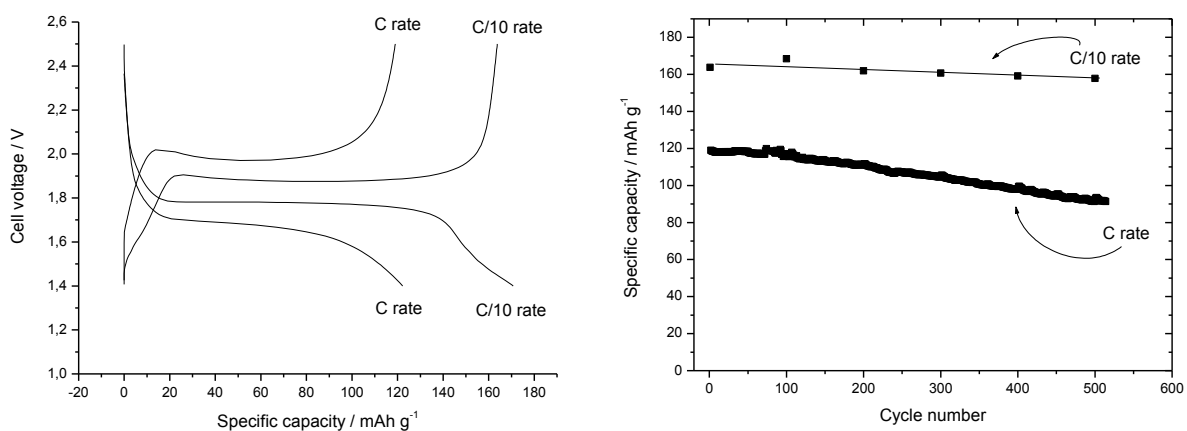
**Figura 14. A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente i nanotubi di TiO<sub>2</sub> e ciclata a C/10 rate. A destra: capacità specifica in carica e scarica e coefficiente di carica.**

I profili di tensione in funzione della capacità specifica per l'elettrodo ciclato a varie velocità di scarica/carica sono mostrati nella figura 15.



**Figura 15. A sinistra: profili di tensione per la cella contenente i nanotubi di TiO<sub>2</sub> e ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/3, C, 2C e 3C. A destra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica.**

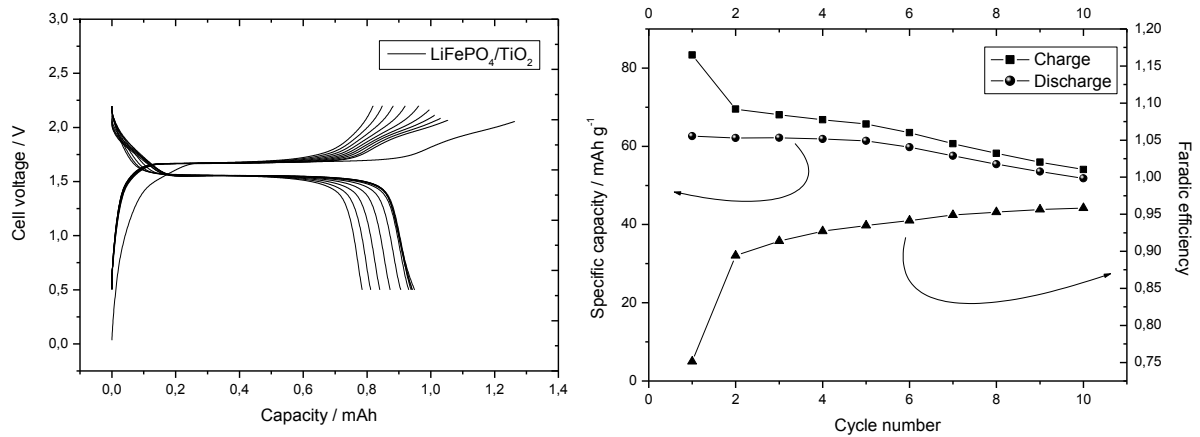
Sulla sinistra è possibile osservare i cambiamenti nei profili di tensione per l'elettrodo di TiO<sub>2</sub> a varie velocità di carica. Alla velocità massima di carica (3C) l'elettrodo è stato in grado di fornire 23 mAh g<sup>-1</sup> (circa il 15% della capacità di consegna al C/10 tasso) con una tensione media di carica di 2,16 V. La capacità LiFePO<sub>4</sub> era meno sensibile alla aumento di corrente rispetto al TiO<sub>2</sub>. La capacità specifica dell'elettrodo TiO<sub>2</sub> diminuisce rapidamente con l'aumento della corrente rispetto all'elettrodo LiFePO<sub>4</sub>. Per avere una capacità di ritenzione del 50% rispetto alla capacità C/10, la corrente specifica deve essere limitata a 200 mAh g<sup>-1</sup>. La ritenzione di capacità in funzione del numero di cicli è illustrata in figura 16. La cella è stata scaricata a velocità pari a C rate. Ogni 100 cicli, è stato effettuato un ciclo di test condotto a corrente ridotta (C/10) per valutare la capacità specifica a bassa velocità di scarica. Il materiale ha mostrato una buona capacità di ritenzione sia durante la prova ad alta velocità di scarica che durante i cicli a velocità di scarica ridotta. La perdita di capacità dopo 500 cicli è stata inferiore all'1.0%, così come valutato durante i cicli di prova a corrente di scarica ridotta. La ritenzione di capacità è stata del 77% come valutata durante i cicli a C rate.



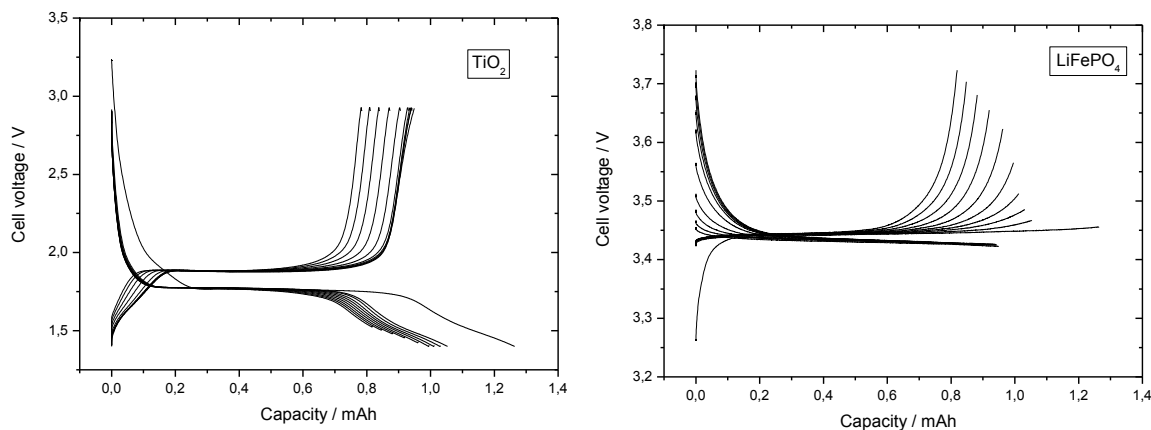
**Figura 16. A sinistra: profili di tensione per i primi due cicli per la cella i nanotubi di TiO<sub>2</sub> e ciclata a C/10 rate e C/ rate. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C rate. Ogni 100 cicli è stato effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10).**

## 4 Realizzazione di batterie litio-ione di piccola taglia con i materiali ottimizzati

Gli elettrodi realizzati in precedenza sono stati accoppiati tra loro al fine di realizzare una batteria litio ione del tipo  $\text{LiFePO}_4/\text{TiO}_2$ . Gli elettrodi sono stati assemblati a sandwich e l'elettrodo a base di  $\text{TiO}_2$  è stato usato come anodo mentre quello a base di  $\text{LiFePO}_4$  è stato utilizzato come catodo. Tra i due elettrodi è stata posta una fibra di vetro come separatore. Un disco di litio posizionato ortogonalmente rispetto agli elettrodi è stato utilizzato come elettrodo di riferimento. Le celle al litio e le batterie agli ioni di litio sono state riempite con una soluzione 1M di  $\text{LiPF}_6$  in etilene carbonato/carbonato etilico (1/1). Le prove di ciclazione sono state effettuate automaticamente con un ciclatore per batterie (Maccor 4000). La preparazione delle batterie è stata effettuata in una camera secca (UR <0.1% a 20 ° C). L'elettrodo a base di  $\text{LiFePO}_4$  aveva un peso di circa 12.4 mg con un carico catodico pari a 9,3 mg. Considerando la capacità specifica del materiale valutata durante i cicli a C/10 rate (150 mAh  $\text{g}^{-1}$ ) la capacità dell'elettrodo era circa 1,4 mAh. L'elettrodo a base di  $\text{TiO}_2$  aveva un peso di circa 7.3 mg con un carico anodico pari a 5,5 mg. Durante il primo ciclo di scarica a C/10 rate il materiale anodico aveva mostrato una capacità specifica pari a 212 mAh  $\text{g}^{-1}$ . Usando questo valore la capacità dell'elettrodo è stata valutata pari a 1,16 mAh. Da questo calcolo risulta che la cella era limitata dall'anodo e che la capacità del catodo era circa il 12% superiore alla capacità dell'anodo. La batteria litio-ione è stata fatta ciclare a C/10 rate per dieci cicli. Sono stati utilizzati due condizioni di fine carica (ECC, dall'inglese End Charge Condition). Il primo ECC è stato impostato rispetto alla anodo di  $\text{TiO}_2$ . La carica è stata interrotta quando la tensione dell'elettrodo  $\text{TiO}_2$  risultava inferiore a 1,4 V contro Li. La seconda ECC è stata impostata rispetto alla tensione di batteria il cui limite superiore è stato fissato pari a 2,2 V. La condizione di fine scarica (EDC, dall'inglese End Discharge Condition) è stata valutata rispetto alla tensione di batteria e impostato a 0,5 V. La figura 17 (a sinistra) riporta i profili di tensione per la batteria agli ioni di litio a base di  $\text{LiFePO}_4$  come catodo e  $\text{TiO}_2$  come anodo ciclata a C/10 rate (1,0 mA) per dieci cicli. La tensione iniziale della batteria era di circa 0,0 V in quanto entrambi gli elettrodi mostravano la stessa tensione iniziale di 3,2 V contro Li. Dopo aver iniziato a caricare la cella la tensione è aumentata, e dopo che è passata una carica di 0,24 mAh la tensione ha raggiunto un plateau localizzato a 1,67 V. Tale valore è rimasto costante fino a quando è stata erogata una carica di 1,0 mAh. Successivamente la tensione di cella è aumentata raggiungendo la prima ECC. La quantità totale di corrente di carica immagazzinata è stata di 1,26 mAh (un po' superiore alla capacità dell'anodo). Successivamente la cella è stata scaricata alla stessa corrente usata per la carica. La tensione di cella è diminuita raggiungendo un plateau di tensione a 1,55 V. La tensione è rimasta costante durante il processo di scarica e improvvisamente è diminuita poco prima della EDC. La capacità complessiva recuperata in scarica era di 0,94 mAh. La cella ha presentato una capacità irreversibile al primo ciclo di circa il 25% della capacità iniziale caricata. Nei seguenti 5 cicli la cella ha continuato ad erogare la stessa capacità in scarica. Successivamente si è notato una severa diminuzione della capacità e la cella ha iniziato a perdere capacità ad una velocità del 3% per ciclo. In figura 17 (a destra) è possibile osservare la capacità specifica erogata (riferita alla somma dei pesi dei materiali attivi contenuti negli elettrodi) in carica e in scarica e l'efficienza faradica (definita come il rapporto tra la quantità di elettricità ripristinata e la quantità di energia elettrica immessa nella cella). La capacità specifica durante il primo ciclo era di 83 mAh  $\text{g}^{-1}$  in carica e 62 mAh  $\text{g}^{-1}$  in scarica. L'efficienza faradica registrata al primo ciclo era pari a 0,75.

