



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica di materiali anodici e catodici

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

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA DI MATERIALI ANODICI E CATODICI

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

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

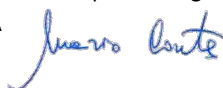
Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Realizzazione e caratterizzazione di celle complete di taglia significativa

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	10
2.1 ANALISI CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE CATODICO.....	10
2.2 ANALISI CHIMICO-FISICA DEL MATERIALE ANODICO	14
2.3 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI CATODICI PER BATTERIE AD ALTA ENERGIA E LORO CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	16
2.4 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI CATODICI PER BATTERIE AD ALTA POTENZA E LORO CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	20
2.5 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI ANODICI PER BATTERIE AD ALTA ENERGIA E LORO CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	22
2.6 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI ANODICI PER BATTERIE AD ALTA POTENZA E LORO CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	25
2.7 PREPARAZIONE DI BATTERIE LITIO-IONE E LORO CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	28
3 CONCLUSIONI.....	36
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	37

Sommario

All'interno delle attività programmatiche per la Ricerca sul Sistema Elettrico, l'obiettivo a3 si propone come risultato quello di realizzare e caratterizzare celle complete di taglia significativa. In particolare l'attività è stata divisa in due fasi: la prima volta a risolvere i problemi di produzione e funzionalità dei materiali elettrodi con la ridefinizione del progetto di cella (di entrambe le tipologie: di alta energia e di alta potenza); la seconda alla realizzazione di diverse celle di taglia significativa (fino a circa 100 mAh) di entrambe le tipologie ed alla successiva caratterizzazione elettrochimica ed elettrica.

La prima fase include il completamento dell'ottimizzazione dei processi di preparazione di materiali anodici e catodici per celle al litio, già identificati in precedenza, particolarmente adatti per le applicazioni nelle reti elettriche. I materiali sono stati scelti per rispondere ad esigenze di alte prestazioni (potenza ed energia), basso costo e basso impatto ambientale: quali il litio ferro fosfato come materiale catodico (per celle di alta energia e di alta potenza), la grafite MCMB (mesocarbon microbeads) come materiale anodico per celle di alta energia e potenza. In particolare tra le grafiti MCMB sono state selezionate due tipi di grafiti: la prima del tipo "High Capacity G25" (HC-G25) e la seconda "High Rate Discharge G-12" (HRD-G12). Tali materiali, testati negli anni precedenti in celle complete, sono stati utilizzati per la realizzazione in scala di celle di capacità significativa (fino a circa 100 mAh) e per l'esecuzione delle verifiche finali sulle soluzioni finora individuate. La produzione degli elettrodi è stata accompagnata da una completa caratterizzazione strutturale, chimica ed elettrochimica dei vari prodotti, prima del loro assemblaggio in celle complete.

Le celle complete così prodotte sono state sottoposte a cicli di prova elettrochimica per verificarne prestazioni e vita utile, secondo le procedure di prove, in diverse condizioni operative tipiche delle applicazioni individuate per la rete elettrica, utilizzando le procedure concordate nel Gruppo di Coordinamento CNR-ENEA-RSE.

In questo rapporto tecnico sulla "Caratterizzazione strutturale, morfologica ed elettrochimica di materiali anodici e catodici" è contenuta la caratterizzazione chimico-fisica dei materiali che sono stati utilizzati per la fabbricazione degli elettrodi con la loro relativa caratterizzazione elettrochimica.

1 Introduzione

Gli elettrodi catodici per le batterie litio-ione sono preparati generalmente miscelando la polvere del materiale attivo, il legante, il solvente e gli additivi per formare un impasto che viene poi inviato ad una macchina da stesa. Un elettrodo anodico è realizzato in modo analogo, miscelando grafite come materiale attivo, il legante, il solvente e gli additivi e inviando questa pasta ad una macchina di stesa. Le macchine per la stesa trasferiscono la pasta catodica ed anodica su fogli di alluminio e di rame, rispettivamente. I fogli metallici rivestiti con il materiale catodico ed anodico vengono lasciati asciugare per eliminare il solvente e successivamente calandrati per rendere lo spessore degli elettrodi uniforme. Segue infine un'operazione di taglio per il corretto dimensionamento degli elettrodi. Al termine dell'operazione si ottiene un film continuo elettrodico steso su supporto di rame (per l'anodo) o alluminio (per il catodo).

Le caratteristiche del materiale legante utilizzato per la realizzazione degli elettrodi sono molto critiche in quanto questo deve soddisfare criteri rigorosi. Alcune di queste caratteristiche di particolare rilevanza sono: bassa capacità di assorbimento d'acqua, elevata resistenza alla trazione, buone proprietà di adesione al substrato, ottime proprietà di rigonfiamento in presenza di elettroliti (swelling), elevata conducibilità ionica, punto di fusione elevato e bassa cristallinità, distribuzione uniforme del peso molecolare, basse proprietà di dissoluzione e elevata purezza. Nel tradizionale processo di produzione di batterie Li - ione, il polimero maggiormente utilizzato è il PVdF (fluoruro di polivinilidene) sia nel catodo che nell'anodo. Le caratteristiche che fanno del PVdF un materiale particolarmente indicato come polimero per la realizzazione di elettrodi sono: ottima resistenza agli agenti atmosferici in un ampio intervallo di temperature, ottima resistenza meccanica, resistenza chimica eccezionale e facilità nell'uso e nella lavorabilità. Spesso per migliorare le caratteristiche del legante si usa il copolimero Poli-Viniliden-Fluoruro/Es-FluoroPropilene (PVdF/HFP), anch'esso capace di garantire una buona stabilità meccanica e chimica nonché ottima elasticità ed adesione al substrato, dotato rispetto al monopolimero di una maggiore solubilità.

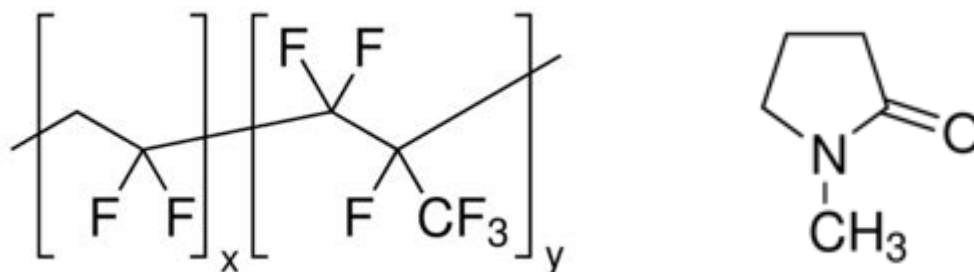


Figura 1. A sinistra formula di struttura del copolimero Poli-Viniliden-Fluoruro/Es-FluoroPropilene (PVdF/HFP). A destra formula di struttura dell'N-metil pirrolidone (NMP).

Il solvente comunemente usato per dissolvere il copolimero è l'N-metil pirrolidone (NMP). L'NMP è un composto eterociclico. A temperatura ambiente si presenta come un liquido da incolore a giallo dall'odore di ammina. L'NMP fa parte dei cosiddetti composti organici volatili (VOC). L'NMP bolle a circa 200°C ed i suoi limiti di esplosività sono compresi tra l'1.3 ed il 9.5 % vol. Le caratteristiche di sicurezza dell'NMP sono riportate in figura 2. Nel sistema di identificazione del pericolo stabilito dall'Associazione nazionale della protezione dal fuoco "National Fire Protection Association (NFPA)" si utilizza un diamante per rappresentare quattro diversi tipi di pericolo. I diversi colori rappresentano tre diversi tipi di pericoli che possono essere associati con sostanze chimiche: il blu indica il pericolo per la salute, il colore rosso indica l'infiammabilità, il giallo indica la reattività mentre il bianco rappresenta altri pericoli, ad esempio se un prodotto chimico reagisce violentemente con l'acqua (simbolo reattivo) o è un forte ossidante (simbolo ossidante). I numeri all'interno delle differenti categorie di pericolo (nei diamanti blu, rosso e giallo) sono

usati per indicare la gravità del pericolo per quella categoria: 0 = pericolo nessuna o una minima, 1 = lieve pericolo, 2 = pericolo moderato, 3 = grave pericolo, 4 = pericolo estremo. Dai dati risulta che l'NMP è un prodotto chimicamente stabile (categoria di pericolo 0) ed è pericoloso per la salute (categoria di pericolo 2). L'NMP è infiammabile (categoria di pericolo 2) e la sua temperatura di auto-infiammabilità (245°C) è molto vicina a quella di ebollizione (200°C). Il nuovo sistema di classificazione per il rischio chimico, chiamato Sistema mondiale armonizzato di classificazione ed etichettatura delle sostanze chimiche "Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)" e che ha affrontato la classificazione delle sostanze chimiche per tipo di pericolo, indica l'NMP con le etichette riportate in figura 2 alle quali corrispondono rischi legati al contatto con la pelle, all'ingestione orale o tramite le vie respiratorie. L'NMP è classificato dalla Comunità Europea come Tossico (T), con l'aggiunta della frase di rischio R61 relativa alla sua fetto-tossicità. La sua tossicità è acuta per via orale, via cutanea o per inalazione, può provocare irritazione cutanea, oculare, sensibilizzazione cutanea ed è classificato in categoria 1 per la specificità per organi bersaglio e per la sensibilizzazione delle vie respiratorie. E' classificato inoltre in categoria 1A, 1B e 2 per la sua mutagenicità sulle cellule germinali, cancerogenicità e tossicità riproduttiva.

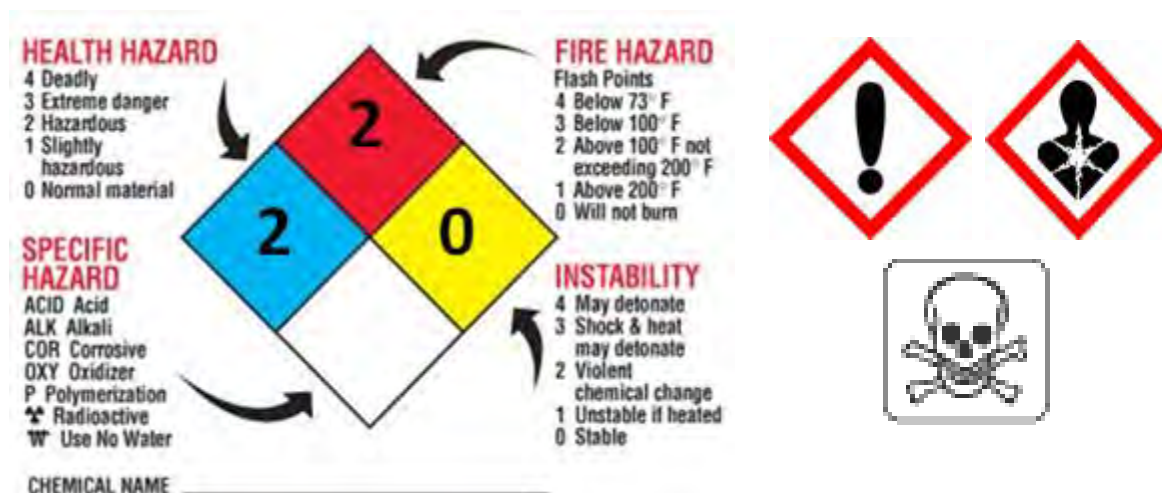


Figura 2. Caratteristiche di sicurezza della National Fire Protection Association e simboli di pericoli della Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals e European Hazard Code relativi all'N-metil pirrolidone.

Nel corso degli ultimi anni l'evolversi della sensibilità comune in tema di ambiente e sicurezza e l'intensificarsi dell'attenzione del legislatore hanno dato vita a normative sempre più restrittive volte a limitare l'impiego dei VOC nei processi produttivi. Una delle possibili alternative all'uso dei VOC è il ricorso a soluzioni o sospensioni acquose. Affinché questo possa avvenire anche nel campo delle batterie al litio occorre far ricorso all'uso di polimeri idrosolubili. La transizione verso processi basati su polimeri solubili in acqua potrebbe ridurre notevolmente o addirittura eliminare il ricorso all'uso dei VOC. Questo significa allontanarsi gradualmente dall'uso di polimeri fluorurati, impiegando polimeri solubili o disperdibili in fase acquosa. E' da notare che questa transizione determinerebbe anche una riduzione dei costi di produzione degli elettrodi, riduzione legata all'eliminazione di uno degli step del processo di produzione degli elettrodi, ovvero del recupero dei solventi organici. La tecnologia basata su polimeri idrosolubili offre numerosi vantaggi per la realizzazione di batterie agli ioni di litio, tra cui: minori costi di produzione, ridotto o nullo impatto ambientale, assenza di inquinamento e la possibilità di utilizzare acqua oltre che come solvente di processo, anche per le operazioni di pulizia dei sistemi di deposizione, con notevoli vantaggi sia per il rispetto dell'ambiente che per i costi. Inoltre non è necessario nessun requisito per il controllo dell'umidità. Inoltre la pasta elettrodica a base acquosa ha una rapida velocità di essiccazione con conseguente maggiori

volumi di produzione. Si tratta quindi di una tecnologia all'avanguardia per produttori di batterie agli ioni di litio.

Tra le possibili alternative all'uso dei solventi organici, una tra le più promettenti è il ricorso alle pitture in emulsione acquosa. Le pitture in emulsione o al lattice, commercialmente nate nel 1949, sono emulsioni bifasiche di una sostanza base, formatrice di film, in fase acquosa. Quest'ultima provvede anche a tenere in sospensione il pigmento ed in soluzione gli additivi. Dopo l'applicazione, l'acqua che si allontana per evaporazione facilita il contatto tra le particelle: si destano forze di adesione sempre più intense fino alla coalescenza. Il film risultante è perciò continuo, insolubile, ma permeabile al vapor d'acqua, cioè acquista proprietà derivanti dalla struttura del polimero. Tra le possibili sostanze base, le dispersioni stirolo acriliche e quelle di acetato di polivinile sono tra le più conosciute. Le dispersioni stirolo acriliche sono caratterizzate da due tipologie di monomeri, lo stirolo (o stirene), ed uno o più monomeri acrilici. Lo stirolo è un idrocarburo aromatico che, grazie al doppio legame presente tra i due atomi di carbonio della catena alifatica legata al nucleo aromatico, può polimerizzare formando lunghe catene polimeriche. Il polimero che si forma presenta una temperatura di transizione vetrosa (T_g) molto alta, di conseguenza i film del polimero sono molto rigidi e con temperatura di filmazione (T_{fm}) piuttosto elevate. Le caratteristiche chimico-fisiche che impartiscono ai film di polimero sono molto buone, alta idrofobia, bassissimo assorbimento d'acqua e elevata resistenza meccanica. Per ridurre la rigidità dei polimeri stirenici, si usa co-polimerizzarlo con monomeri acrilici in modo da rendere i film più plastici e con temperature di filmazione più basse. Le dispersioni stirolo acriliche hanno inoltre ottimo potere legante nei confronti di pigmenti e cariche, e di solito, hanno particelle molto fini. Ovviamente la quantità ed i tipi di monomeri acrilici impiegati quali co-monomeri, danno luogo ad una ampia gamma di caratteristiche prestazionali diverse. Tra i monomeri acrilici più utilizzati occorre ricordare il butadiene che insieme allo stirolo dà origine alle cosiddette resine stirolo butadiene (SBR). Le SBR sono molto usate nel settore coating, anche se trovano ampi spazi di utilizzo in moltissime applicazioni, in tutto il mondo.

Già a partire dal 2005 sono stati depositati molti brevetti che utilizzano sospensioni acquose per la preparazione di elettrodi per batterie al litio. In un brevetto Coreano del 2005 [1] esteso poi in Cina ed in America nel luglio 2013 viene rivendicata la preparazione di un anodo in cui il primo strato di rivestimento legante comprende un polimero legante scelto dal gruppo costituito da stirene-butadiene (SBR), acrilonitrile-butadiene (NBR), gomma butadiene, gomma di isoprene, gomma polisolfuro, gomma cloroprene, gomma poliuretano, gomma siliconica, etilene propilene diene metilene (EPDM), gomma a base acril- fluoroelastomero e loro combinazioni. In un brevetto cinese del 2008, si propone l'uso di un adesivo acquoso [2], caratterizzato dalla presenza di un legante primario e da uno ausiliario; il legante primario può essere ossido di poli etilene, sodio carbossimetilcellulosa o alcool polivinilico in acqua deionizzata, con un contenuto solido variabile tra l'1 ed il 10%; il legante ausiliario è la gomma stirene-butadiene o il politetrafluoroetilene in acqua deionizzata, con un contenuto solido variabile tra 30% -70%. In un altro brevetto Cinese si utilizza come polimero la sodiocarbossimetilcellulosa [3]. Nel brevetto si rivendica un metodo di preparazione di elettrodi per batterie al litio partendo da formulazioni acquose, caratterizzato dal fatto che la sodio carbossimetilcellulosa è usata in percentuale compresa tra lo 0,5 e il 2%. In un brevetto depositato nel 2011 veniva descritta la preparazione di un elettrodo per batteria agli ioni di litio comprendente un materiale elettroattivo, un legante solubile in acqua, una gomma poli (stirene-butadiene)-poli (acrilonitrile-co-acrilammide) e un additivo conduttivo [4]. Nel 2012 H. Buqa et al. hanno brevettato un impasto liquido o in pasta per la fabbricazione di elettrodi per batterie secondarie agli ioni litio [5]. L'impasto comprende una combinazione di almeno tre componenti: acido poliacrilico (PAA), carbossimetilcellulosa (CMC), stirene butadiene (SBR) e polivinilidene fluoruro (PVdF) in soluzione acquosa. L'impasto comprende inoltre un composto attivo o attivabile elettrochimicamente. In questo modo, il PVdF può essere utilizzato in un impasto a base di acqua, che consente una più facile manutenzione, minore inquinamento ambientale e costi ridotti mantenendo la chimica e i vantaggi elettrochimici offerti dal PVdF, cioè la stabilità elettrochimica, la possibilità di laminazione, la stabilità chimica ed elettrochimica, il ridotto contenuto di legante, ecc. La combinazione di PVdF con SBR e CMC o PAA presenta anche buone proprietà adesive che permettono la laminazione e/o il rivestimento degli elettrodi senza l'uso di adesivi aggiuntivi. Il brevetto partiva da un'idea pubblicata in precedenza [6]. In un brevetto Cinese esteso poi in Europa ed in

America del luglio 2013 [7] si rivendica la preparazione di un elettrodo con un legante solubile in acqua, in cui il legante acquoso comprende un materiale scelto dal gruppo costituito da carbossimetilcellulosa, idrossietilcellulosa, idrossipropilcellulosa, idrossipropilmetilcellulosa, polivinilidene fluoruro, politetrafluoroetilene, polietilene, polipropilene, polibutadiene, gomma butile, gomma fluorurata, polietilene ossido, polivinilalcol, acido poliacrilico e suoi sali, polivinilpirrolidone, poliepicloridrina, polifosfazene, poliacrilonitrile, polistirolo, polivinilpiridina, polietilene clorosulfonato, lattice, resine poliesteri, resine acriliche, resine fenoliche, resine epossidiche, polimeri di propilene e una olefina avente da 2 a 8 atomi di carbonio, copolimeri di acido metacrilico e metil-estere dell'acido acrilico, e loro combinazioni.

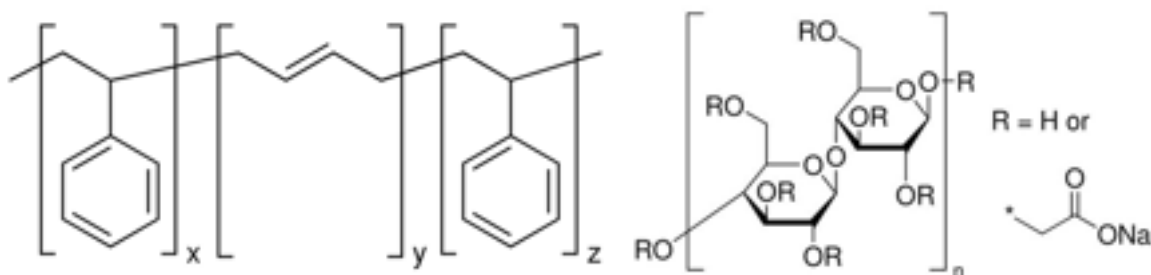


Figura 3. A sinistra formula di struttura del copolimero stirene-butadiene (SBR). A destra formula di struttura della metilcellulosa ($R = H$) o del sale sodico della carbossimetilcellulosa ($R = -CH_2COONa$).

Anche in letteratura è possibile trovare molti articoli che descrivono la preparazione di elettrodi per batterie al litio partendo da sospensioni acquose. Tra i polimeri compatibili con l'acqua, l'emulsione acquosa di gomma stirene-butadiene (SBR) mescolata con sodio carbossimetil cellulosa (CMC) è il legante più comunemente usato per anodi e catodi di batterie Li-ione [8-12]. La gomma stirene butadiene e sodio carbossi metil cellulosa (SBR/CMC) è stata usata come legante per preparare anche elettrodi a base di TiO_2 da parte di Yan et al. [13]. Il contenuto di legante SBR/CMC è stato ottimizzato e risulta essere nel range di 12-15 % in peso. Usando questo contenuto di legante, il materiale TiO_2 presenta una ritenzione di capacità superiore e una migliore ritenzione di capacità sia in funzione del numero di cicli che del rate di scarica rispetto all'elettrodo preparato con il PVdF. Anche al tasso di 10 C, il materiale mostra ancora una capacità di scarica di $142,5 \text{ mAh g}^{-1}$, che mantiene molto bene dopo 800 cicli. Oltre all'uso di SBR/CMC è possibile trovare in letteratura altri polimeri idrocompatibili usati come leganti per la realizzazione di elettrodi per batterie litio ione. Ad esempio Nguyen e Oh [14] hanno utilizzato come legante il poli (acrilonitrile-butilacrilato) (P (AN-BA)). Le prestazioni elettrochimiche di questi elettrodi sono state confrontate con il convenzionale legante stirene-butadiene (SBR) trovando che la performance elettrochimica del legante P (AN-BA) era superiore agli elettrodi con legante SBR. Park et al. [15] hanno indagato due diversi leganti a base acquosa, l'acido poliacrilico (PAA) e una miscela di cellulosa carbossi-metile e gomma stirene butadiene (abbreviato in CMC/SBR), e hanno comparato le proprietà degli elettrodi con quelle ottenute utilizzando un legante a base organica, il polivinilidene fluoruro (PVdF). Gli autori hanno trovato che il PAA sopprime efficacemente l'evoluzione di calore (43% in meno rispetto al PVdF e 23% in meno rispetto alla CMC/SBR) durante le scansioni DSC degli elettrodi litiati. Inoltre l'elettrodo contenente il PAA come legante presenta anche una bassa capacità irreversibile al primo ciclo rispetto agli altri elettrodi. Gli elettrodi a base di PAA si sono mostrati anche più resistenti alla pressione e quindi sono in grado di mantenere una struttura porosa anche ad alta densità dell'elettrodo.

Oltre alle SBR, uno dei co-polimeri più utilizzati per la realizzazione di copolimeri stirolo-acrilici è il metacrilato di metile che con lo stirolo dà origine alle resine stirolo metil metacrilato – SMMA. Lo SMMA è una resina trasparente dura, rigida e resistente. La sua stabilità lo rende una soluzione ideale per le applicazioni durature. Come il PVdF e le resine SBR, lo SMMA può essere utilizzato sia per l'anodo che per il catodo e praticamente per tutti i tipi di sistemi elettrochimici comunemente utilizzati nelle batterie Li-ione.

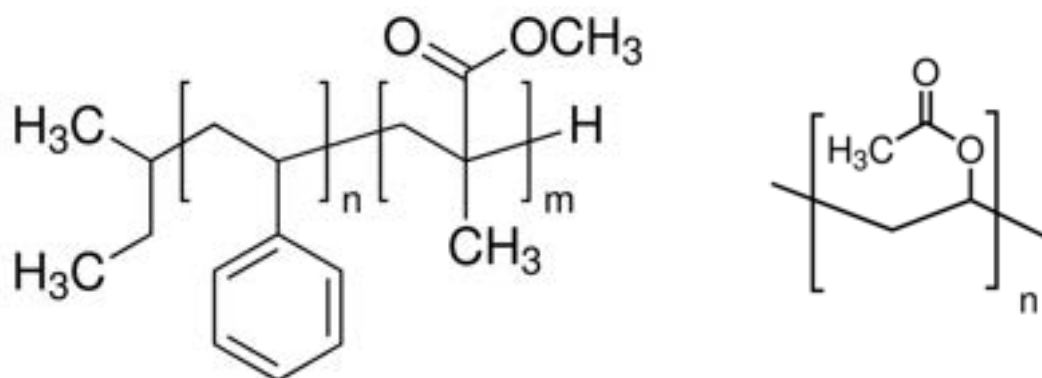


Figura 4. A sinistra formula di struttura del copolimero stirolo metil metacrilato (SMMA). A destra formula di struttura dell'omopolimero polivinilacetato (PVA).

Le resine SMMA sono stabili, non infiammabili e non pericolose per la salute (categoria di pericolo 0 secondo gli standard NFPA per tutte e tre le categorie di pericolo). A contatto con la pelle può causare irritazione cutanea. Può essere nocivo se assorbito attraverso la pelle e può causare gravi irritazione agli occhi in caso di contatto accidentale. Il prodotto può risultare irritante per le mucose e le vie respiratorie superiori. Può essere nocivo se inalato o ingerito. Le resine SMMA hanno una temperatura di transizione vetrosa variabile che dipende dalla composizione ed è generalmente alta ($T_g = 110^\circ$).

Un'altro polimero utilizzabile è l'acetato di polivinile. Il monomero di partenza è l'acetato di vinile. Questo può essere usato da solo per la produzione di omopolimeri, o copolimerizzato con una grande quantità di monomeri diversi. Il polivinilacetato è un polimero vinilico, atattico e quindi amorfo; polimeri stereoregolari di questa famiglia non sono stati prodotti commercialmente. Il polivinilacetato è prodotto per polimerizzazione radicalica del vinilacetato a sua volta preparato attraverso addizione in fase vapore dell'acido acetico all'acetilene. Come le resine SMMA, l'acetato di polivinile è stabile, non infiammabili e non pericoloso per la salute (categoria di pericolo 0 secondo gli standard NFPA per tutte le categorie di pericolo). Può causare irritazione cutanea e può risultare nocivo se assorbito attraverso la pelle. A contatto con gli occhi può causarne irritazione. Può essere nocivo se inalato e può essere irritante per le mucose e le vie respiratorie superiori. Può essere nocivo se ingerito. L'acetato di polivinile è classificabile in quanto alla sua cancerogenicità sulla base dei dati dell' International Agency for Research on Cancer (IARC) in classe 3 (non classificabile come cancerogeno per l'uomo). Il polivinilacetato ha una temperatura di transizione vetrosa che risulta leggermente superiore alla temperatura ambiente (29°).

In questo rapporto sono descritte la preparazione e la caratterizzazione elettrochimica di elettrodi preparati utilizzando il copolimero SMMA (Henkel Loctite Adesivi S.r.l., Milano) come legante per l'anodo, e l'omopolimero PVA (UHU Bostik S.p.A., Milano) come legante per il catodo. Come materiale catodico è stato utilizzato il litio ferro fosfato (Gelon lib Group, Shandong, PR China) mentre come materiali anodici sono state utilizzate due grafiti commerciali del tipo "High Capacity G25" (HC-G25) per celle ad alta capacità e "High Rate Discharge G-12" (HRD-G12) per celle ad alta potenza (entrambe fornite dalla Gelon lib Group, Shandong, PR China). Il carbone del tipo Super P (MMM CARBON, APPELDONSKSTRAAT, 173-B-2830 WILLEBROEK, BELGIUM) è stato usato per aumentare la conduttività elettronica degli elettrodi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Analisi chimico-fisica del materiale catodico

Il materiale catodico si presenta all'apparenza come polvere sottile di colore grigio.



Figura 5. A sinistra: immagine del materiale catodico a base di LiFePO_4 . A destra immagine della grafite MCMB-G25.

Determinazione della densità del materiale. La densità apparente (bulk density) di una polvere è il rapporto tra la massa di un campione di polvere e il suo volume, compreso il contributo del volume vuoto interparticellare. Quindi, la maggior densità dipende sia dalla densità delle particelle di polvere che dalla disposizione spaziale delle particelle nel letto di polvere. Nel Sistema Internazionale la densità si misura in kg/m^3 , mentre nel sistema c.g.s. si esprime in g/cm^3 . Dato che spesso le misure sono effettuate utilizzando cilindri graduati, la densità può anche essere espressa in grammi per centimetro cubo (g/cm^3). La densità apparente di una polvere è determinata misurando il volume di una massa nota di campione in polvere e misurando il volume da esso occupato in un recipiente di misura. La densità apparente può essere misurata anche compattando la polvere (tappet o tap density). In questo caso si raggiunge un aumento della densità di massa sollecitando meccanicamente il recipiente contenente il campione di polvere. Per valutare la densità media assoluta si sfrutta il metodo picnometrico che consiste nel determinare in maniera precisa il livello di un liquido al cui interno è stato posto il campione da analizzare.