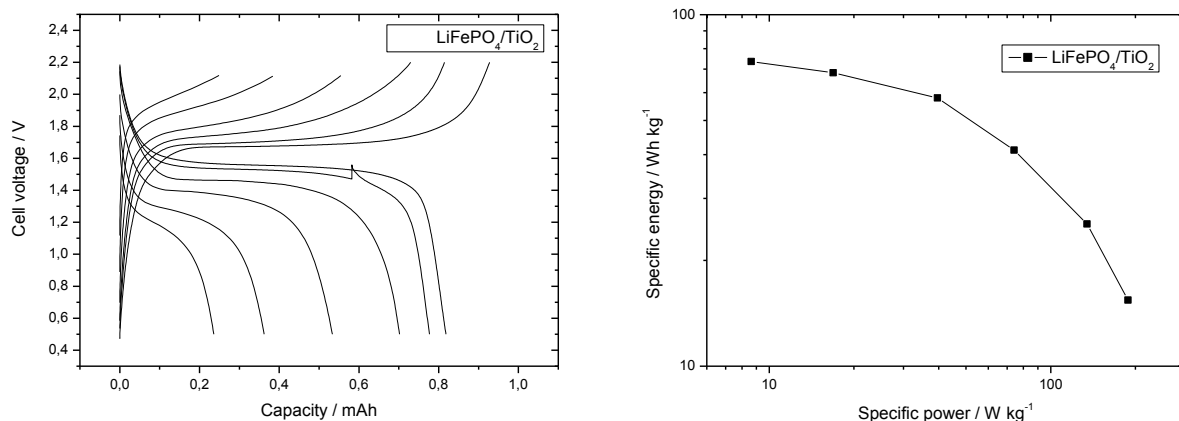


**Figura 17. Sinistra: profili di tensione per una cella a base di LiFePO<sub>4</sub> usato come catodo e TiO<sub>2</sub> usato come anodo e ciclata a C/10 rate (1,0 mA) per dieci cicli. Il carico catodico di materiale attivo (LiFePO<sub>4</sub>) era di 9,3 mg, mentre il carico anodico di materiale attivo (TiO<sub>2</sub>) era 5,5 mg. A destra: la capacità specifica in carica e scarica per la cella descritta precedente. La capacità specifica è riferita alla somma dei pesi dei materiali attivi contenuti negli elettrodi. Nella figura è anche riportata l'efficienza faradica (asse a destra).**



**Figura 18. Profili di tensione per la cella litio-ione descritta nella figura precedente riferiti all'elettrodo a base di TiO<sub>2</sub> (a sinistra) e l'elettrodo a base di LiFePO<sub>4</sub> (a destra) rispetto ad un elettrodo di litio metallico utilizzato come elettrodo di riferimento.**

A partire dal secondo ciclo, l'efficienza faradica è aumentata raggiungendo un valore di 0,96 dopo 10 cicli. In figura 18 i profili di tensione del TiO<sub>2</sub> (a sinistra) e LiFePO<sub>4</sub> (a destra) per la cella agli ioni di litio precedentemente descritta è riportato rispetto al litio metallico utilizzato come elettrodo di riferimento. Da questa figura si possono estrapolare diverse informazioni: 1) Durante il primo ciclo di carica l'elettrodo di TiO<sub>2</sub> raggiunge la soglia relativa alla prima EDC (1,4 V contro Li), mentre la tensione dell'elettrodo LiFePO<sub>4</sub> era ancora 3,45 V (il valore di plateau). 2) Durante i seguenti quattro cicli l'elettrodo di TiO<sub>2</sub> in scarica ha raggiunto sempre la soglia di 1,4 V, mentre la tensione terminale dell'elettrodo LiFePO<sub>4</sub> è progressivamente aumentata. 3) Dopo il quinto ciclo la tensione del LiFePO<sub>4</sub> ha raggiunto un valore di 3,6 V. Di conseguenza la tensione di cella ha raggiunto la seconda condizione di ECC (2,2 V totali) senza che il TiO<sub>2</sub> fosse completamente ridotto. 4) Nei cicli successivi la tensione finale di entrambi gli elettrodi è progressivamente aumentata e al 10° ciclo l'elettrodo catodico e quello anodico hanno raggiunto una tensione di 3,72 V e 1,52, rispettivamente. Da queste evidenze segue che la cella è rimasta anodo limitata solo durante i primi cinque cicli. Durante questo cicli il TiO<sub>2</sub> è stato completamente ridotto e la cella è stata in grado di fornire la piena capacità. Dopo il quinto ciclo la cella è diventata limitata dal catodo.



La figura 19. Sinistra: profili di tensione di carica/scarica per la cella litio-ione descritta in figura 15 e ciclata a varie velocità di scarica in funzione della capacità erogata. La cella è stata caricata e scaricata a C/10, C 5, C/2, 1C, 2C e 3C rate. Destra: grafico doppio logaritmico dell'energia specifica in funzione della potenza specifica (plot di Ragone). I valori specifici sono stati calcolati basandosi sulla somma del peso dei materiali attivi contenuti in entrambi gli elettrodi.

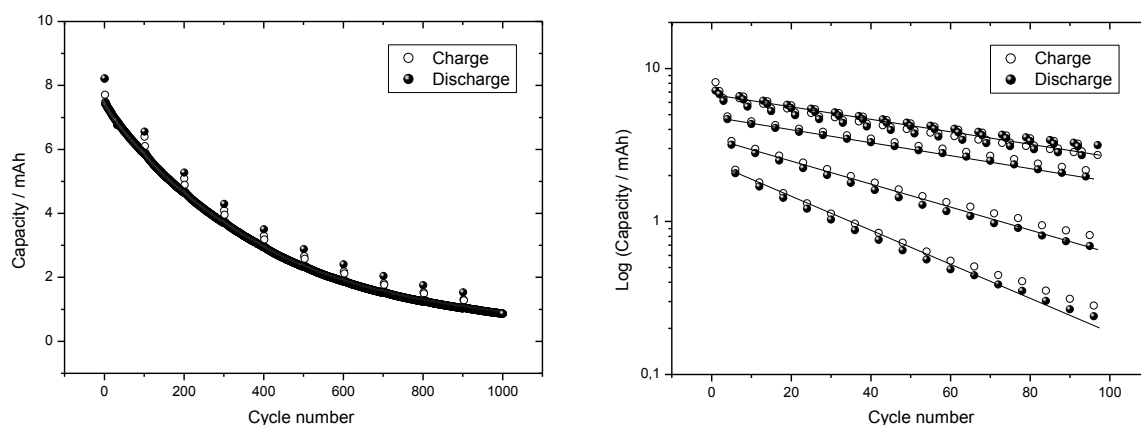


Figura 20. Capacità specifica in funzione del numero di cicli per due celle agli ioni di litio basati sulla coppia LiFePO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. A sinistra: la cella è stata ciclata a C rate. Ogni 100 cicli è stata effettuata un ciclo di prova a corrente ridotta (C/10) per valutare la capacità specifica a bassa velocità di scarica. Destra: grafico semi-logaritmico della capacità in funzione del numero di cicli per una cella scaricata a rate pari a C/10, C / 5, C / 2, 1C, 2C e 3C.