La densità apparente e quella media assoluta della polvere catodica sono state valutate nel modo seguente. 1.71 grammi di polvere sono stati inseriti in un cilindro graduato e si è provveduto a valutarne il volume occupato (Vol. 1) dopo aver ripetutamente battuto il fondo del contenitore per far assestare la polvere. La figura 6a mostra il cilindro graduato contenente la polvere. Il volume occupato era di 2,5 ml. Quindi sono stati aggiunti 6,66 ml di acqua (Vol. H_2O) per portare il peso a 8,37 grammi (fig. 6b). Dopo aver mescolato i due componenti si è provveduto a valutare il volume occupato, pari a 7,5 ml (Vol. 2). La densità apparente (D_a) e quella media assoluta (D_m) sono state calcolate mediante le seguenti formule:

$$D_a = g / (\text{Vol. 1}) \quad (1)$$

$$D_m = g / (\text{Vol. 2} - \text{Vol. H}_2\text{O}) \quad (2)$$

Dove g è la massa del campione (1,71 g). La densità apparente (tap density) e quella media assoluta sono state calcolate pari a $0,68 \text{ g/cm}^3$ e $2,30 \text{ g/cm}^3$. Per comparazione si riporta la densità del cristallo che è pari a $3,57 \text{ g/cm}^3$.

Analisi strutturale. La morfologia del campione è stata studiata mediante un microscopio elettronico della Jeol JSM-5510LV. Il campione è stato montato su un nastro conduttivo di carbone, precedentemente attaccato sul porta campioni. La figura 7a riporta la morfologia del campione osservata a basso ingrandimento. Il campione si presenta uniforme con delle aggregazioni dense di dimensione dai 10 ai 200 μm . La figura 7b mostra la stessa immagine ottenuta per retrodiffusione degli elettroni (immagine in back scattering). Le parti più luminose sono quelle più ricche in ferro. Dato che le due immagini sono sovrapponibili, il campione si presenta molto uniforme su scala macroscopica.

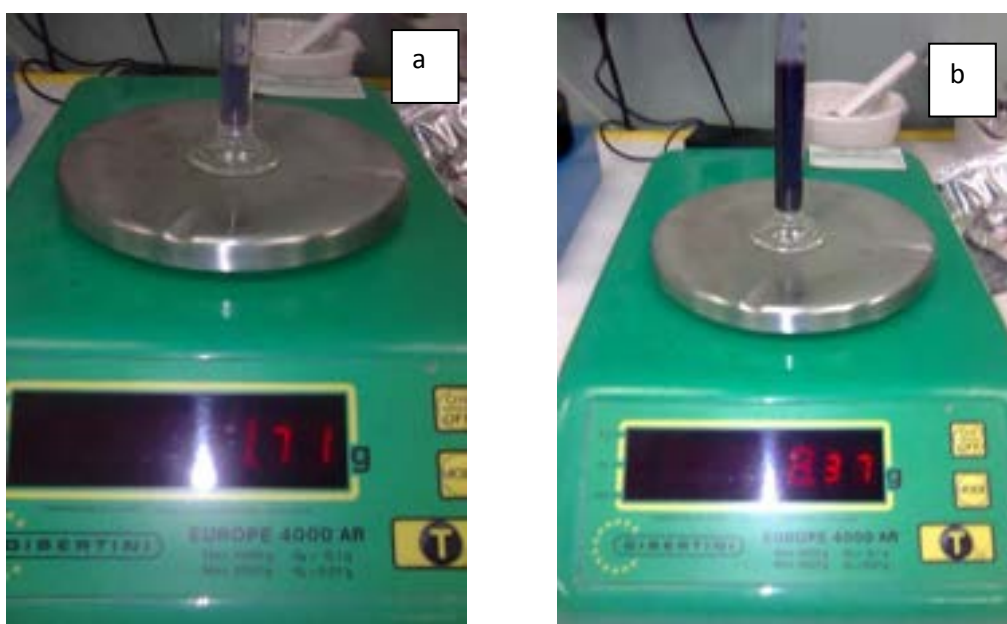


Figura 6. a) La polvere di LiFePO_4 è posta in un cilindro graduato e si valuta il peso (1.71 g) ed il volume occupato (2.5 ml). b) Viene aggiunta dell' acqua e si valuta il volume della miscela (7.5 ml) ed il suo peso (8.37 g).

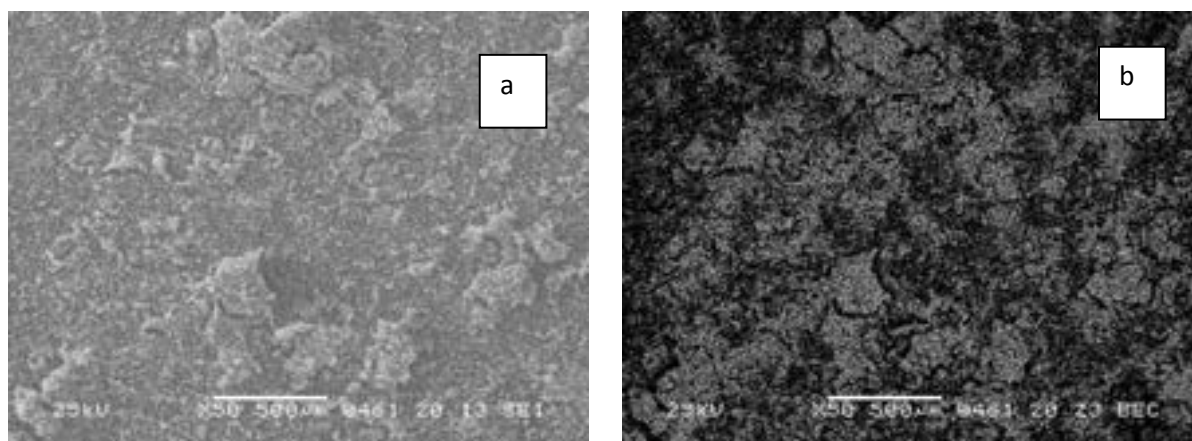


Figura 7. a) Micrografia a piccolo ingrandimento (X50) del campione e b) back scattering dell'immagine.

La figure 8a e 8b mostrano la morfologia del campione ad ingrandimenti maggiori. Il campione si presenta costituito da microscopici aggregati di dimensione inferiore al micron.

Spettroscopia a dispersione elettronica. La composizione elementare del campione è stata studiata mediante analisi di dispersione elettronica dei raggi X (EDS) tramite il sistema IXRF EDS-2000. Le condizioni operative erano: voltaggio di accelerazione 25 kV, spot size 31 e la distanza di lavoro pari a 21 mm. La figura 9 mostra una micrografia a piccolo ingrandimento (X50) del campione e la corrispondente analisi EDS. La composizione percentuale in ferro e fosforo risulta essere pari a 48:52 in rapporto atomico (lo stechiometrico sarebbe risultato 50:50). Pertanto il campione ha una buona uniformità anche a livello microscopico.

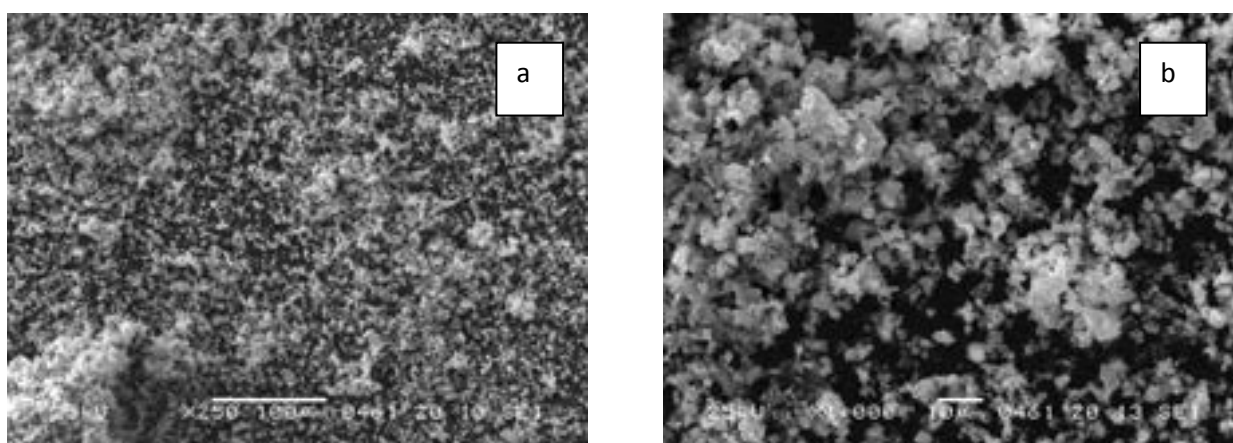


Figura 8. a) Micrografia a medio ingrandimento (X250) e b) ad alto ingrandimento (X1000) del LiFePO_4 .

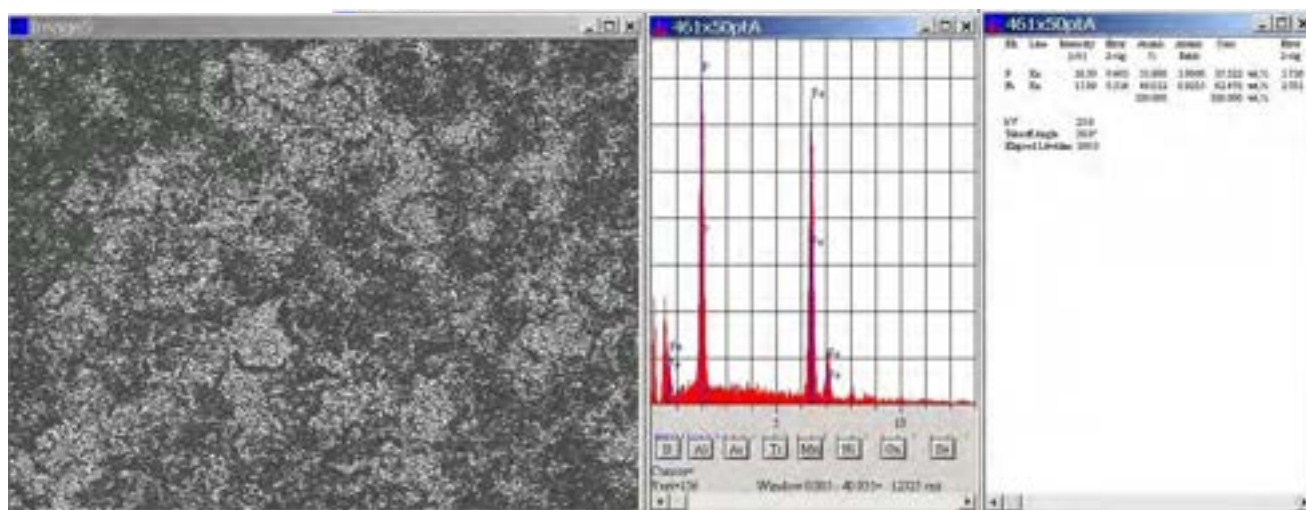


Figura 9. Micrografia a piccolo ingrandimento (X50) del campione, analisi EDS e composizione percentuale in ferro e fosforo.

Analisi di diffrazione ai raggi X (XRD). La caratterizzazione XRD è avvenuta sulla polvere tal quale. E' stato usato un rifrattometro Rigaku Miniflex con lampada in rame ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). La figura 10 riporta il diffrattogramma ai raggi X del campione. I picchi di diffrazione sono facilmente riconducibili a quelli del litio ferro fosfato cristallino con struttura di tipo olivina (JCPDS card N° 42-0580 [16]).

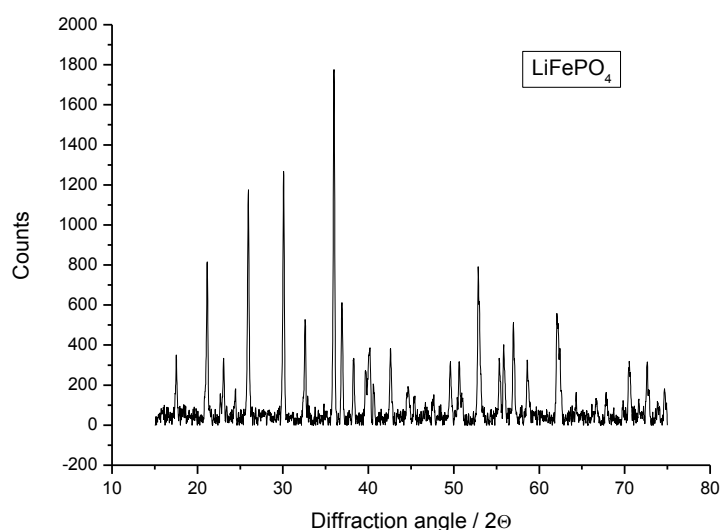


Figura 10. Diffrattogramma ai raggi X del campione di LiFePO₄.

2.2 Analisi chimico-fisica del materiale anodico

La grafite può intercalare litio, inserendolo tra i piani di grafene. Il processo coinvolge una transizione di fase tra i differenti stage di intercalazione. Uno stage di struttura n è una sequenza di n strati di grafite e uno strato di intercalante come mostrato schematicamente in figura 11.

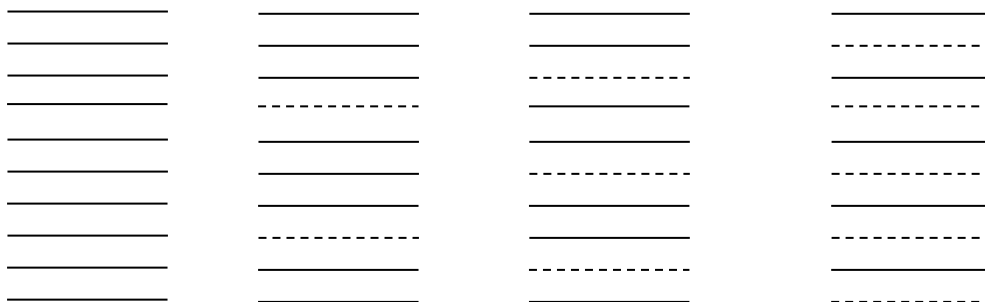


Figura 11. Rappresentazione schematica dell'intercalazione di litio nella grafite. Legenda: linea continua = strato di atomi di carbonio, linea tratteggiata strato di atomi di litio. A sinistra è rappresentata la grafite non intercalata e a seguire lo stage 3, lo stage 2 e lo stage 1.