Tale risultato può essere attribuito ad un irreversibile riduzione degli ioni litio durante il processo di carica/scarica legato al fatto che una frazione degli ioni litio inseriti nel TiO<sub>2</sub> è rimasta intrappolata nell'elettrodo. Di conseguenza solo una parte degli ioni litio inseriti nel elettrodo negativo durante la fase di carica è stata rimossa nel ciclo successivo e reinserita nell'elettrodo positivo. Questo processo ha determinato un aumento della tensione dell'elettrodo a base di LiFePO<sub>4</sub>. L'intrappolamento del litio nell'elettrodo negativo è anche responsabile della diminuzione di capacità osservata dopo il 5° ciclo. La figura 19 (a sinistra) mostra i profili di tensione per la cella agli ioni di litio in cicli eseguiti a varie velocità di carica/scarica. La cella è stata caricata e scaricata a C/10, C / 5, C/2, 1C, 2C e 3C rate. La figura 19 (a destra) riassume i risultati in un grafico doppio logaritmico in cui l'energia specifica è riportata in funzione della potenza specifica (plot di Ragone). I valori specifici sono stati riferiti alla somma dei pesi dei materiali attivi contenuti nei rispettivi elettrodi. A bassa potenza specifica (8 W kg<sup>-1</sup>) la cella era in grado di stoccare 73 Wh kg<sup>-1</sup> di energia. L'energia specifica diminuisce con l'aumentare della potenza specifica e la cella è in grado di stoccare 15 Wh kg<sup>-1</sup> di energia quando è scaricata a 190 W kg<sup>-1</sup>.

La figura 20 mostra l'andamento del ciclo di vita di due batterie agli ioni di litio basate sulla coppia redox  $\text{LiFePO}_4/\text{TiO}_2$ . Sulla sinistra è possibile osservare la variazione della capacità in funzione del numero di cicli per una cella scaricata a C rate. Per valutare la capacità specifica a bassa velocità di scarica un ciclo di prova a corrente ridotta (C/10) è stato effettuato ogni 100 cicli. Dal grafico si nota come la capacità diminuisce seguendo un andamento riconducibile ad un decadimento esponenziale di primo ordine. Indicando con n il numero di cicli, l'andamento della capacità in funzione dei cicli può essere descritto come  $\text{Capacità} = y^\circ + Ae^{(-n/t1)}$  dove  $y^\circ = 0.253$ ,  $A = 7,2$  e  $t1 = 405,7$ . La figura 20 (a destra) mostra il diagramma semi logaritmico della capacità in funzione del numero di cicli per una cella scaricata a varie velocità. Come è possibile osservare dalla pendenza delle curve, la perdita di capacità in funzione del numero dei cicli aumenta all'aumentare della velocità di scarica.

## 5 Preparazione delle stese anodiche e catodiche

I materiali attivi utilizzati per la preparazione degli anodi e catodi per batterie litio ione sono stati il litio ferro(II) fosfato e l'ossido di titanio. Come conduttore elettronico è stato utilizzato il carbone Super P (MMM) mentre come legante è stato utilizzato il copolimero polivinilidene difluoruro-esafuoro propilene (PVDF-HFP - Aldrich). Il copolimero è sciolto in cicloesano (Aldrich) mentre lo ftalato dibutile (BDH) è stato utilizzato come elasticizzante. Le stese sono state effettuate utilizzando come supporto un foglio di alluminio.

### 5.1 Strumentazioni utilizzate

La densità picnometrica dei materiali è stata determinata utilizzando il Picnometro ad elio Accupyc della Micromeritics. Per la preparazione della binder solution e delle sospensioni (slurry) sono stati utilizzati il giragire a rulli della General Control ed il mulino planetario e vibromulino della Retsch. Nella stesa dei catodi sono stati utilizzati ottavini della RK Print-Coat Instruments Ltd.

### 5.2 Calcoli della densità teorica e della porosità degli elettrodi

Nel calcolo della densità teorica del composito necessaria per valutare la porosità dell'elettrodo è stata utilizzata l'equazione (1) [13]. I valori delle densità picnometriche dei singoli componenti presentati nelle tabelle 3 e 4 sono stati determinati mediante un picnometro ad elio.

**Tabella 3. Densità picnometrica dei costituenti del composito anodico**

materiale	TiO2	Carbone Super P	PVDF-HFP
Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	3.90	2.13	1.77

La densità teorica degli elettrodi compositi è calcolata mediante l'equazione (1) :

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

Dove:  $d_t$  - è la densità teorica dell'elettrodo denso (a porosità 0%) [g/cm<sup>3</sup>]

$d_{p(i)}$  - è la densità picnometrica di componente  $i$  [g/cm<sup>3</sup>]

$x$  - è la frazione in peso del componente  $i$

**Tabella 4. Densità picnometrica dei costituenti del composito catodico**

materiale	LiFePO4	Carbone Super P	PVDF-HFP
Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	3.56	2.13	1.77

La *densità geometrica* degli elettrodi è stata calcolata mediante equazione:

$$d_a = \frac{m_s}{v_s} \quad (2)$$

dove:  $d_a$  – è la densità geometrica del campione [g/cm<sup>3</sup>]  
 $m_s$  – è la massa del campione [g]  
 $v_s$  – è il volume del campione [cm<sup>3</sup>]

La *porosità* degli elettrodi compositi è stata calcolata dall'equazione (3)

$$p = \frac{d_t - d_a}{d_t} 100 \quad (3)$$

dove:  $p$  – è la porosità dell'elettrodo[%]  
 $d_a$  – è la densità geometrica dell'elettrodo [g/cm<sup>3</sup>] ( equazione 2)  
 $d_t$  – è la densità teorica dell'elettrodo [g/cm<sup>3</sup>] ( equazione 1)

In precedenza sono stati definiti i rapporti ottimali tra il materiale attivo e il conduttore elettronico pari a 8:1 per il catodo e 5:1 per l'anodo. Di conseguenza per questi rapporti materiale attivo/conduttore elettronico è stata calcolata la densità teorica dei catodi a diversa percentuale di PVDF ( Tabella 5 ).

**Tabella 5. Composizione e densità teorica degli elettrodi**

Componente	Catodo	Anodo
Materiale attivo	80%	75%
Super P	10%	15%
PVDF-HFP	10%	10%
Densità teorica	3.04 g/cm <sup>3</sup>	3.13 g/cm <sup>3</sup>

## 6 Preparazione degli elettrodi

Le proprietà dell'elettrodo composito dipendono sia dai materiali di partenza che dal metodo di preparazione [14-16]. Ci sono tre principali modi di preparazione dei manufatti compositi ceramico/polimero:

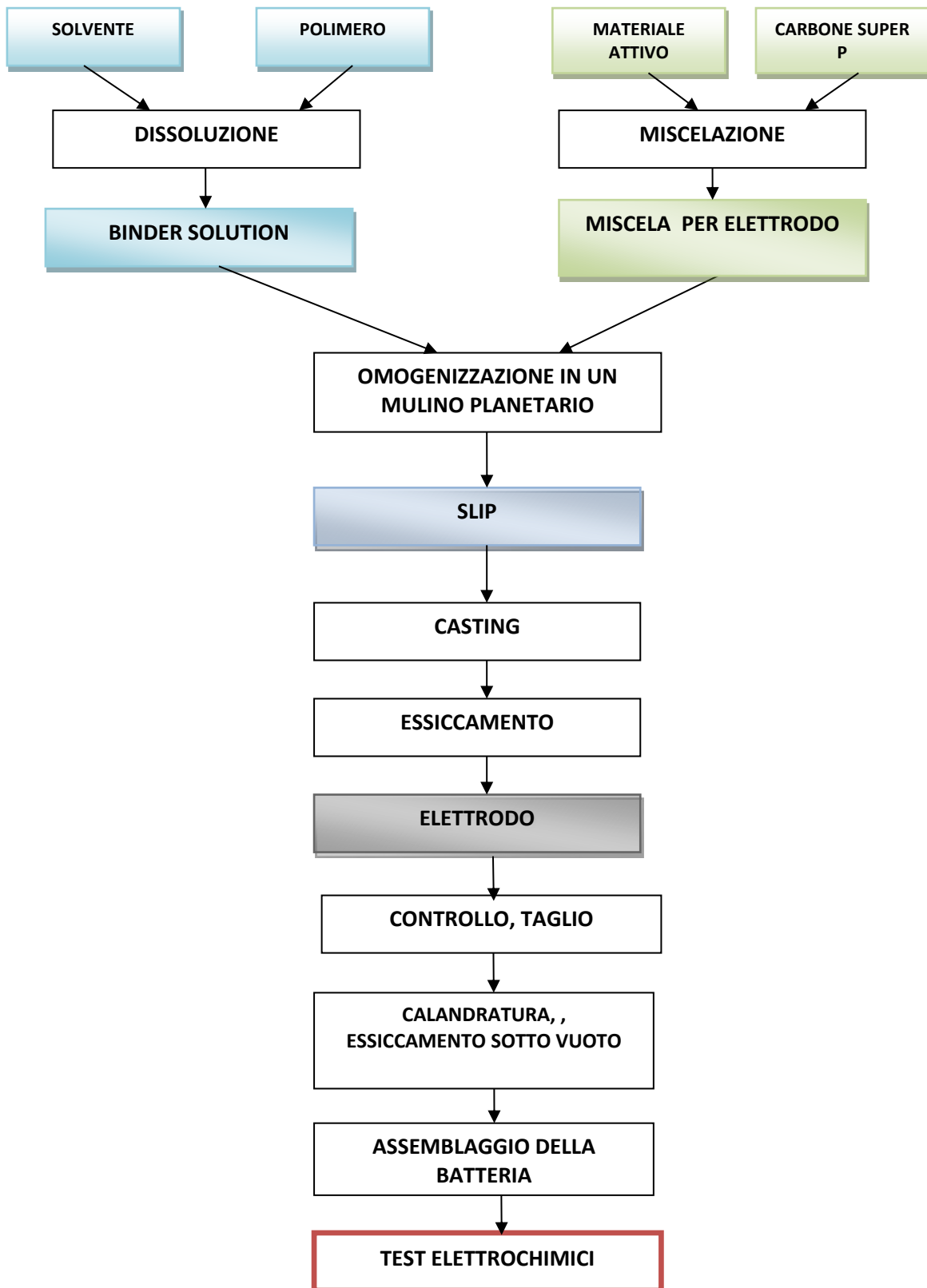
- miscelare il filler inorganico con il solvente e successivamente aggiungere il legante
- miscelare il polimero con il solvente formando una soluzione viscosa (binder solution) alla quale in seguito viene aggiunto un filler inorganico
- preparare separatamente la binder solution e una miscela di filler organico con il solvente, quindi mescolarli [5].