La struttura nel piano dello stage-1 (LiC_6) è mostrata nella figura 12. Gli atomi di litio (cerchi tratteggiati) risiedono al centro del gap di Van der Waals centrato tra gli esagoni formati dagli atomi di carbonio (cerchi pieni). Ogni atomo di litio è localizzato su un superlattice esagonale con una costante di lattice pari a $\sqrt{3}$ (radice di tre) volte quella relativa all'asse a della grafite, così che nessun atomo di litio occupa i siti confinanti più vicini. In tale struttura vi è esattamente un litio ogni 6 atomi di carbonio. A temperatura ambiente, questa risulta essere la massima quantità di litio che può essere intercalata nella grafite, che corrisponde ad una capacità specifica pari a 372 mAh g^{-1} . I principali fenomeni che avvengono in concomitanza del processo di intercalazione del litio nella grafite sono la decomposizione dell'elettrolita, la co-intercalazione e la formazione del film di passivazione. Quando un elettrodo carbonioso è immerso in una soluzione elettrolitica (ad esempio un sale di litio in carbonato organico) ed il suo potenziale è portato a valori minori di 100mV rispetto al litio, avviene una reazione tra l'elettrolita ed il litio contenuto nella grafite. Tale reazione può portare alla formazione di un film che si comporta come un elettrolita solido situato all'interfaccia liquido/solido (solid electrolyte interface SEI) [17]. Le caratteristiche che il SEI deve possedere sono di essere un conduttore ionico saldamente legato alla superficie dell'elettrodo ed elettricamente isolante. La reazione con il litio si fermerà allorché lo spessore del film sarà grande abbastanza da prevenire fenomeni di tunnelling elettronico. Se questo accade, ulteriore litio, attraverso il SEI, potrà intercalarsi nell'elettrodo senza che si abbia ulteriore decomposizione dell'elettrolita.

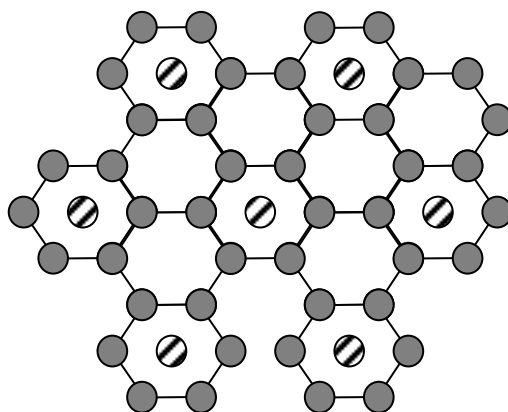


Figura 12. Struttura nel piano dello stage-1 LiC_6 .

Questa interpretazione della formazione del SEI sulla superficie dell'elettrodo carbonioso dovuta a Fong et al. [17] è oggi generalmente accettata. Parte del litio che reagisce con l'elettrolita non può essere reversibilmente recuperato e costituisce la frazione di capacità che viene irreversibilmente persa al primo ciclo nelle batterie con elettrodi carboniosi. Dato che l'unica fonte di litio nelle batterie litio-ione è rappresentata dal litio intercalato inizialmente nel catodo qualsiasi consumo di litio dovuto alla formazione del SEI porterà ad una perdita di capacità. Da studi condotti con soluzioni di differenti sali di litio in solventi basati sul Propilene carbonato (PC) si è visto che la decomposizione dell'elettrolita procede senza limiti a valori di potenziale prossimi a 80 mV. E' stato suggerito che tale continua decomposizione è probabilmente dovuta alla esfoliazione della grafite, la quale espone sempre nuove facce non ricoperte dal SEI alla soluzione elettrolitica. L'esfoliazione della grafite è dovuta dalla co-intercalazione del litio insieme alla sua nuvola di solvatazione.

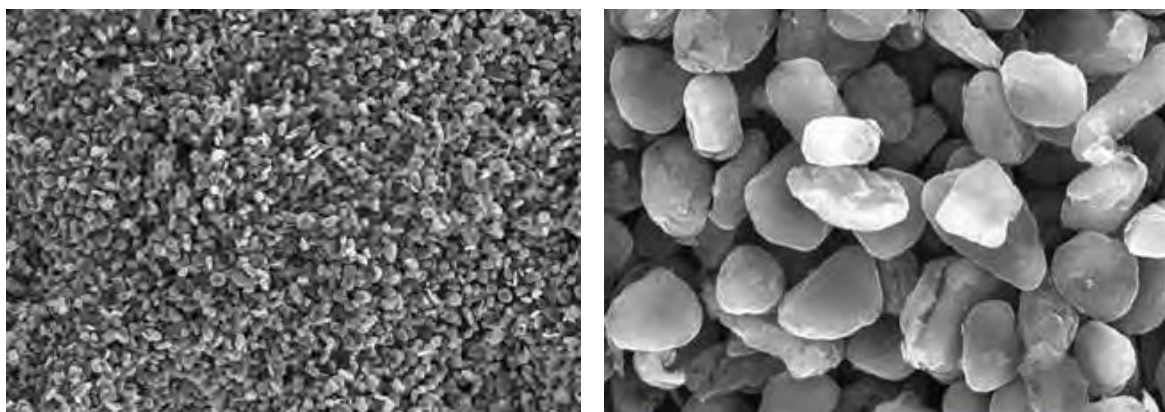


Figura 13. A sinistra: micrografia a medio ingrandimento (X250) e a destra ad alto ingrandimento (X2000) della grafite HC-G25.

E' stato mostrato che l'aggiunta di etilene carbonato al PC drasticamente riduce la capacità irreversibile. La scelta dell'elettrolita da usarsi in una batteria litio-ione è pertanto di fondamentale importanza per la riduzione della capacità irreversibile dell'elettrodo carbonioso.

La grafite Meso Carbon Micro Bead (MCMB) è normalmente preparata per riscaldamento ad elevata temperatura di materiali carboniosi quali pece di petrolio o catrame di carbone. La grafite MCMB si presenta come polvere nera (figura 5 a destra). Per la realizzazione di batteria ad elevata energia e/o elevata potenza sono state selezionate due tipi di grafiti: la prima del tipo "High Capacity G25" (HC-G25) e la seconda "High Rate Discharge G-12" (HRD-G12). La figura 13 mostra una micrografia a medio ingrandimento (X250) e a destra ad alto ingrandimento (X2000) della grafite HC-G25. Analogamente la figura 14 mostra micrografia a medio ingrandimento (X250) e a destra ad alto ingrandimento (X2000) della grafite MCMB-G12. A livello microscopico entrambe le polveri presentano particelle con una struttura sferica con dimensioni dell'ordine del micron. Tale struttura risulta particolarmente interessante per quel che concerne la possibilità di un facile impaccamento, da cui può derivare un'alta densità volumetrica dell'elettrodo. La superficie specifica, non particolarmente elevata, può anche ridurre al minimo le reazioni collaterali durante il processo di carica-scarica.

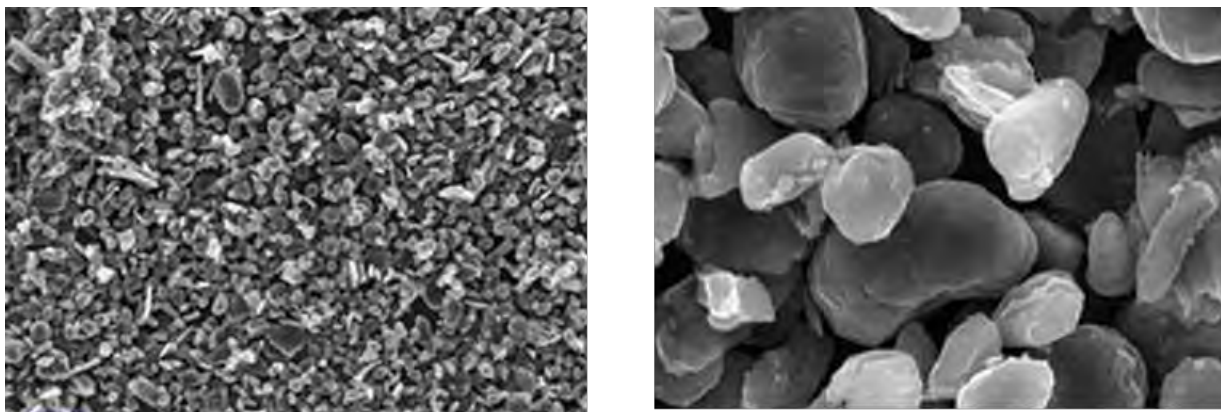


Figura 14. A sinistra: micrografia a medio ingrandimento (X250) e a destra ad alto ingrandimento (X2000) della grafite MCMB-G12.

La caratterizzazione XRD è avvenuta sulla polvere tal quale. E' stato usato un rifrattometro Rigaku Miniflex con lampada in rame ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). La figura 15 riporta il diffrattogramma ai raggi X dei due campioni.

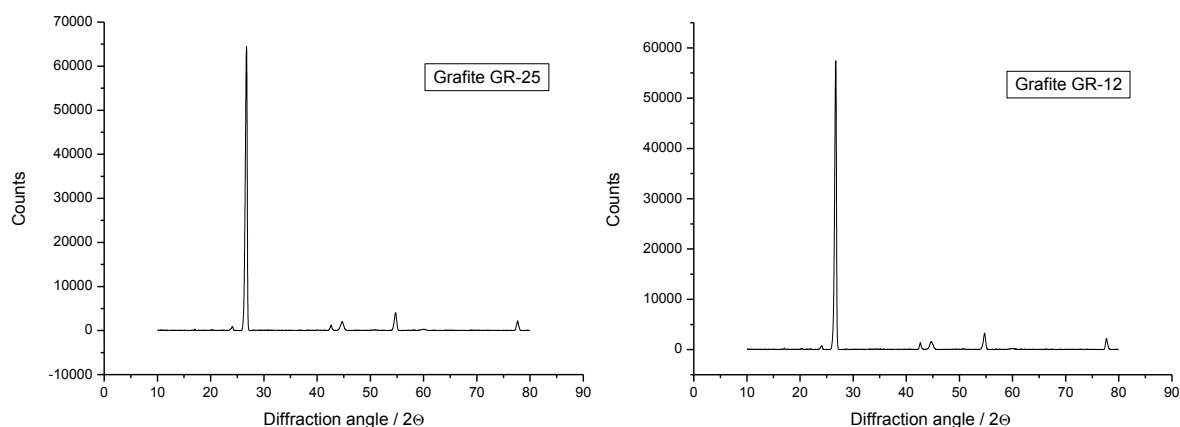


Figura 15. Diffrattogramma ai raggi X dei campione di Grafite.

I diffrattogrammi appaiono molto simili tra loro e i picchi di diffrazione sono facilmente riconducibili a quelli della grafite. Per quanto concerne i picchi questi sono corrispondenti alla grafite-2H (JCPDS di file n. 41-1487,) con struttura di tipo cliftonite, una grafite ottaedrica, pseudomorfa della kamacite, o meglio in cui sono occupati gli spazi lasciati tra i domini kamacite. La cliftonite è stata trovata in alcuni meteoriti ferrosi. Originariamente era stata considerata un nuovo allotropo del carbonio, successivamente è stata riconosciuta come uno pseudomorfo della grafite dopo il diamante.

2.3 Preparazione degli elettrodi catodici per batterie ad alta energia e loro caratterizzazione elettrochimica

Per la preparazione dell'elettrodo catodico per batterie ad alta energia sono stati pesati 0.70 grammi di LiFePO_4 e 0.15 grammi di carbone Super P. I due materiali sono amalgamati in mortaio per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si pesano 0.30 grammi di un polimero vinilico (al 50% in peso) disperso in acqua. La dispersione è addizionata con 10 ml di acqua. Alla soluzione si aggiunge poco alla volta la miscela di polveri e si amalgama in modo da disperdere le polveri nella soluzione acquosa. Si ottiene in tal modo una pasta molto fluida. La pasta è stesa a più riprese su un foglio di alluminio coprendo

una superficie di 50 cm². Dopo ogni aggiunta si lascia evaporare l'acqua in essa contenuta prima di passare ad una successiva stesa. Al termine della stesa il foglio è lasciato asciugare all'aria a 120°C per 1 ora. L'elettrodo si presenta molto uniforme da un punto di vista macroscopico (figura 16). La composizione dell'elettrodo è riportata nella Tabella 1.

Tabella 1. Composizione in grammi e in percentuale dell'elettrodo utilizzato per la realizzazione dell'elettrodo catodico per batterie ad alta energia.

Materiale	Peso / g	Percentuale peso / %
LiFePO₄	0.70	70.0
Carbone	0.15	15.0
Polimero	0.15	15.0
Peso totale	1.00	100.0



Figura 16. Immagine dell'elettrodo catodico depositato sul collettore di corrente di alluminio.

L'elettrodo è coperto con un foglio di alluminio e posto tra due fogli di mylar da 100 micron e calandrato fino allo spessore di 450 micron. Si ritagliano dalla stesa degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro che vengono montati su celle a T, utilizzando come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento un disco di litio metallico. Il peso del materiale attivo era compreso tra 16.0 e 19.0 mg. La densità specifica di materiale attivo nell'elettrodo è compresa tra 15.0 e 16.8 e mg cm⁻². La capacità dell'elettrodo (considerando una capacità teorica di 170 mAh g⁻¹) è compresa tra a 3.24 e 2.87 mAh. Gli elettrodi sono fatti ciclare a corrente costante con il programma descritto in tabella 2.

Tabella 2. Programma utilizzato per la ciclazione dell'elettrodo catodico. L'elettrodo è stato fatto ciclare in carica e scarica ad un rate pari a C/10 tra 4.4 e 2.0 V. Un periodo di riposo di 5 minuti è stato posto tra il processo di scarica e quello di carica.

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 10	Go to 7
2	Rest			Time	5 min.	Go to 3
3	Charge	Constant current	C/10	Voltage	> 4.4V	Go to 4
				Time	>12 h	
4	Rest			Time	5 min.	Go to 5
5	Discharge	Constant current	C/10	Voltage	< 2.0V	Go to 6
6	Rest			Time	5 min.	Go to 1
7	End					

La figura 17 riporta i profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) e la capacità specifica erogata di una delle celle in funzione del numero dei cicli (a destra). Dal grafico a sinistra si nota che il materiale si carica ad un valore di tensione prossimo a 3.55 V mentre scarica a circa 3.3 V. Dal grafico a destra si evince che la capacità specifica al primo ciclo è prossima a 160 mAh per grammo e tale capacità diminuisce leggermente durante i cicli di scarica. Dopo dieci cicli di carica e scarica la capacità specifica è scesa a circa 150 mAh per grammo.

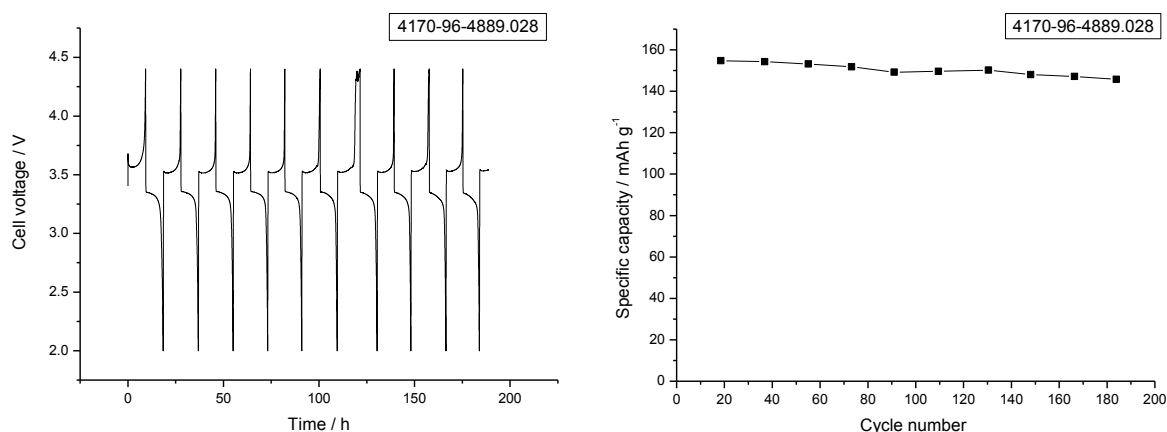


Figura 17. Profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di LiFePO_4 fatto ciclare in una cella al litio metallico a rate di carica/scarica pari a C/10.