**Figura 21. Immagini relative alla preparazione degli elettrodi**

La scelta del modo di procedere dipende da una serie di fattori derivanti dalle proprietà del sistema filler inorganico/polimero/solvente. Sulle proprietà e sulla morfologia del film anodico possono influire la composizione chimica dei materiali utilizzati, la grandezza, la forma e la distribuzione delle loro particelle, l'area superficiale specifica, densità, ecc.

Basandosi sulle esperienze precedenti si è deciso di preparare gli anodi secondo lo schema presentato nello schema 1. In breve in una giara in teflon alla soluzione di cicloesano e PVDF-HFP (binder solution) viene aggiunta una miscela del materiale attivo e del carbone. Quindi la giara viene posta in un mulino planetario e miscelata fino ad ottenere uno slurry (slip) omogeneo. Dopo le prime prove si è concluso che è necessaria l'aggiunta di un plastificante (ftalato dibutile). Lo slurry è steso mediante un ottavino a fessure calibrate su un supporto in alluminio ed essiccato all'aria, sotto cappa. Dopo l'essiccamento è stata controllata la superficie dell'elettrodo e l'aderenza al supporto e calcolato il carico (la quantità di materiale attivo per  $\text{cm}^2$ ). Per rendere la superficie e lo spessore più uniformi in alcuni casi è stato necessario calandrare l'elettrodo. Gli elettrodi con le caratteristiche migliori sono stati scelti per le caratterizzazioni elettrochimiche. Nella figura 21 sono presentate le immagini relative alla preparazione dell'anodo secondo lo schema presentato nello schema 1.



Schema 1. Schema del processo di preparazione degli elettrodi

## 6.1 Preparazione della binder solution

La binder solution è stata preparata sciogliendo 5% in peso di PVDF-HFP in cicloesano in una bottiglia in vetro fino ad ottenere una soluzione omogenea. Per facilitare lo scioglimento la bottiglia periodicamente è stata riscaldata a 70°C.

## 6.2 Preparazione dello slurry

La morfologia e le proprietà meccaniche dell'elettrodo derivano dalle proprietà dello slurry cioè dalla sua omogeneità, viscosità e stabilità nel tempo. Quando la sospensione è troppo densa la superficie della stesa non è uniforme e presenta difetti; ad esempio rimangono intrappolate bolle d'aria che creano crateri sulla superficie dell'elettrodo durante l'essiccamento. Invece quando lo slurry è troppo liquido lo spessore della stesa non è uniforme. Inoltre spesso può risultare impossibile ottenere un elettrodo con la composizione richiesta.

Nella preparazione dello slurry sono state utilizzate le giare in teflon (realizzate in officine ENEA), di una capacità di circa 50 cm<sup>3</sup>, munite di due sfere in teflon di 13g di peso (figura 21.2) e un mulino planetario della Retsch. In seguito ad alcune prove preliminari è stato fissato il tempo di miscelazione di 4 ore al 60% + 12 ore al 15% della potenza massima del mulino. Le ricette sono state formulate in maniera tale che la quantità totale dello slurry nel mulino è stata di circa 18 - 20 g.

La viscosità dello slurry dipende dal rapporto tra filler, solvente e legante. Il rapporto tra filler e legante è stato prefissato. Il polimero fluorurato PVDF-HFP è abbastanza difficile da sciogliere così la maggior parte del solvente necessario è fornita con la binder solution. Di solito è necessaria una ulteriore aggiunta del solvente.

L'omogeneità dello slurry dipende da modo, tempo e velocità di miscelazione.

I valori relativi alla composizione dell'elettrodo (tabella 5) cioè il rapporto tra materiale attivo, conduttore elettronico e legante sono stati già fissati prima. Quindi è stata controllata l'influenza sul manufatto del:

- modo di miscelare il materiale attivo con carbone
- tempo e modo di miscelazione in mulino planetario
- quantità del plastificante aggiunto.

Per studiare l'influenza del modo di miscelare il materiale attivo con carbone sono stati preparati slip utilizzando la polvere materiale attivo/conduttore elettronico miscelata in due modi: solo vagliatura, vagliatura e miscelazione/macinazione con il vibro mulino della Retsch. Alla fine di queste prove si è concluso che è necessaria una intima miscelazione di materiale attivo e conduttore elettronico, altrimenti l'elettrodo dopo essiccamento si spacca in piccole scaglie (figura 22.1 e 22.5). Questo fenomeno si è presentato sia nella preparazione dei catodi, che degli anodi.

Inizialmente il tempo di miscelazione dello slurry è stato variato da 1 ora fino 22 ore. Nonostante ciò gli elettrodi ottenuti hanno presentato difetti (bolle d'aria, scaglie ecc.) Quindi data la forte quantità del materiale attivo richiesta pari a 15 - 20 mg/cm<sup>2</sup> si è reso necessario l'uso di un *plastificante*. Sulla base di esperienze precedenti come plastificante è stato scelto il ftalato dibutile anche perché è abbastanza facile da rimuovere. Inoltre l'uso di un plastificante poi rimosso contribuisce a creare un ulteriore porosità nell'elettrodo. La quantità di plastificante variava da 5 a 18% della massa dell'elettrodo (tabella 6).

Nella tabella 6 ci sono alcune informazioni riguardanti l'ottimizzazione del tempo di miscelazione e del contenuto del plastificante negli elettrodi.

**Tabella 6. Tempo di miscelazione e contenuto di plastificante nei differenti elettrodi preparati.**

N°	Set	Elettrodo	Miscelazione <sup>1</sup>	Tempo / ore	Consistenza dello slurry <sup>2</sup>	% Plast.	Carico m.a. mg/cm <sup>2</sup>	Elettrodo essiccato <sup>3</sup>
1	C.1.A.1.1	catodo	VM	2	++	-	-	--
2	C.0.B.1.1	catodo	V	2	++	-	-	--
3	C.1.A.1.2	catodo	VM	4	+	-	12.0	+-
4	C.0.B.1.2	catodo	V	4	+		-	-
5	C.1.A.1.3	catodo	VM	18	+	15.5	8.4	+
6	C.0.B.1.3	catodo	V	18	+	15.5	13.7	+
7	C.1.A.2.1	catodo	VM	3.5	-	-	-	-
8	C.1.B.2.1	catodo	VM	3.5	+	18	20.0	+
9	C.1.A.2.2	catodo	VM	36	+	-	19.1	+-
10	C.1.B.2.2	catodo	VM	36	-+	18	22.2	+-
11	C.1.A.3.1	catodo	VM	6.5	+	10	22.5	+-
12	C.1.A.4.1	catodo	VM	18	+	13	19.5	+-
13	A.1.A.1.1	anodo	VM	3.5	-	-		--
14	A.0.B.1.1	anodo	V	3.5	++	-		---
15	A.1.A.1.2	anodo	VM	24	+			--
16	A.0.B.1.2	anodo	V	24	+			--
17	A.1.A.1.3	anodo	VM	18	+	15	10	+
18	A.0.B.1.3	anodo	V	18	+	15	12	+-
19	A.1.A.2.1	anodo	VM	18	+	5	-	-
20	A.1.B.2.1	anodo	VM	18	+	8.5	15	-
21	A.1.A.3.1	anodo	VM	18	+	15	11.2	+
22	A.1.B.2.1	anodo	VM	18	+	12.5	12	+

Legenda:

<sup>1</sup> Miscelazione carbone/materiale attivo: (V) = solo vagliatura, (VM) = vagliatura + mulino Retch.

<sup>2</sup> Consistenza slurry: (++) = troppo denso, (+) = giusto, (-) = troppo liquido.

<sup>3</sup> Aspetto dell'elettrodo: (-) difetti o schegge, (-+) = abbastanza buono, (+) = buono.

Nella figura 22 sono mostrate le immagini di alcuni dei campioni elencati in tabella 6.



Figura 22. Ottimizzazione degli elettrodi preparati nei laboratori ENEA.

Dato che si è resa necessaria l'aggiunta di ftalato prima del montaggio in cella, gli elettrodi sono stati sottoposti a un trattamento termico per rimuovere il plastificante. L'andamento dell'eliminazione dello ftalato è stato controllato mediante l'analisi termica. In figura 23 sono presentate le curve TGA del catodo a diversi tempi di trattamento termico.

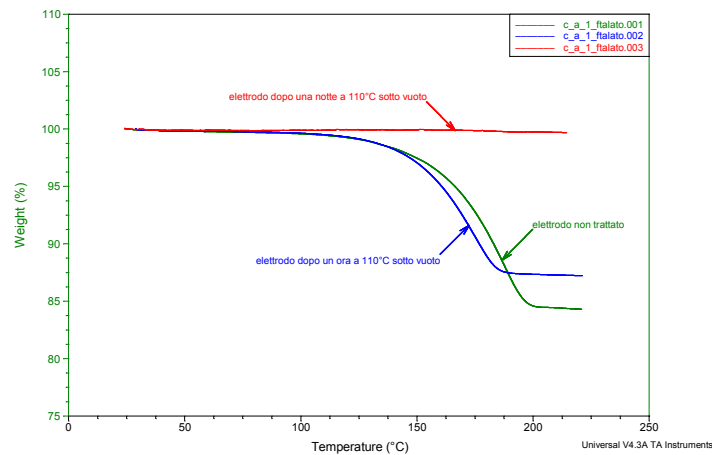


Figura 23. Controllo della rimozione dello ftalato dall'elettrodo tramite termogravimetria.