Dopo i dieci cicli di carica e scarica le celle sono fatte ripartire. Una delle due celle è fatta ciclare a C/rate. Ogni 10 cicli è stato effettuato un ciclo a C/10 per valutare la capacità esibita dall'elettrodo quando scaricato in condizioni meno stressanti. Tale ciclo è stato ripetuto 8 volte (tabella 3). La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C rate fino a 4.2 Volt seguita da una carica potenziostatica a 4.2 Volt fin quando la corrente diminuisce ad un valore pari a C/10.

La figura 18 riporta i profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) e la capacità specifica erogata in funzione del numero dei cicli (a destra).

Tabella 3. Programma utilizzato per la ciclazione dell'elettrodo catodico. L'elettrodo è stato fatto ciclare in carica e scarica ad un rate pari a C rate tra 4.2 e 2.0 V. Ogni 10 cicli è stato effettuato un ciclo a C/10 per valutare la capacità esibita dall'elettrodo quando scaricato in condizioni meno stressanti. Un periodo di riposo di 5 minuti è stato posto tra il processo di scarica e quello di carica.

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 9	Go to 7
2	Rest			Time	5 min.	Go to 3
3	Charge	Constant current	C	Voltage Time	> 4.2V >1h	Go to 4
4	Charge	Constant voltage	4.2 V	Current	< C/10	Go to 5
5	Rest			Time	5 min.	Go to 6
6	Discharge	Constant current	C/10	Voltage	< 2.0V	Go to 7
7	Adv Cycle			Cycle number	> 10	Go to 14
8	Rest			Time	5 min.	Go to 9
9	Charge	Constant current	C	Voltage Time	> 4.2V >1h	
10	Charge	Constant voltage	4.2 V	Current	< C/10	Go to 11
11	Rest			Time	5 min.	Go to 12
12	Discharge	Constant current	C	Voltage	< 2.0V	Go to 13
13	Rest			Time	5 min.	Go to 7
14	End					

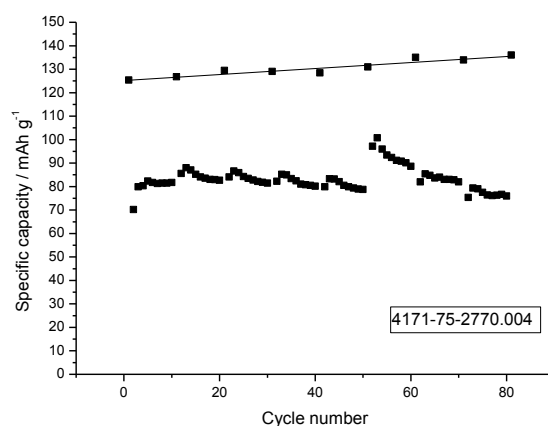
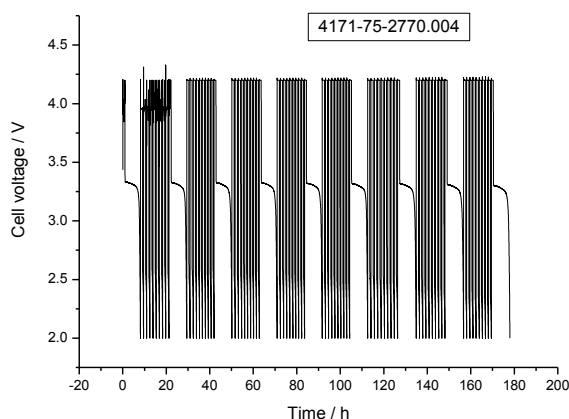


Figura 18. Profili di tensione in funzione del tempo (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di LiFePO₄ fatto ciclare in una cella al litio metallico. La cella è fatta ciclare a C rate. Ogni 10 cicli è stato effettuato un ciclo a C/10 per valutare la capacità esibita dall'elettrodo quando scaricato in condizioni meno stressanti. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C rate fino a 4.2 Volt seguita da una carica potenziostatica a 4.2 Volt fin quando la corrente diminuisce ad un valore pari a C/10.

La cella ha effettuato 80 cicli mostrando una buona ciclabilità anche se i valori assoluti di capacità specifica nei cicli a C/10 rate erano inferiori a quelli valutati in precedenza. La capacità specifica iniziale a C/10 era di 125 mAh per grammo ma la stessa è aumentata con il numero dei cicli raggiungendo il valore di 135 mAh per grammo dopo 80 cicli. La capacità valutata a C rate era compresa tra 80 e 90 mAh per grammo. Dopo il

50° ciclo la capacità è aumentata fino a portarsi ad un valore di 110 mAh per grammo ed è poi diminuita nei 30 cicli successivi per ritornare ai valori iniziali.

Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulla capacità esibita, l'altro elettrodo è stato fatto ciclare a differenti valori di corrente pari a rate di scarica di C/10, C/5, C. Anche in questo caso la carica è stata effettuata galvanostaticamente a C rate fino a 4.2 Volt seguita da una carica potenziostatica a 4.2 Volt fin quando la corrente diminuisce ad un valore pari a C/10. La figura 19 mostra i profili di tensione di cella (a sinistra) e l'andamento della capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra). Quando scaricata a C/10 rate, l'elettrodo è in grado di fornire gran parte della capacità specifica riferita al peso del materiale attivo (165 mAh per grammo). All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 100 mAh per grammo a C/5 rate 70 mAh per grammo a C rate. Questo valore risulta simile a quello precedentemente valutato nell'altro elettrodo. Per quanto riguarda la ciclabilità, questa è buona per i cicli condotti a C/10 rate mentre quando si aumenta la velocità di scarica si assiste ad una diminuzione della capacità specifica con il progredire del numero dei cicli (figura 19 a destra).

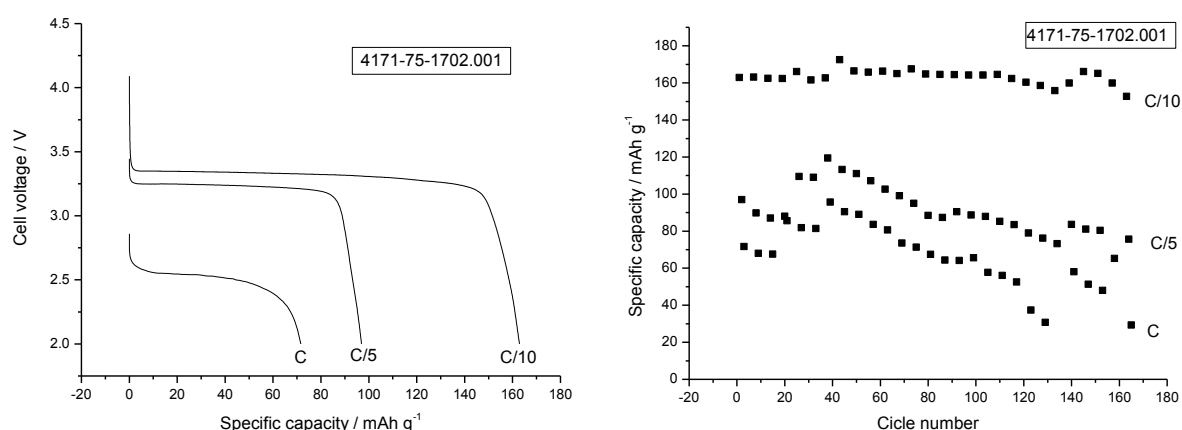


Figura 19. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di LiFePO_4 per celle ad alta capacità fatto ciclare in una cella al litio metallico. La cella è fatta ciclare a C/10, C/5 e C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C rate fino a 4.2 Volt seguita da una carica potenziostatica a 4.2 Volt fin quando la corrente diminuisce ad un valore pari a C/10.

2.4 Preparazione degli elettrodi catodici per batterie ad alta potenza e loro caratterizzazione elettrochimica

E' noto che lo spessore dell'elettrodo influenza la capacità di carica/scarica, la densità di energia, la densità di potenza e il comportamento ciclico a lungo termine. Lo spessore dell'elettrodo ha anche un impatto significativo sulla densità di energia. Infatti la preparazione di un elettrodo più denso determina la riduzione della frazione dei componenti elettrochimicamente inattivi, quali il collettore di corrente ed il separatore. Nel paragrafo precedente è stata descritta la preparazione e la caratterizzazione di elettrodi "spessi" che troveranno utilizzazione per la realizzazione di batterie ad alta energia. D'altra parte elettrodi troppo spessi sono inefficienti per batterie ad alta potenza per le quali si richiedono scariche molto veloci. Per tale motivo in questo paragrafo si descriverà la preparazione e la caratterizzazione di elettrodi "sottili" che troveranno utilizzazione per la realizzazione di batterie ad alta potenza.

Si pesano 0.350 grammi di LiFePO_4 e 0.084 grammi di carbone Super P. I due materiali sono amalgamati in mortaio per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si pesano 0.1 grammi di una soluzione acquosa al 50% di un polimero vinilico e si sciolgono in 1.0 ml di acqua. Alla soluzione si aggiunge poco alla volta la miscela di polveri e si amalgama in modo da disperdere le polveri nella soluzione acquosa. Si ottiene in tal modo una pasta abbastanza fluida. La pasta è stesa a più riprese su un foglio di alluminio

coprendo una superficie di 50 cm^2 . Al termine della stesa il foglio è lasciato asciugare in stufa a 100°C sotto vuoto per una notte. La composizione dell'elettrodo è riportata in tabella 4.

Tabella 4. Composizione in grammi e in percentuale dell'elettrodo utilizzato per la realizzazione dell'elettrodo catodico per batterie ad alta potenza.

Materiale	Peso / mg	Percentuale peso / %
LiFePO_4	350	72.3
Carbone	84	17.3
Polimero	50	10.4
Peso totale	484	100.0

Dal foglio si ritagliano due elettrodi dal diametro di 10 mm e dal peso di 10.4 mg in cui il peso del materiale attivo è di circa 7.5 mg. La densità specifica di materiale attivo nell'elettrodo è di circa 10 mg cm^{-2} . La capacità dell'elettrodo (considerando una capacità teorica di 170 mAh g^{-1}) è pari a $C = 7.5 \text{ mg} \cdot 170 \text{ mAh g}^{-1} = 1.3 \text{ mAh}$. Uno degli elettrodi è inserito in una cella al litio e fatto ciclare a $C/10$ per 10 cicli ($i = 0.13 \text{ mAh}$) con il programma descritto in tabella 2.

La figura 20 riporta i profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e la capacità specifica erogata in scarica e carica in funzione del numero dei cicli (a destra). Nella figura di destra è anche riportato il coefficiente di carica inteso come il rapporto tra le capacità in carica e in scarica.

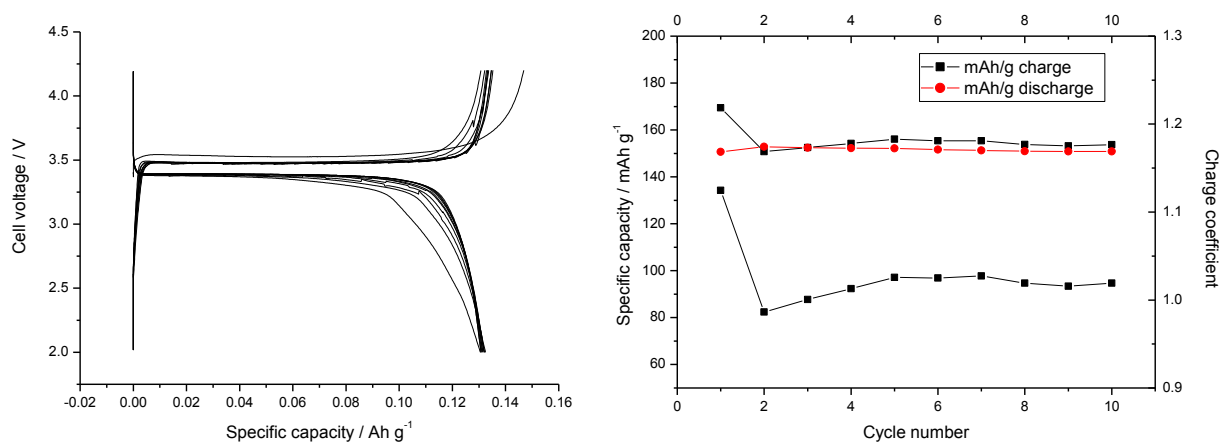


Figura 20. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di LiFePO_4 fatto ciclare in una cella al litio metallico a rate di carica/scarica pari a $C/10$.

Dal grafico a sinistra si nota che il materiale si carica ad un valore di tensione prossimo a 3.47 V mentre scarica a circa 3.36 V. Dal grafico a destra si evince che la capacità specifica al primo ciclo di carica è prossima a 170 mAh per grammo. In scarica il materiale eroga circa 150 mAh per grammo e tale valore rimane costante durante i successivi cicli di scarica.

Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulla capacità esibita, l'altro elettrodo è stato inserito in una cella al litio e fatto ciclare a differenti correnti (0,13, 0,26, 1,3, 3,9 e 6,5 mA) pari a rate di scarica di $C/10$, $C/5$, C , $3C$ e $5C$. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C rate fino a 4.4 Volt seguita da una carica potenziostatica a 4,4 volt fin quando la corrente diminuisce ad un valore pari a $C/10$. La figura 21 a sinistra mostra i profili di tensione di cella registrati ai diversi rate di scarica. Quando scaricata a $C/10$ rate, l'elettrodo è in grado di fornire gran parte della capacità specifica riferita al peso del materiale attivo (150

mAh per grammo). All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 140 mAh per grammo a C/5 rate, 120 mAh per grammo a C rate e 50 mAh per grammo a velocità di scarica cinque volte maggiori (5C). Questi valori risultano notevolmente superiori a quelli registrati con elettrodi spessi. Progressivamente alla diminuzione della capacità con l'aumentare del rate di scarica si assiste ad una diminuzione della tensione di cella. Il risultato è riportato in figura 21 a destra dove si mostra il plot di Ragone (energia specifica in funzione della potenza specifica). A bassa potenza la cella era in grado di erogare circa 400 W per kg di materiale attivo (dato basato solo sul peso del LiFePO_4 nel catodo). All'aumentare del rate di scarica si assiste ad una diminuzione dell'energia specifica. La cella era comunque capace di scaricare ancora circa il 25% della sua energia quando scaricata a potenze dell'ordine di 2000 W per kg di materiale attivo (anche questo dato basato solo sul peso del LiFePO_4 nel catodo).

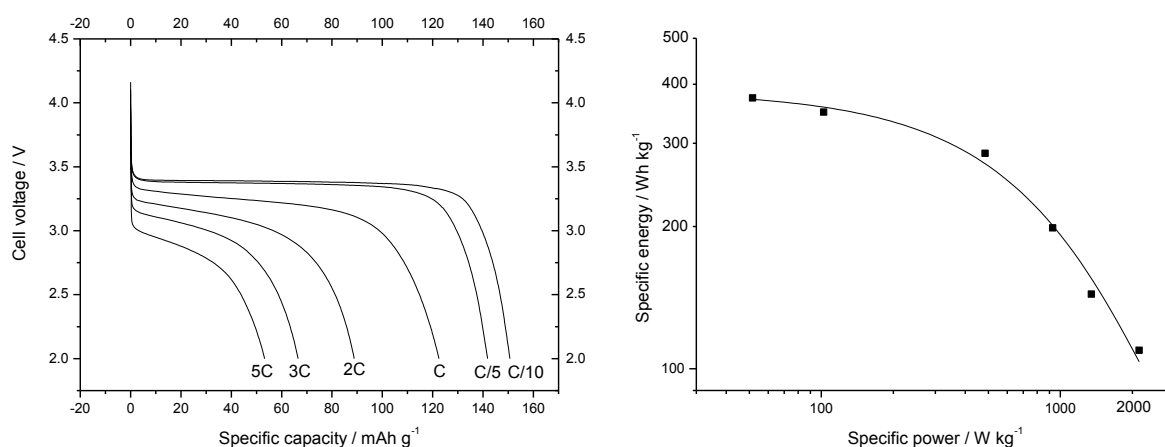


Figura 21. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) per una cella scaricata a differenti rate di scarica. I rate di scarica sono riportati in figura. A destra: Plot di Ragone ottenuto utilizzando i valori di capacità specifica, rate di scarica e tensione media di scarica.

2.5 Preparazione degli elettrodi anodici per batterie ad alta energia e loro caratterizzazione elettrochimica

Elettrodo HC-G25. Si pesano 0,35 g di grafite HC-G25 e 0,02 g di carbone Super P. I due materiali sono amalgamati in mortaio per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si pesano 0.06 grammi di un polimero acrilico all'85% in peso e si sciolgono in 1,5 ml di acqua. Alla soluzione si aggiunge poco alla volta la miscela di polveri e si amalgama in modo da disperdere le polveri nella soluzione acquosa. Si ottiene in tal modo una pasta fluida. La pasta è stesa a più riprese su un foglio di rame coprendo una superficie di 50 cm². Dopo ogni aggiunta si lascia evaporare l'acqua prima di passare una seconda mano. Ogni tanto si ripristina la fluidità della pasta aggiungendo acqua. Al termine della stesa sono stati usati 2,5 ml di acqua. Il foglio è lasciato asciugare sotto vuoto a 120°C per 3 ore. Il peso finale dell'elettrodo è di 0,325 grammi. La composizione dell'elettrodo è descritta in tabella 5. L'elettrodo è posto tra due fogli di mylar da 100 micron e calandrato fino allo spessore di 350 micron. Si misura lo spessore dell'elettrodo. La figura 21 riporta un'immagine dell'elettrodo. Per la caratterizzazione elettrochimica sono stati ritagliati degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro che sono stati montati su celle a bottone, utilizzando del litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Il peso del materiale attivo era compreso tra 5,4 e 7,9 mg. La densità specifica di materiale attivo nell'elettrodo è compresa tra 4,7 e 6,9 e mg cm⁻².

La capacità irreversibile al primo ciclo dell'elettrodo (considerando una capacità di 360 mAh g^{-1}) è compresa tra 1,94 e 2,84 mAh. La capacità reversibile (considerando una capacità di 300 mAh g^{-1}) è compresa tra a 1,71 e 2,37 mAh. Gli elettrodi sono fatti ciclare a corrente costante con il programma descritto in tabella 6.

Tabella 5. Composizione in grammi e in percentuale dell'elettrodo utilizzato per la caratterizzazione elettrochimica dell'anodo.

Materiale	Peso / g	Percentuale peso / %
Grafite	0.35	83.3
Carbone	0.02	4.7
Polimero	0.05	12.0
Peso totale	0.42	100.0



Figura 21. Immagine dell'elettrodo anodico a base di Grafite HD-G25.

La figura 22 a sinistra riporta il profilo di tensione in funzione della capacità specifica registrato durante il primo ciclo di carica e scarica. Dal grafico si nota che il materiale scarica ad un valore di tensione inferiore 0,15 V mentre carica a circa 0,25 V. Dal grafico si evince che la capacità irreversibile al primo ciclo è leggermente superiore agli ipotizzati 360 mAh/g . La capacità recuperata in carica è di 300 mAh/g .

Tabella 6. Programma utilizzato per la ciclazione dell'elettrodo anodico. L'elettrodo è stato fatto ciclare in carica e scarica ad un rate pari a C/10 tra 2.5 e 0.01 V.

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 10	Go to 4
2	Discharge	Constant current	C/10	Voltage	< 0.01V	Go to 3
				Time	>15 h	
3	Charge	Constant current	C/10	Voltage	> 2.5V	Go to 1
4	End					

Di conseguenza il coefficiente di carica è circa 0.8. La situazione migliora nei cicli successivi in cui la capacità in scarica diminuisce e quella in carica aumenta e già dal 6° ciclo il coefficiente di carica assume un valore prossimo all'unità con una capacità specifica in carica e scarica pari a 300 mAh per grammo. Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulla capacità esibita, un altro elettrodo è fatto ciclare a differenti valori di corrente pari a rate di scarica di C/10, C/5, C, 3C e 5C rate. La scarica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 0,01 V. La figura 23 mostra i profili di tensione di cella (a sinistra) e l'andamento della capacità specifica in funzione della corrente specifica (a destra).

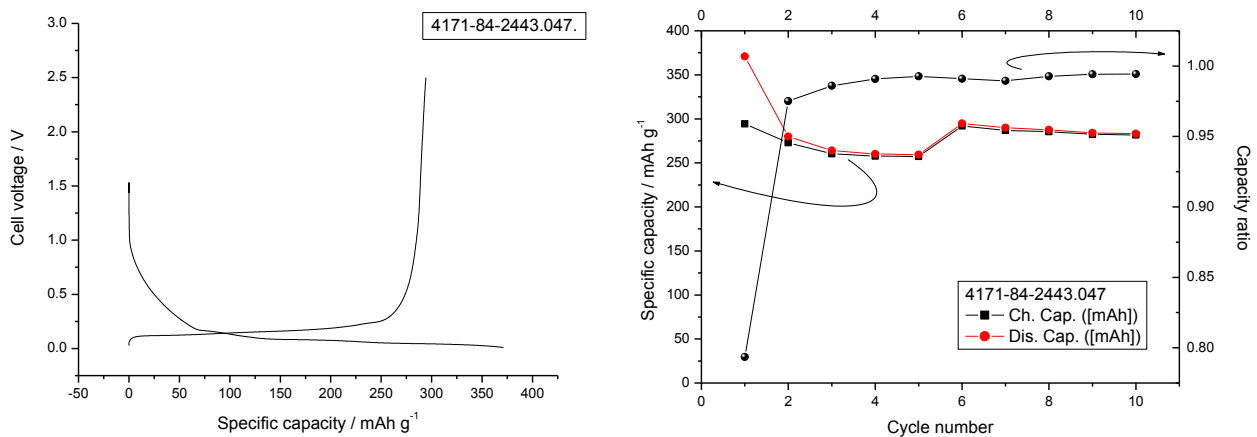


Figura 22. Profilo di tensione in funzione della capacità specifica registrati durante il primo ciclo di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di grafite HC-G25 fatto ciclare in una cella al litio metallico. La cella è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 0.01 e 2.5 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

Quando caricata a C/10 rate, l'elettrodo è in grado di fornire circa 280 mAh g⁻¹. All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una leggera diminuzione della capacità specifica che comunque rimane sopra i 230 mAh per grammo a 5C rate. La tensione media in carica risulta pari a 0,13, 0,17, 0,21, 0,33 e 0,40 V. Per meglio evidenziare il comportamento della grafite è stato poi redatto il plot a destra in cui si riporta la capacità specifica erogata in funzione della corrente specifica.

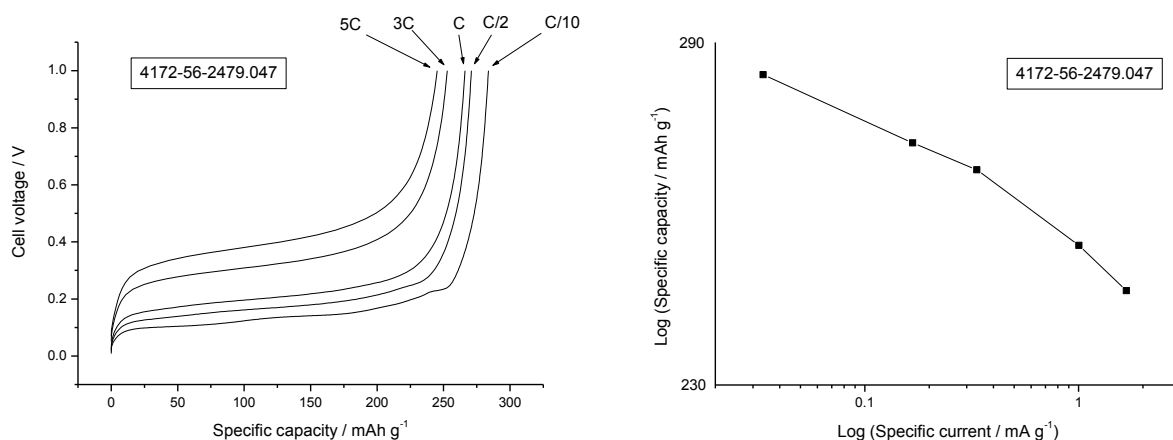


Figura 23. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e grafico in doppio logaritmico della capacità specifica erogata in funzione della corrente specifica in carica (a destra) per un elettrodo a base di grafite HC-G25 fatto ciclare in una cella al litio metallico. La cella è fatta ciclare a C/10, C/5, C, 3C e 5C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 1.0 Volt.

Per valutare la ciclabilità dell'elettrodo questo è stato fatto ciclare in carica e scarica a corrente pari a $C/10$ rate tra 0,01 e 1,0 Volt. La figura 24 mostra a sinistra il profilo di tensione di cella relativo al primo ciclo in funzione della capacità specifica e a destra l'andamento della capacità specifica in funzione del numero dei cicli. Come verificato nella precedente esperienza, la capacità irreversibile al primo ciclo è di circa 360 mAh per grammo. La capacità recuperata in carica è di 300 mAh per grammo. Di conseguenza il coefficiente di carica è circa 0.82. Anche in questo caso la situazione migliora nei cicli successivi in cui la capacità in scarica diminuisce e quella in carica aumenta e già dal 6° ciclo il coefficiente di carica assume un valore prossimo all'unità con una capacità specifica in carica e scarica pari a 300 mAh per grammo. A partire dal 20° ciclo la capacità subisce una leggera flessione probabilmente legata a qualche problema incorso durante la prova. La capacità si porta ad un valore di circa 275 mAh per grammo e tale valore è mantenuto inalterato fino al termine della prova.

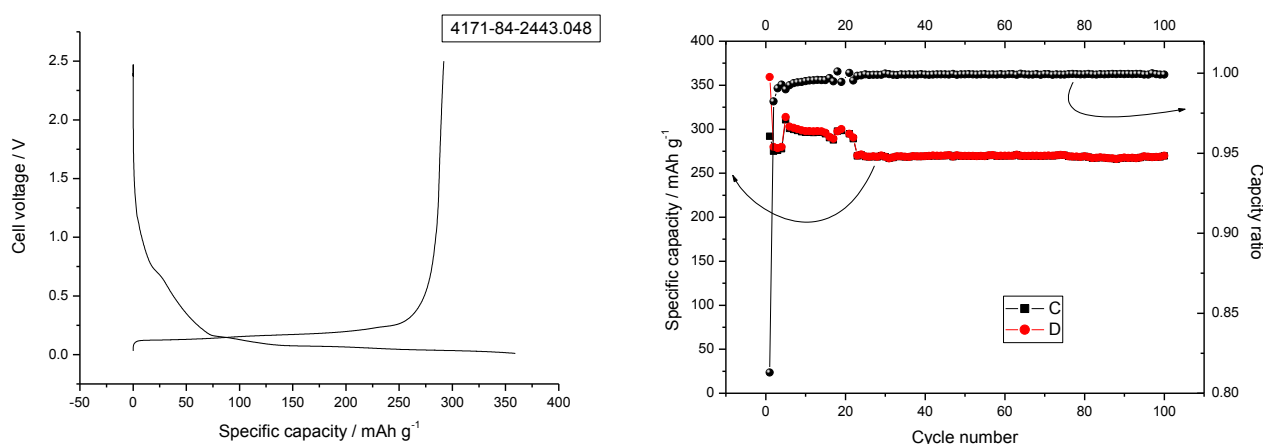


Figura 24. Profilo di tensione in funzione della capacità specifica al primo ciclo (a sinistra) e andamento della capacità specifica erogata in funzione dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di grafite HC-G25 fatto ciclare in una cella al litio metallico. La cella è fatta ciclare in carica e scarica a $C/10$ rate tra 0.01 e 1.0 Volt. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

2.6 Preparazione degli elettrodi anodici per batterie ad alta potenza e loro caratterizzazione elettrochimica

Elettrodo HRD-G12. Si pesano 1,4 g di Grafite HRD-G12 e 0,08 g di carbone Super P. I due materiali sono mescolati in frullatore per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si pesano 0,21 grammi di un polimero stirenico e si sciolgono in 6 ml di acqua. La soluzione è addizionata alla miscela di polveri e si frulla per alcuni secondi. Si ottiene in tal modo una pasta molto fluida. La pasta è stesa su un foglio di rame coprendo una superficie di 100 cm² per foglio. Al termine della stesa il foglio è pesato per valutare l'esatta quantità di materiale su esso depositato (circa 0,70 g per foglio). Il foglio è seccato sottovuoto per 2 ore. La composizione dell'elettrodo è riportata in tabella 7.