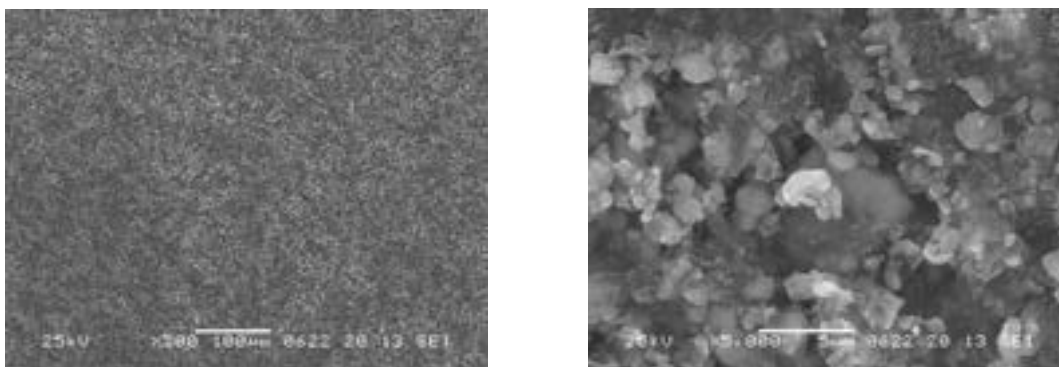
### 6.3 Proprietà degli elettrodi

In seguito alle diverse prove effettuate è stata stabilita la procedura e sono state determinate le quantità di plastificante il tempo, e la modalità di miscelazione e gli altri parametri operativi. Successivamente sono stati preparati alcuni catodi e anodi di dimensioni circa 5,5 x 20 cm. Nella tabella 7 vengono riassunti le proprietà degli elettrodi. Alcuni dei campioni sono stati in seguito calandrati. Sia campioni calandrati che non sono stati controllati al SEM.

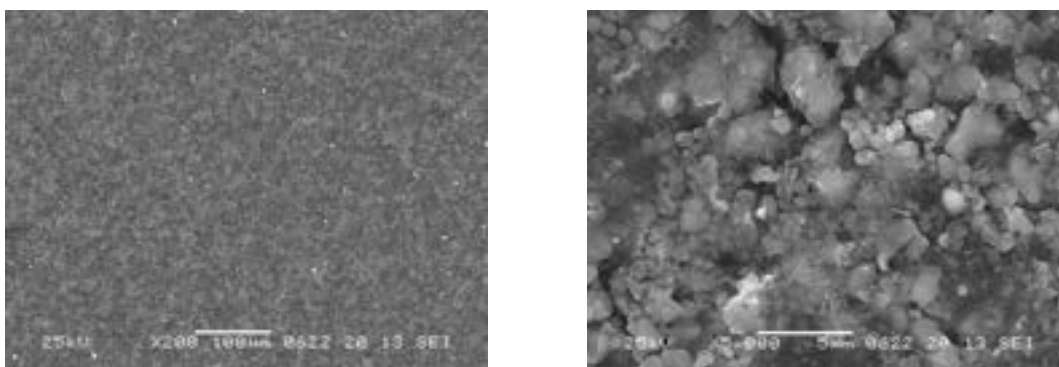
**Tabella 7. Proprietà degli elettrodi.**

Caratteristica dell'elettrodo	Catodo	Anodo	Catodo (calandrato)	Anodo (calandrato)
Carico elettrodico	18.77±0.43	12.67±0.95	17.0±0.15	11.36±0.18
Densità teorica	3.04 g/cm <sup>3</sup>	3.13 g/cm <sup>3</sup>	3.04 g/cm <sup>3</sup>	3.13 g/cm <sup>3</sup>
Densità geometrica misurata	1.39 g/cm <sup>3</sup>	1.34 g/cm <sup>3</sup>	1.72 g/cm <sup>3</sup>	1.59 g/cm <sup>3</sup>
Porosità	54.3%	57.2%	43%	49.2%

Sugli elettrodi così preparati sono state eseguite analisi al microscopio elettronico per valutare l'aspetto morfologico. Tali analisi sono state condotte osservando i campioni sia in sezione di taglio che in superficie. Nelle figure che seguono riportiamo alcuni esempi significativi della documentazione fotografica.

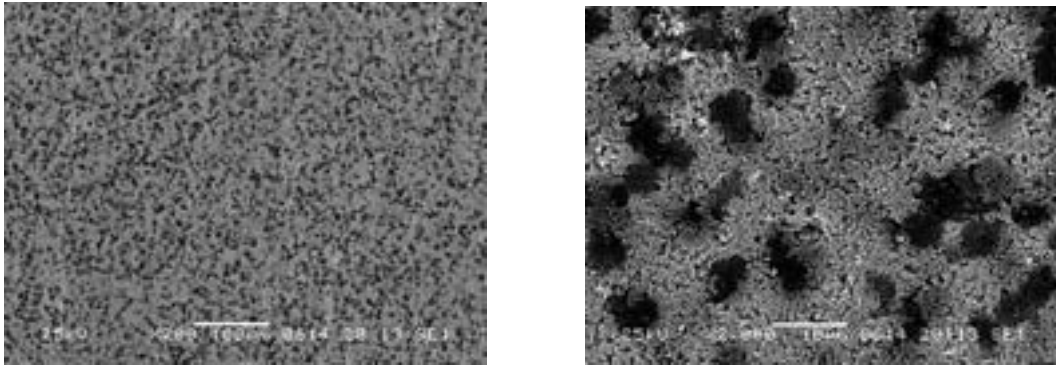


**Figura 24. Superficie del catodo non calandrato. A sinistra è mostrato l'ingrandimento x200 mentre a destra è mostrato l'ingrandimento x5000.**

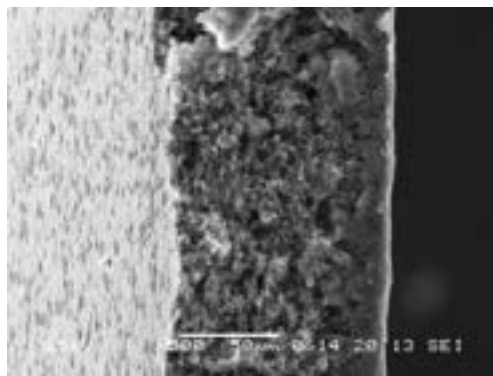


**Figura 25. Superficie del catodo calandrato. A sinistra è mostrato l'ingrandimento x200 mentre a destra è mostrato l'ingrandimento x5000.**

Dalle immagini al SEM e dalle misure della densità e della porosità del catodo calandrato e non calandrato (figura 22 e 24) risulta che la calandratura abbassa la porosità dell'elettrodo. Inoltre si nota che nel catodo il materiale è distribuito in maniera uniforme. Le prove elettrochimiche hanno anche mostrato che questo abbassamento della porosità non compromette il funzionamento dell'elettrodo.



**Figura 26. Superficie dell'anodo non calandrato. A sinistra è mostrato l'ingrandimento x200 mentre a destra è mostrato l'ingrandimento x2000.**



**Figura 26. Sezione dell'anodo non calandrato ad un ingrandimento x500.**

Dalle immagini al SEM risulta che durante la preparazione dell'anodo si è formata una agglomerazione delle particelle del conduttore elettronico (carbone super P). Gli agglomerati sono distribuiti in maniera molto uniforme, tale da assicurare una conducibilità elettronica in bulk ma non un buon funzionamento dell'elettrodo. Questo è successo nonostante una accurata miscelazione del materiale attivo e carbone e il lungo ciclo di miscelazione/macinazione nello stadio di preparazione dello slurry. Probabilmente il problema potrà in futuro essere risolto miscelando componenti in un mulino a umido con aggiunta di disperdenti. Le prove sono in corso.

## 7 Caratterizzazione elettrochimica della stesa catodica

Sono stati effettuati dei test elettrochimici sulle stese catodiche. La percentuale di materiale attivo per tutte le stese era dell'80.5%. I nastri elettrodici sono stati essiccati a 110°C sotto vuoto. Dai nastri sono stati ritagliati, mediante l'apposita fustella, i dischi di diametro di 12 cm che sono stati pesati per controllare la quantità del materiale attivo per cm<sup>2</sup>. Gli elettrodi sono stati usati come catodi in celle al litio in cui lo stesso elettrodo fungeva anche da riferimento. I materiali sono stati fatti ciclare a C/10 e a differenti rate pari a C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Le condizioni di fine carica erano 4.4 V vs. Li. La condizione

di fine scarica era di 2.0 V vs. Li. Figura 27 (a sinistra) mostra i profili di tensione in funzione della capacità per l'elettrodo LiFePO<sub>4</sub> ciclato a C/10 tra 4.2 e 2.0 V. Il carico di materiale attivo era di 15,0 mg. Sulla destra è possibile osservare la capacità specifica e il coefficiente di carica. La tensione iniziale dell'elettrodo era 3.25 V. In carica la tensione dell'elettrodo aumentato a raggiungere un plateau a 3.48 V. Alla fine del primo ciclo l'elettrodo è stato in grado di caricare 160 mAh g<sup>-1</sup>. In scarica la tensione ha raggiunto un plateau a 3.4 V per poi improvvisamente raggiungere la tensione di fine scarica. Il materiale era in grado di scaricare 160 mAh g<sup>-1</sup>. I profili di tensione nei cicli successivi erano quasi sovrapposti tra loro. Il coefficiente di carica diminuisce da 1.04 (valore rilevato al primo ciclo) a 0.98 (registrato al secondo ciclo) e poi si stabilizza a un valore attorno 1.005.