Tabella 7. Composizione in grammi e in percentuale dell'elettrodo utilizzato per la caratterizzazione elettrochimica dell'anodo a base di Grafite HRD-G12.

Materiale	Peso / g	Percentuale peso / %
Grafite	1.4	83.0
Carbone	0.08	4.7
Polimero	0.21	12.3
Peso totale	1.69	100.0

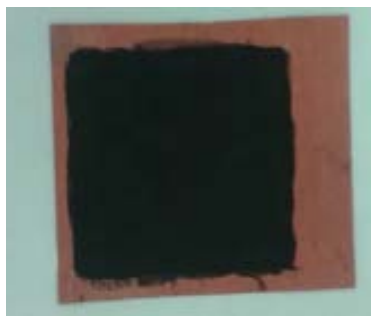


Figura 25. Immagine dell'elettrodo anodico a base di Grafite HRD-G12.

L'elettrodo appare macroscopicamente molto uniforme (vedi figura 25). Anche in questo caso lo spessore varia da punto a punto ed è compreso tra 60 e 110 micron.

Per la caratterizzazione elettrochimica sono stati ritagliati degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro che sono stati montati su celle a bottone, utilizzando del litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Il peso del materiale attivo era compreso tra 3.9 e 5.07 mg. La densità specifica di materiale attivo nell'elettrodo è compresa tra 3.45 e 4.48 mg cm^{-2} . La capacità irreversibile al primo ciclo dell'elettrodo (considerando una capacità di 360 mAh g^{-1}) è compresa tra a 1.40 e 1.82 mAh. La capacità reversibile (considerando una capacità di 300 mAh g^{-1}) è compresa tra a 1.17 e 1.52 mAh.

Gli elettrodi sono fatti ciclare a corrente costante con il programma riportato in tabella 6.

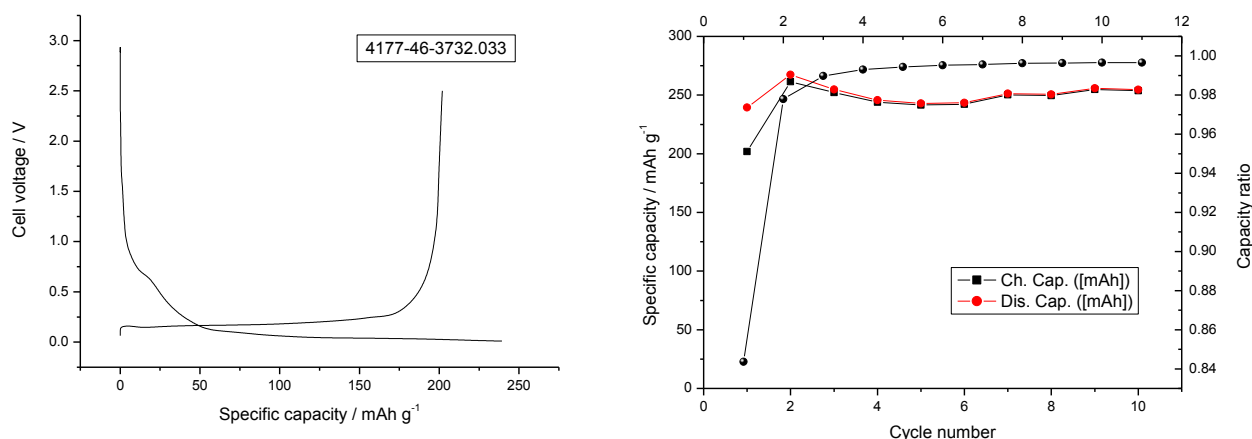


Figura 26. Profilo di tensione in funzione della capacità specifica registrata durante il primo ciclo di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di grafite HRD-G12 fatto ciclare in una cella al litio metallico. La cella è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 0.01 e 2.5 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

La figura 26 a sinistra riporta il profilo di tensione in funzione della capacità specifica registrato durante il primo ciclo di carica e scarica. Dal grafico si nota che il valore di tensione medio di scarica è pari a 0.06 V mentre quello in carica è pari a circa 0.18 V. La capacità specifica è più bassa rispetto alla grafite HC-G25 esaminata in precedenza. Durante il primo ciclo infatti il materiale scarica 240 mAh per grammo mentre riesce a ricaricare circa 200 mAh per grammo. Di conseguenza il coefficiente di carica è circa 0.84. La situazione migliora nei cicli successivi in cui la capacità in scarica diminuisce e quella in carica aumenta al 10° ciclo il coefficiente di carica assume un valore di 0.997 con una capacità specifica in carica e scarica pari a 240 mAh per grammo.

Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulla capacità, un altro elettrodo è fatto ciclare a differenti valori di corrente pari a rate di scarica di C/10, C/5, C, 3C e 5C rate fino ad 1.0 V. La scarica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 0.01 Volt. La figura 27 mostra i profili di tensione di cella (a sinistra) e l'andamento della capacità specifica in funzione della corrente specifica (a destra). Quando caricata a C/10 rate, l'elettrodo è in grado di fornire circa 280 mAh per grammo. All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una leggera diminuzione della capacità specifica che a C/2 è pari a 270 mAh per grammo. Per ulteriori aumenti del rate di scarica fino a 3C la capacità non diminuisce ulteriormente mentre a 5C rate scende a 250 mAh per grammo. La tensione media in carica risulta pari a 0.14, 0.18, 0.22 0.36 e 0.45 Volt. Per meglio evidenziare il comportamento della grafite è stato poi redatto il plot a destra in cui si riporta la capacità specifica erogata in funzione della corrente specifica.

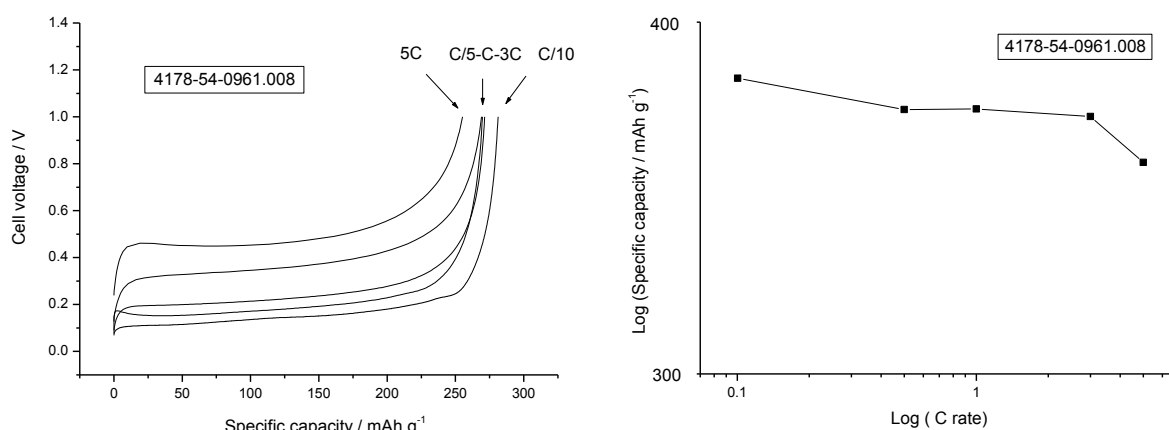


Figura 27. Profili di tensione di cella in funzione della capacità specifica (a sinistra) e grafico in doppio logaritmico della capacità specifica erogata in funzione della corrente specifica in carica (a destra) per un elettrodo a base di grafite HRD-G12 fatto ciclare in una cella al litio metallico. La cella è fatta ciclare a C/10, C/5, C, 3C e 5C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 1.0 Volt.

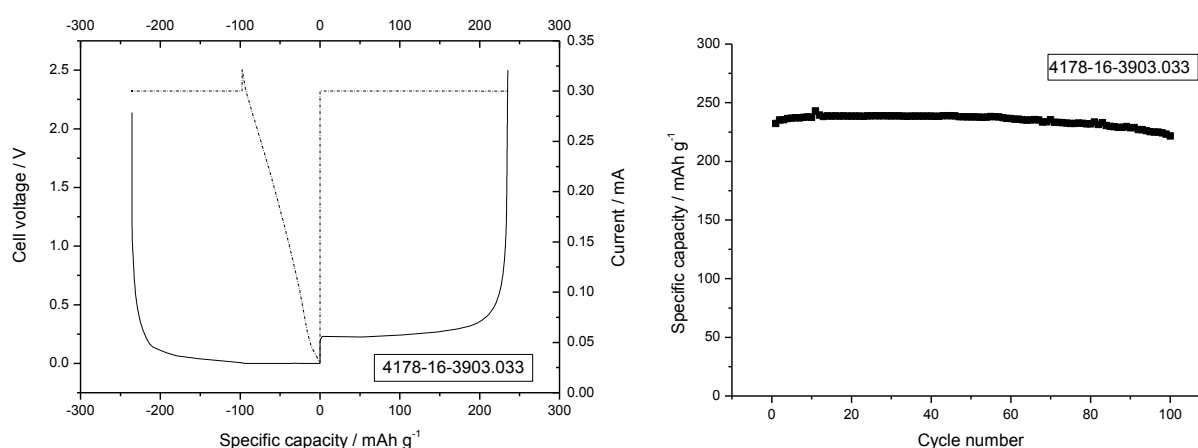


Figura 28. A sinistra: profilo di tensione (linea continua) e di corrente (linea tratteggiata) in funzione della capacità specifica. A destra: andamento della capacità specifica erogata in carica funzione dei cicli. L'elettrodo era a base di grafite HRD-G12 ed è stato fatto ciclare in una cella al litio metallico. La cella è scaricata a C rate fino a 0.01 Volt. Quindi è lasciata in scarica potenziostatica fino a quando la corrente scende al di sotto di C/10 rate. La cella è caricata a C rate fino a 2.5 Volt.

Per valutare la ciclabilità dell'elettrodo questo è stato fatto ciclare a corrente di carica pari a C rate fino a 2.5 Volt. La scarica è stata effettuata a C/rate fino a 0.01 V, quindi la cella è stata mantenuta in condizioni potenziostatiche fin quando la corrente non era scesa ad un valore pari a C/10 rate. La figura 28 a sinistra mostra il profilo di tensione di cella relativo ad uno dei cicli (linea continua) e la corrispondente corrente (linea tratteggiata) in funzione della capacità specifica. Circa 130 mAh per grammo sono scaricati durante la carica galvanostatica a C rate (che corrispondono circa al 56% del totale). Il rimanente 44% della scarica è fornito durante il processo a corrente variabile. A destra è mostrato l'andamento della capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La capacità reversibile è circa 230 mAh per grammo. La capacità recuperata si stabilizza poi intorno ai 250 mAh per grammo e tende leggermente a diminuire al termine della prova.

2.7 Preparazione di batterie litio-ione e loro caratterizzazione elettrochimica

Con gli elettrodi precedentemente caratterizzati sono state preparate delle batterie litio ione. Si ritagliano degli elettrodi circolari da 1 cm di diametro. Il peso degli elettrodi è riportato in tabella 8.

Tabella 8. Descrizione degli elettrodi utilizzati per la preparazione di batterie litio ione. Per il calcolo della capacità è stata usata una capacità specifica pari a 150 mAh g⁻¹ per il LiFePO₄. Per la grafite HC-G25 è stata usata una capacità di 360 mAh g⁻¹ (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 300 mAh g⁻¹ per la capacità reversibile. Per la grafite HRD-G12 è stata usata una capacità di 380 mAh g⁻¹ (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 280 mAh g⁻¹ per la capacità reversibile.

Elettrodo	Cella	Peso (g)	Peso m.a. (g)	Capacità (mAh)	Rapporto	Cap. rev.	file
LiFePO ₄	A	16	12	1.8	1.38		
HC-G25	A	4.1	3.4	1.3	0.72	1.02	4171.56.1473.021
LiFePO ₄	B	18.9	14.17	2.2	0.95		
HRD-G12	B	7.4	6.1	2.32	1.05	1.70	4171.56.1506.022

La cella realizzata con la grafite HC-G25 è bilanciata in eccesso di catodo essendo il rapporto tra le capacità anodica e catodica pari a 1.38. La cella realizzata con la grafite HRD-G12 è leggermente sbilanciata rispetto al catodo essendo il rapporto tra le capacità anodica e catodica inferiore a 1.

Gli elettrodi sono posti a sandwich tra un foglio di separatore e riempiti con l'elettrolita LP30. Si eseguono varie misure di spettroscopia di impedenza con cella completamente scarica o completamente carica. La batteria è stata fatta ciclare con il programma descritto in tabella 9. In particolare si nota che sono stati posti due vincoli al processo di carica. Il primo relativo alla tensione, che non deve superare i 4.0 Volt, ed il secondo relativo al tempo, che non deve superare le 10 ore. Essendo la corrente di scarica pari a C/10 rate, aver fissato il tempo di scarica in 10 ore fa sì che la cella non possa caricare più della sua capacità nominale. Il processo di scarica è stato invece interrotto quando la tensione della cella era minore di 2.0 Volt.

Tabella 9. Programma utilizzato per la ciclazione delle batterie litio ione.

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 100	Go to 4
2	Charge	Constant current	C/10	Voltage	> 4.0V	Go to 3
				Time	>10 h	
3	Discharge	Constant current	C/10	Voltage	< 2.0V	Go to 1
4	End					

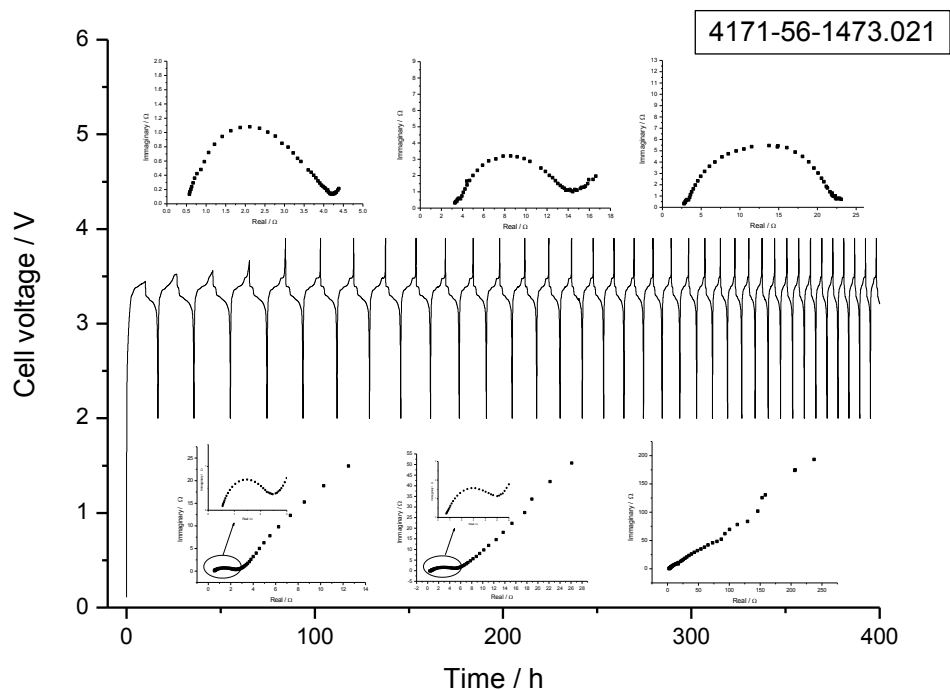


Figura 29. Profili di tensione e spettri di impedenza registrati per una delle due batterie litio-ione descritte in tabella 8.