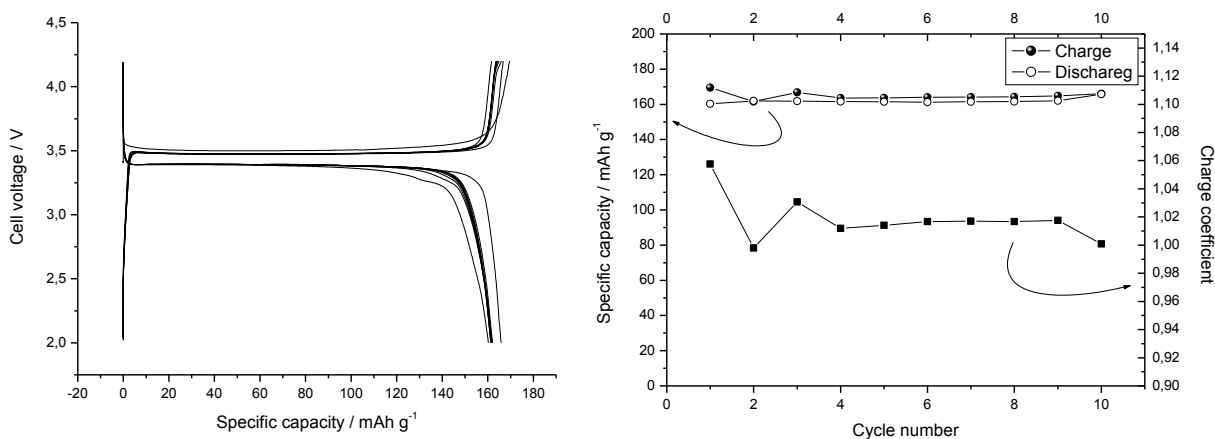


Figura 27. Primi dieci cicli di carica e scarica per la cella preparata con la stessa catodica n°2 e fatta ciclare a C/10.

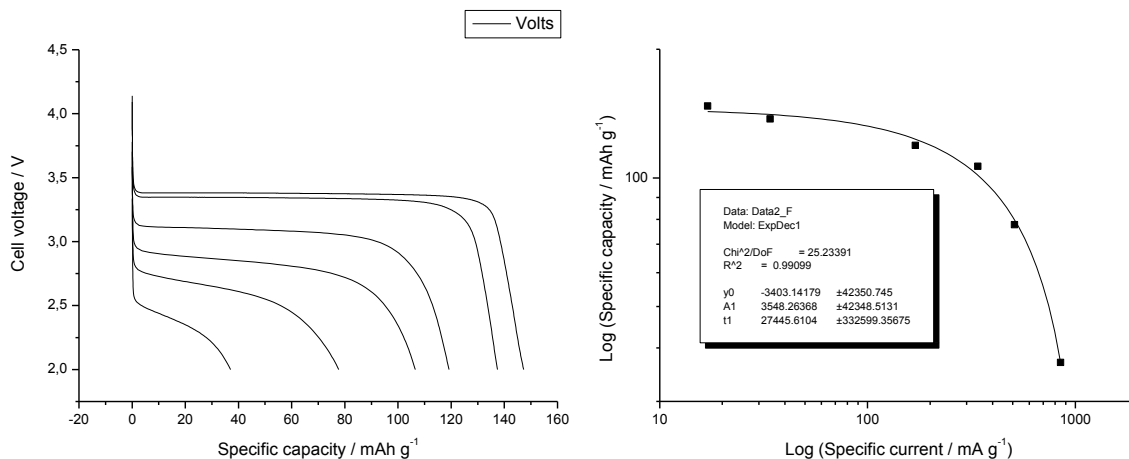


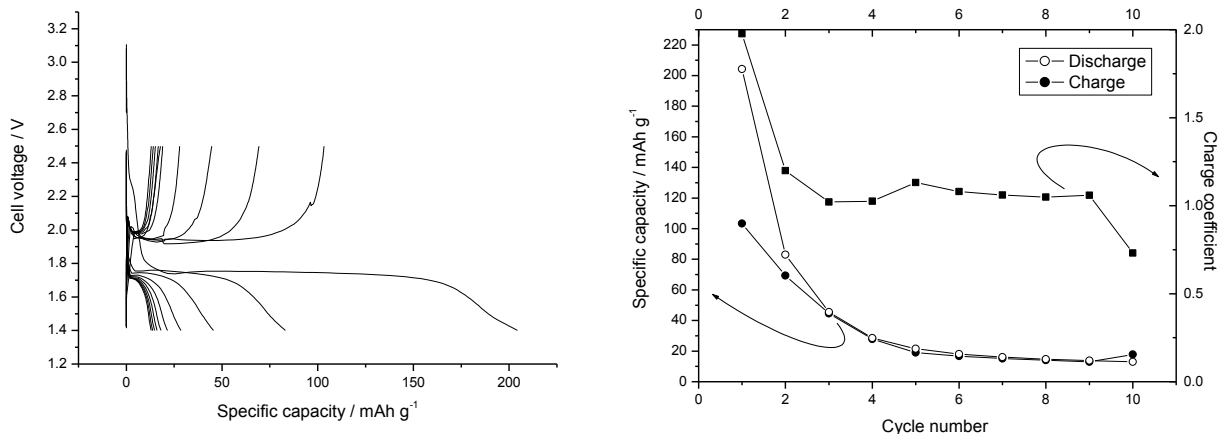
Figura 28. A sinistra: profili di tensione per la cella preparata con la stessa catodica n°2 e ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. A destra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica.

La stessa cella è stata fatta poi ciclare a rate variabili ed il risultato della prova è riportato in figura 28. A basso rate di scarica la cella è capace di erogare circa 150 mAh g<sup>-1</sup>. Aumentando il rate di scarica, le capacità scaricate diminuiscono. A rate elevati pari a 5C, l'elettrodo è stato in grado di fornire 40 mAh g<sup>-1</sup> (circa il 26% della capacità di consegna al rate più lento, C/10). La tensione media di scarica diminuisce aumentando la corrente e a 5C rate la tensione media era 2.4 V. L'effetto della corrente sulle prestazioni

dell'elettrodo è riportato in figura 28 a destra, dove la capacità specifica viene tracciata in un grafico doppio logaritmico come funzione della corrente specifica. Per avere una capacità di ritenzione del 50% rispetto alla capacità esibita a C/10, la corrente specifica deve essere limitato a  $500 \text{ mAh g}^{-1}$ . La diminuzione di capacità in funzione della corrente di scarica segue un andamento del tipo:  $\text{Capacità} = \gamma^\circ + A e^{(-n/t1)}$  dove  $\gamma^\circ = -3403$ ,  $A = 3548$  e  $t1 = 27445$ .

## 8 Caratterizzazione elettrochimica della stesa anodica

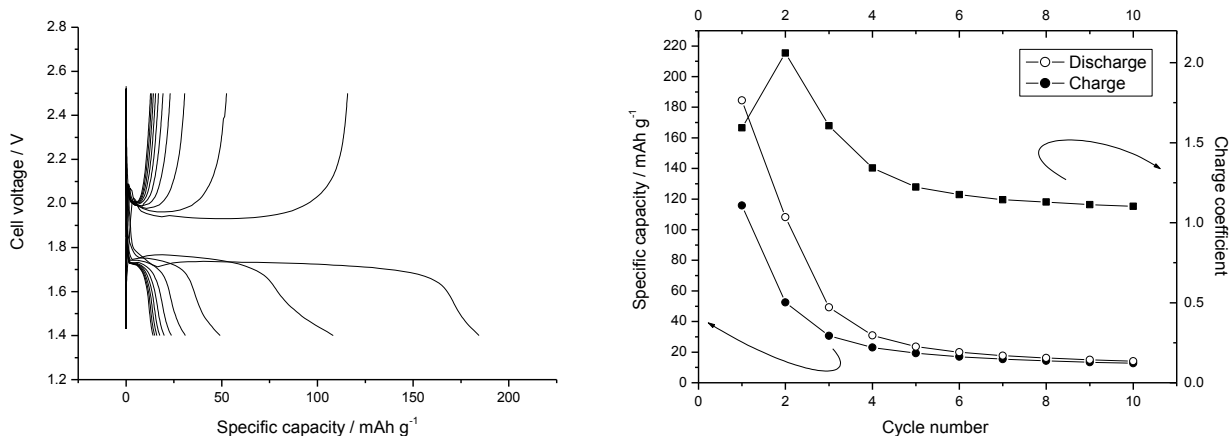
La Figura 29 mostra i risultati della caratterizzazione elettrochimica per una cella preparata con la stesa anodica a base di  $\text{TiO}_2$  e ciclata tra 1,4 e 2,5 V a C/10 rate. Il carico di materiale attivo era 5.77 mg. Sulla sinistra è possibile osservare i profili di tensione in funzione della capacità dell'elettrodo mentre sulla destra la capacità specifica (riferita al peso del materiale attivo) ed il coefficiente di carica sono riportati in funzione del numero dei cicli. Al termine del primo ciclo di scarica l'elettrodo è stato in grado di intercalare 0,64 equivalenti di Li, raggiungendo una capacità specifica di circa  $200 \text{ mAh g}^{-1}$ , ad una tensione di circa 1.74 V. Durante il primo processo di carica la tensione ha lentamente raggiunto un plateau a 1.92 V. Questa tensione è mantenuta costante fino a quando è stata liberata una capacità pari a  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ . Al termine del processo, il materiale è stato in grado di de-intercalate solo 0,33 Li eq. A partire dal secondo ciclo, si osserva una progressiva diminuzione delle capacità in scarica ed in carica ed entrambe crollano ben presto a valori molto bassi. Già al quarto ciclo la capacità specifica era di soli  $40 \text{ mAh g}^{-1}$ . Il coefficiente di carica crolla dopo il primo ciclo portandosi ad un valore prossimo a 1.03-1.05.



**Figura 29. Sinistra: profili di tensione per una cella preparata con la stesa anodica a base di  $\text{TiO}_2$  e ciclata a C/10 rate per dieci cicli. A destra: la capacità specifica in carica e scarica per la cella descritta precedentemente. Nella figura è riportato anche il coefficiente di carica (asse a destra).**

Questo andamento è completamente differente da quelli osservati in precedenza. Sono state effettuate altre prove ma i risultati sono stati sempre gli stessi. Anche il materiale calandrato ha avuto un comportamento simile. La Figura 30 mostra i risultati della caratterizzazione elettrochimica per una cella preparata con la stesa anodica calandrata ciclata tra 1,4 e 2,5 V a C/10 rate. Il carico di materiale attivo era 5.92 mg. Sulla sinistra è possibile osservare i profili di tensione in funzione della capacità dell'elettrodo mentre sulla destra la capacità specifica (riferita al peso del materiale attivo) ed il coefficiente di carica sono riportati in funzione del numero dei cicli. Al termine del primo ciclo di scarica l'elettrodo è stato in grado di intercalare 0,6 equivalenti di Li, raggiungendo una capacità specifica di circa  $180 \text{ mAh g}^{-1}$ , ad una tensione di circa 1.73 V. Durante il primo processo di carica la tensione ha lentamente raggiunto un plateau a 1.93 V. Questa tensione è mantenuta costante fino quando è stata liberata una capacità pari a  $100 \text{ mAh g}^{-1}$ . Al termine del processo, il materiale è stato in grado di de-intercalate 0,33 Li eq. A partire dal secondo ciclo, si

osserva una progressiva diminuzione delle capacità in scarica ed in carica ed entrambe crollano ben presto a valori molto bassi. Già al quarto ciclo la capacità specifica era di soli 30 mAh g<sup>-1</sup>. Il coefficiente di carica diminuisce progressivamente dopo il primo ciclo tendendo verso un valore prossimo a 1.1 che è raggiunto al decimo ciclo.



**Figura 30. Sinistra: profili di tensione per una cella preparata con la stessa anodica calandrata a base di TiO<sub>2</sub> e ciclata a C/10 rate per dieci cicli. A destra: la capacità specifica in carica e scarica per la cella descritta precedentemente. Nella figura è riportato anche il coefficiente di carica (asse a destra).**

## 9 Preparazione e caratterizzazione di batterie litio-ione di taglia significativa

Nonostante le prestazioni elettrochimiche delle stese anodiche si siano dimostrate inadeguate, sono state realizzate delle batterie litio-ione di dimensioni significative. Questo è stato fatto anche per valutare la tecnologia di preparazione delle batterie, pur sapendo che le prestazioni elettrochimiche delle batterie saranno inficiate dalle prestazioni esibite dell’anodo. Per la realizzazione della batteria è stata utilizzata una configurazione monopolare, con doppio portacorrente in rete di alluminio. La figura 31 (a sinistra) mostra gli elettrodi utilizzati per la preparazione della batteria. Si tratta di due elettrodi dalle dimensioni di 60 cm<sup>2</sup> (10x6 cm) con un carico pari a 7 mg cm<sup>-2</sup> di materiale attivo per il catodo e 6 mg cm<sup>-2</sup> per l’anodo. Così come evidenziato dalla caratterizzazione elettrochimica delle stese catodiche ed anodiche, è stata utilizzata una capacità specifica al primo ciclo pari a 170 mAh g<sup>-1</sup> per il catodo e 200 mAh g<sup>-1</sup> per l’anodo. La capacità di entrambi gli elettrodi era di circa 1.2 mAh cm<sup>-2</sup>. La capacità totale della cella era di circa 72 mAh. Tra gli elettrodi è stato interposto un foglio di separatore e la singola cella è stata racchiusa all’interno di un contenitore plastico. La cella è stata quindi imbibita con una soluzione elettrolitica (LP30, figura 31 a destra) e saldata sotto vuoto in modo da operare una pressione tra gli elettrodi. La figura 31 mostra la cella nella sua versione finale. Sulla cella sono poi state effettuate le caratterizzazioni elettrochimiche che sono consistite in una analisi di spettroscopia di impedenza, effettuata prima di ciclare la cella e dopo la ciclazione galvanostatica. La ciclazione galvanostatica è stata effettuata ciclando la cella ad una corrente di carica/scarica pari a C/10.



**Figura 31. Sinistra: Immagini dell'elettrodo anodico (a sinistra in grigio) e di quello catodico (a destra colorato in nero) montati rispettivamente su un foglio e sui una rete di alluminio. A destra: gli elettrodi sono stati accoppiati ed inseriti in un contenitore plastico e con una pipetta si inserisce l'elettrolita.**



**Figura 32. Immagine della batteria pronta per la caratterizzazione elettrochimica dopo aver saldato i quattro lati ed aver operato un leggero vuoto all'interno.**

## 10 Caratterizzazione elettrochimica della batteria di dimensioni significative.

La batteria è stata innanzitutto caratterizzata tramite una misura di spettroscopia di impedenza per verificare che la stessa non fosse in cortocircuito e che la resistenza dell'elettrolita e quella di trasferimento di carica fossero adeguate. La figura 33 riporta il risultato della misura che è stata effettuata tramite un analizzatore di risposta di frequenza (FRA Solartron mod. 1260) in una gamma di frequenza da 50 kHz a 100 mHz con un'ampiezza 10 mV. Il valore registrato era una media tra dieci punti per decade. L'analizzatore era collegato alla batteria tramite un'interfaccia elettrochimica per bilanciare la tensione di cella (FRA Solartron mod. 1287).

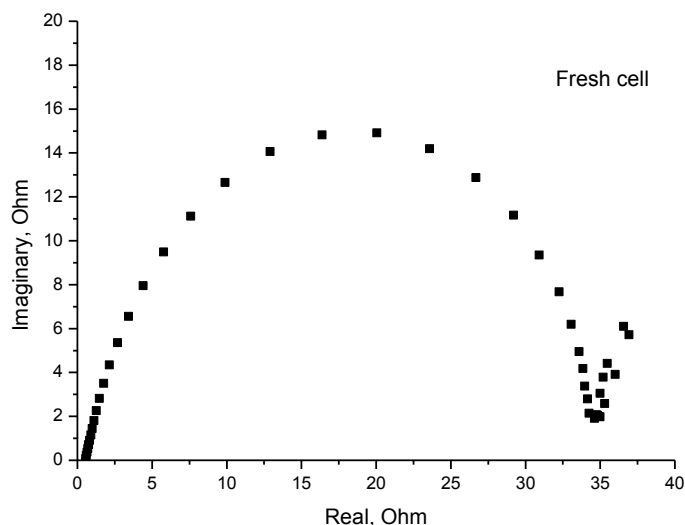


Figura 33. Spettro di impedenza ( grafico di Nyquist) registrato per la batteria appena assemblata.

Lo spettro si presenta non simmetrico e leggermente schiacciato. Il diagramma può essere simulato tramite il modello di Randles che va a descrivere il comportamento di un elettrodo polarizzabile a cui avviene una reazione elettrochimica che, a basse frequenze, può andare in condizioni di controllo diffusivo. L'impedenza faradica coincide con una resistenza al trasferimento di carica in serie ad un elemento di Warburg :  $R_s$  ( $[R_{ct} W ]C$ ). Come si vede in Figura 33 il diagramma di Nyquist si presenta come un semicerchio avente raggio  $R_{ct} / 2$ . Per  $\omega \rightarrow \infty$  il semicerchio intercetta l'asse reale in un punto coincidente con  $R_s$ , mentre per  $\omega \rightarrow 0$  l'intercetta con l'asse reale coincide con  $R_s + R_{ct}$ . Dal grafico emerge che la batteria ha una bassa resistenza ionica, dell'ordine di pochi ohm, mentre presenta una discreta resistenza al trasferimento di carica, pari a circa 35 ohm.

La batteria è stata quindi collegata al ciclatore e sono stati effettuati dieci cicli di carica e scarica galvanostatici a corrente pari a 7.2 mA ( corrispondente ad un rate di scarica di C/10). La figura 34 a sinistra riporta i profili di tensione dei differenti cicli.

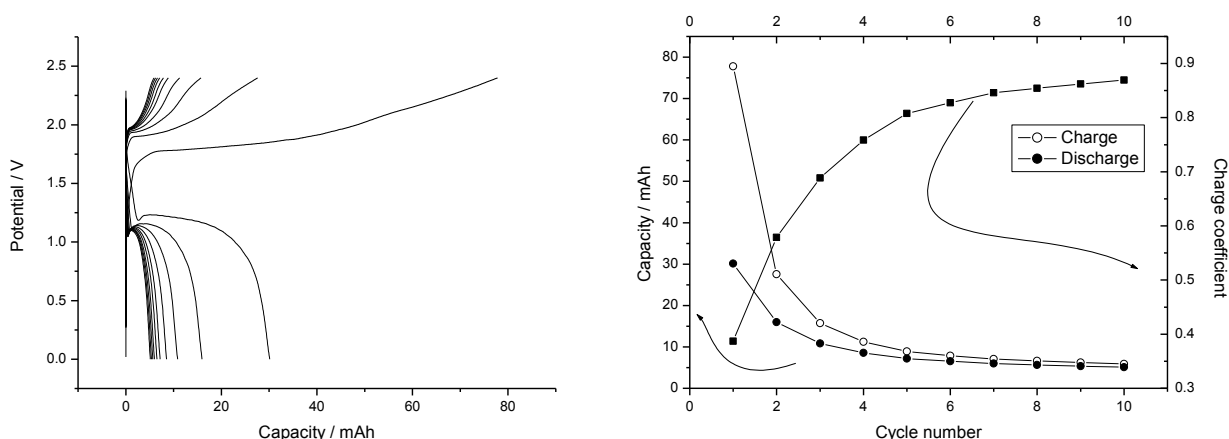
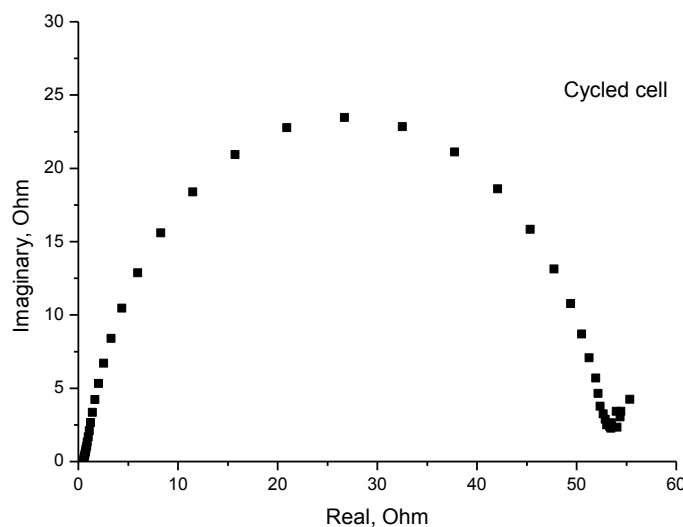


Figura 34. Sinistra: profili di tensione per una batteria preparata con le stese anodiche e catodiche e ciclata a C/10 rate per dieci cicli. A destra: la capacità specifica in carica e scarica per la cella descritta precedentemente. Nella figura è riportato anche il coefficiente di carica (asse a destra).

La carica è stata interrotta quando la tensione della batteria era superiore a 2,4 V. La condizione di EDC, è stata impostata a 0,0 V. La batteria, durante il primo ciclo di carica, accumula tutta la capacità disponibile.

La tensione della batteria si porta a circa 1.8 V e successivamente tende ad aumentare con il progredire della carica. Al termine, quando la tensione ha raggiunto 2.4 V la capacità accumulata dall'elettrodo era di 77 mAh. Durante la successiva scarica la tensione si porta a 1.25 V e dopo appena 30 mAh la tensione ha già raggiunto la condizione di EDC. Nei cicli successivi la batteria carica solo una frazione della capacità scaricata al ciclo precedente. Come risultato la batteria perde rapidamente tutte le sue potenzialità ed in breve tempo la capacità è ridotta ad appena 10 mAh. Nella figura a destra è riportata la capacità specifica in carica e scarica ed il coefficiente di carica. Si osserva che in nessun ciclo la batteria riesce a liberare tutta la capacità accumulata ed il coefficiente di carica non riesce che ad avvicinarsi a 0.9. Il comportamento esibito dalla batteria riflette esattamente quello che era stato registrato per la stesa anodica (figure 29 e 30) ed è chiaro che le sue limitazioni sono da ricondurre al mal funzionamento dell' elemento anodico. Al termine delle ciclazioni è stata effettuata una spettroscopia di impedenza ed il risultato è mostrato in figura 35.



**Figura 35. Spettro di impedenza (grafico di Nyquist) registrato per la batteria dopo che sono stati effettuati 10 cicli di carica e scarica galvanostatica a regime di C/10.**

Lo spettro si presenta maggiormente simmetrico e quasi perfettamente tondeggiante. Anche in questo caso il diagramma può essere simulato tramite il modello di Randles. Dal grafico emerge che la batteria continua a presentare una bassa resistenza ionica, dell'ordine di pochi ohm, mentre la resistenza al trasferimento di carica è aumentata raggiungendo un valore pari a circa 53 ohm. Questo aumento della resistenza al trasferimento di carica da solo non è comunque sufficiente per giustificare il rapido degradamento subito dalla batteria. Molto probabilmente la perdita di capacità è da ascrivere ad una perdita di contatto delle particelle di ossido di titanio dal substrato conduttore con conseguente sequestro degli ioni litio all'interno delle stesse e conseguente perdita di capacità.

## 11 Conclusioni

In questo rapporto è descritta la preparazione e la caratterizzazione elettrochimica di elettrodi di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{LiFePO}_4$ . La loro caratterizzazione elettrochimica in celle al litio ha permesso di determinare la capacità specifica degli elettrodi e il loro comportamento in funzione della densità di corrente e numero di cicli. Quando accoppiati al litio metallico, i materiali hanno mostrato una buona capacità specifica ed una soddisfacente conservazione della stessa con il progredire della ciclazione. Anche la ritenzione di capacità in funzione della corrente di scarica è stata soddisfacente. I materiali sono stati utilizzati come elettrodi per la realizzazione di celle litio-ione. Nonostante le prestazioni elettrochimiche esibite singolarmente dagli

elettrodi sono state molto buone, la batteria agli ioni di litio, ottenuto accoppiando i due elettrodi, ha mostrato, in celle di piccola taglia, una perdita di capacità con il progredire del numero di cicli. Tale perdita di capacità è stata messa in relazione con la cattura di una parte degli ioni litio all'interno dell'elettrodo negativo. Per riassumere, mentre il TiO<sub>2</sub> ha mostrato buone prestazioni elettrochimiche come elettrodo in celle al litio, sono necessarie ulteriori indagini per migliorare le prestazioni delle batterie litio-ione. In particolare, al fine di migliorare l'efficienza faradica nella batteria agli ioni di litio, occorrerà bilanciare in maniera ottimale il carico di materiale attivo negli elettrodi e trovare appropriate condizioni di carica che riescano a garantire la completa riduzione dell'anodo ed evitare l'intrappolamento di ioni litio al suo interno. Contemporaneamente è stata messa a punto una procedura di preparazione in scala da banco (4 x 15 cm) degli elettrodi positivo e negativo per le batterie al litio. Le densità dei materiali sono state determinate mediante il picnometro ad elio, in modo da calcolare la densità teorica e la porosità dei elettrodi. Dai controlli della morfologia mediante il SEM risulta che entrambi gli elettrodi risultano porosi e con un sufficiente grado di uniformità. Mentre per il catodo si osserva una distribuzione dei componenti uniforme, nell'anodo è stata registrata una anomala distribuzione del carbone.

## 12 Riferimenti bibliografici

1. E. Peled, The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979), pp. 2047-2051.
2. H. Wang, L.F. Cui, Y. Yang, H.S. Casalongue, J.T. Robinson, Y. Liang, Y. Cui, H. Dai, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010), pp. 13978-13980.
3. Q.S. Gao, L.C. Yang, X.C. Lu, J.J. Mao, Y.H. Zhang, Y.P. Wu, Y. Tang, Synthesis, characterization and lithium-storage performance of MoO<sub>2</sub>/carbon hybrid nanowires, *J. Mater. Chem.* 20 (2010), pp. 2807-2812.
4. H. Kim, S.W. Kim, Y.U. Park, H. Gwon, D.H. Seo, Y. Kim, K. Kang, SnO<sub>2</sub>/Graphene Composite with High Lithium Storage Capability for Lithium Rechargeable Batteries, *Nano Res.*, 3 (2010), pp. 813-821.
5. D. Deng, M.G. Kim, J.Y. Lee, J. Cho, Green energy storage materials: Nanostructured TiO<sub>2</sub> and Sn-based anodes for lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009), pp. 818-837.
6. G.F. Ortiz, I. Hanzu, T. Djenizian, P. Lave, Alternative Li-Ion Battery Electrode Based on Self-Organized Titania Nanotubes, *Chem. Mater.*, 21 (2009), pp. 63-67.
7. G.F. Ortiz, I. Hanzu, I. P. Knauth, P. Lavela, J.L. Tirado, T. Djenizian, TiO<sub>2</sub> nanotubes manufactured by anodization of Ti thin films for on-chip Li-ion 2D microbatteries, *Electrochim. Acta*, 54 (2009), pp. 4262-4268.
8. N.A. Kyeremateng, F. Dumur, P. Knauth, B. Pecquenard, T. Djenizian, Electropolymerization of copolymer electrolyte into titania nanotube electrodes for high-performance 3D microbatteries, *Electrochem. Comm.*, 13 (2011), pp. 894-897.
9. B.G. Lee, S.-C. Nam, J. Choi, Anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes as anode electrode in Li-air and Li-ion batteries, *Current Applied Physics*, 12 (2012), pp. 1580-1585.
10. Z. Bi, M. P. Paranthaman, P.A. Menchhofer, R.R. Dehoff, C.A. Bridges, M. Chi, B. Guo, X.-G. Sun, S. Dai, Self-organized amorphous TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on porous Ti foam for rechargeable lithium and sodium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 222 (2013), pp. 461-466.
11. P.P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications, *Solid State Ionics*, 144 (2001), pp. 185-192.
12. J. Hassoun, M. Pfanzelt, P. Kubiak, M. Wohlfahrt-Mehrens, B. Scrosati, An advanced configuration TiO<sub>2</sub>/LiFePO<sub>4</sub> polymer lithium ion battery, *Journal of Power Sources*, 217 (2012), pp. 459-463.
13. G.B. Appetecchi, M. Carewska, F. Alessandrini, P.P. Prosini, S. Passerini, Characterization of PEO-based composite cathodes - I. Morphological, thermal, mechanical, and electrical properties, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000), pp. 451-459.

14. T. Marks, S. Trussler, A. J. Smith, J. R. Dahn, A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011), pp. A51-A57.
15. G.W. Lee, J.H. Ryu, W. Han, K.H. Ahn, S.M. Oh, Effect of slurry preparation process on electrochemical performances of LiCoO<sub>2</sub> composite electrode, *J. Power Sources*, 195(2010), pp. 6049-6054.
16. M. Wachtler, M.R. Wagner, M. Schmied, M. Winter, J.O. Besenhard, The effect of the binder morphology on the cycling stability of Li-alloy composite electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 510 (2001), pp. 12-19.