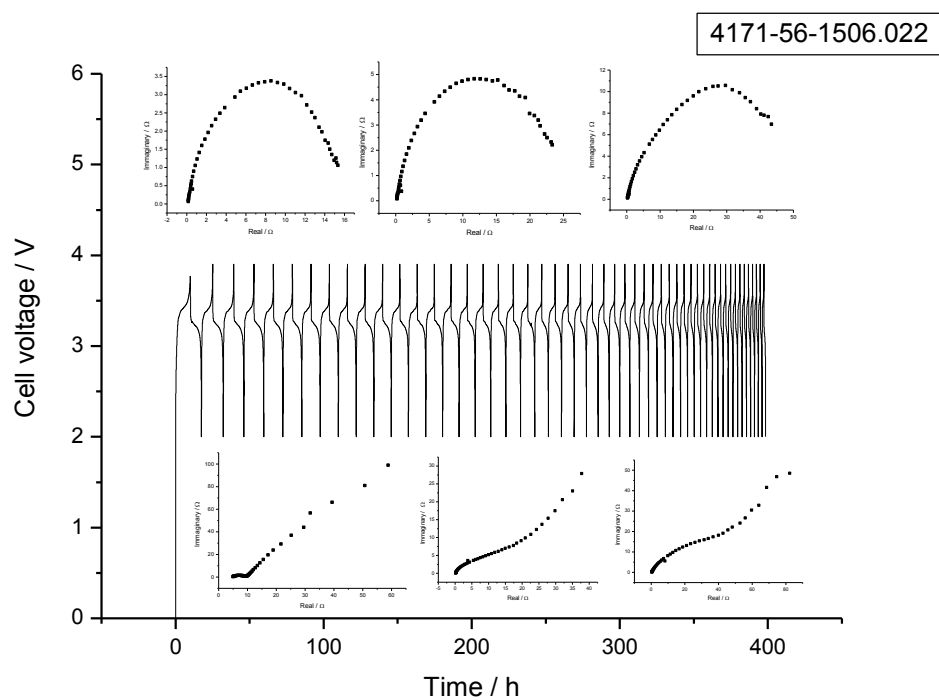


Figura 30. Profili di tensione e spettri di impedenza registrati per una delle due batterie litio-ione descritte in tabella 8.

Il risultato della prova è riportato nelle figure 29 e 30. Entrambe le batterie si sono comportate in maniera analoga. All'inizio della ciclazione entrambe hanno mostrato una resistenza di cella abbastanza bassa e una capacità prossima a quella nominale. Durante il processo di carica, il potenziale è andato progressivamente aumentando fino a portarsi al valore di 4.0 Volt. Con il progredire della ciclazione la capacità è progressivamente diminuita e parallelamente la resistenza di cella è aumentata sia in carica che in scarica. Dopo i primi dieci cicli di carica e scarica che hanno mostrato una discreta reversibilità, si è assistito ad un progressivo decremento della capacità che in breve tempo è scesa a valori molto bassi. La ciclazione è stata interrotta prima che il programma avesse termine. La perdita di capacità riscontrata in entrambe le celle è probabilmente da ascrivere ad un valore troppo alto nel potenziale di fine carica. Infatti fin quando la tensione di fine carica è rimasta bassa, le celle hanno ciclato in maniera reversibile. Con l'aumentare della tensione di fine carica si è assistito ad un depauperamento degli ioni litio con conseguente perdita di reversibilità del processo. Con gli elettrodi preparati in precedenza sono state realizzate altre due batterie litio ione. Si ritagliano degli elettrodi circolari da 1.4 cm di diametro. Il peso degli elettrodi è riportato in tabella 10.

Tabella 10. Descrizione degli elettrodi utilizzati per la preparazione di due batterie litio ione. Per il calcolo della capacità è stata usata una capacità specifica pari a 150 mAh g^{-1} per il LiFePO_4 . Per la grafite è stata usata una capacità di 380 mAh g^{-1} (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 300 mAh g^{-1} per la capacità reversibile.

Elettrodo	Cella	Peso (mg)	Peso m.a. (mg)	Capacità* (mAh)	Rapporto	Cap. rev.	Nome file
LiFePO_4	A	22.6	16.95	2.5425	1.17		
HC-G25	A	6.9	5.727	2.17626	0.85	1.72	4171.84.6356.006
LiFePO_4	B	20.6	15.45	2.3175	1.24		
HC-G25	B	5.9	4.897	1.86086	0.8	1.50	4171.84.6410.026

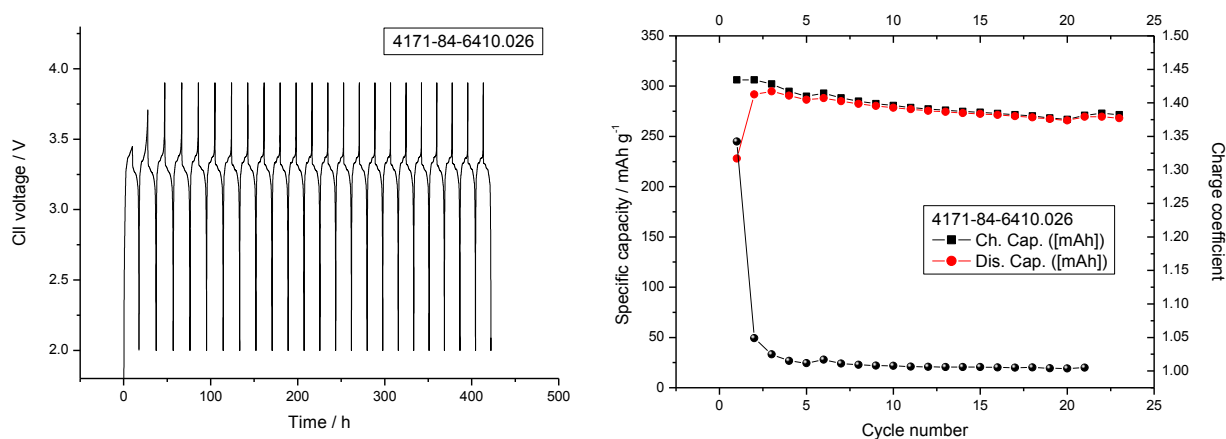


Figura 31. Profilo di tensione in funzione del tempo (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria litio-ione descritta in tabella 10 - Cella B. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.9 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

Entrambe le batterie erano bilanciate in eccesso di catodo essendo il rapporto tra le capacità anodica e catodica pari a 1.17 e 1.24. Le batterie sono poste in celle a bottone e ciclano tramite il programma descritto in tabella 9 in cui però è stato diminuito il potenziale di fine carica da 4.0 V a 3.9 e a 3.5 Volt. La figura 31 a sinistra mostra l'andamento della tensione in funzione del tempo e a destra la capacità specifica in funzione del numero dei cicli per la cella in cui il potenziale di fine carica è stato limitato a 3.9 V. La

tensione di fine carica della batteria è risultata inferiore a 3.9 Volt solo nei primi due cicli. La capacità caricata al primo ciclo era circa 300 mAh per grammo. Quella recuperata era pari a 225 mAh per grammo, con un coefficiente di carica pari a 1,35. Il coefficiente di carica si è ridotto nei primi 4-cicli raggiungendo un valore di poco superiore all'unità. La capacità specifica in funzione dei cicli tende a diminuire con il progredire della ciclazione ma in misura inferiore a quanto registrato in precedenza. La figura 32 mostra l'andamento della tensione di cella in funzione del tempo (a sinistra) e la capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la cella in cui il potenziale di fine carica è stato limitato a 3,5 V.

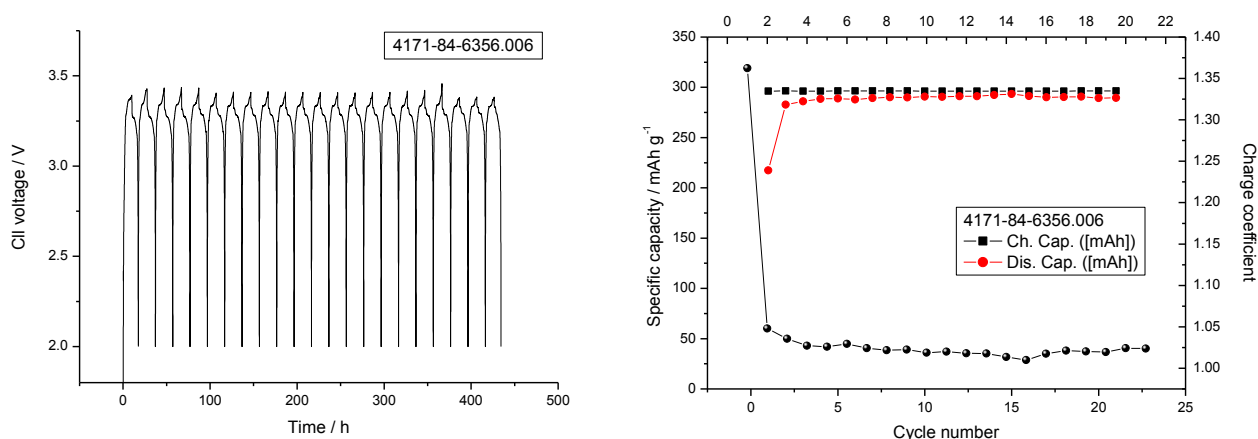


Figura 32. Profilo di tensione in funzione del tempo (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria litio-ione descritta in tabella 10 - Cella A. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.5 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

In questo caso la tensione di fine carica della batteria è sempre risultata inferiore a 3.5 Volt. La capacità caricata al primo ciclo era circa 300 mAh per grammo. Quella recuperata era leggermente inferiore a 225 mAh per grammo, con un coefficiente di poco superiore a 1.35. Mentre la capacità in carica è rimasta costante e pari a 300 mAh per grammo, quella in scarica è progressivamente aumentata ed il coefficiente di carica è diminuito raggiungendo un valore di poco superiore all'unità. La capacità specifica in funzione dei cicli è risultata superiore al risultato ottenuto nelle prove precedenti in cui la tensione di fine carica era settata a 4.0 e 3.9 Volt.

Le due batterie sono state sospese dopo 22 cicli e fatte ripartire a C rate e a rate variabile. La batteria ciclata a C rate è stata fatta ciclare con il programma descritto in tabella 11.

Tabella 11. Programma utilizzato per la ciclazione delle batterie litio ione a C rate.

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 1000	Go to 5
2	Charge	Constant current	C	Voltage	> 3.5V	Go to 3
2	Charge	Constant voltage	3.5V	Current	<C/10	Go to 4
4	Discharge	Constant current	C	Voltage	< 2.0V	Go to 1
5	End					

In particolare la carica è stata effettuata galvanostaticamente a corrente pari a C rate fino a raggiungere il valore di 3.5 V. Raggiunto questo valore di tensione la carica è proseguita in maniera potenziostatica fin quando la corrente non si è abbassata a raggiungere un valore pari a C/10 rate. Raggiunto questo valore è iniziata la carica galvanostatica condotta a C rate. Tale ciclo è stato ripetuto per mille volte. La figura 33 a

sinistra riporta il profilo di tensione in carica e scarica (linea continua) e quello di corrente in carica (linea tratteggiata) mentre la figura a destra riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La batteria è stata in grado di caricare reversibilmente circa 250 mAh per grammo, di cui circa l'80% è stato caricato durante il processo galvano statico condotto a C rate. La batteria è stata in grado di scaricare reversibilmente gran parte della capacità caricata. La capacità in funzione del numero dei cicli è sensibilmente diminuita durante i primi 10 cicli di carica e scarica portandosi ad un valore prossimo ai 225 mAh per grammo. Successivamente la capacità è rimasta stabile permettendo così alla cella di compiere mille cicli di carica e scarica. La perdita di capacità durante gli ultimi 900 cicli è stata valutata pari a 30 mAh per grammo passando da 215 mAh per grammo (registrato al 100 ciclo) a 185 mAh per grammo (registrato al 1000 ciclo), con una perdita percentuale dello 0.015 % per ciclo.

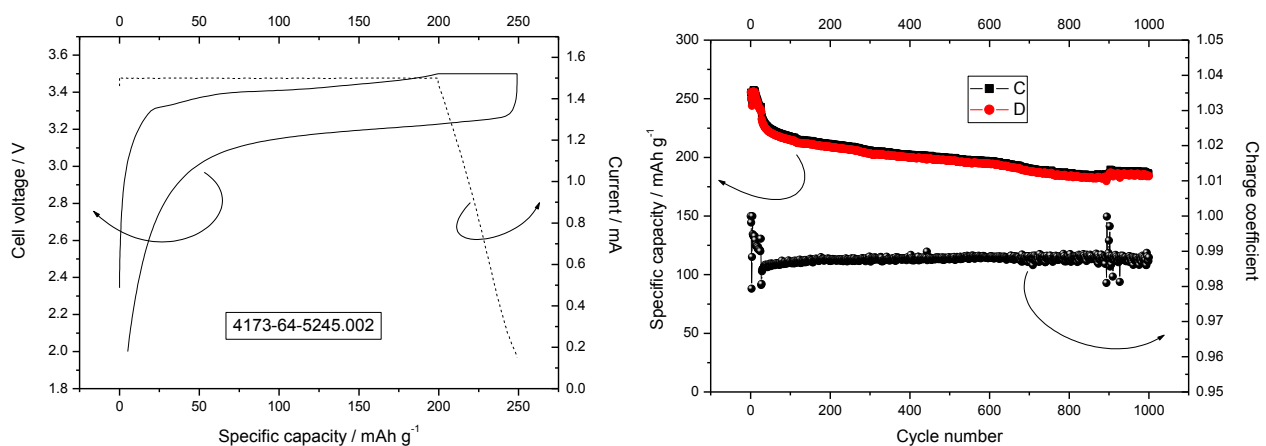


Figura 33. A sinistra: profilo di tensione (linea continua) e di corrente (linea tratteggiata) in funzione della capacità specifica per la batteria litio-ione descritta in tabella 10-Cella A. La batteria è caricata a C rate fino a 3.5 Volt. Quindi è lasciata in carica potenziostatica fino a quando la corrente scende al di sotto di C/10 rate. La batteria è scaricata a C rate fino a 2.0 Volt. A destra: andamento della capacità specifica in carica funzione dei cicli. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

La seconda batteria è stata fatta ciclare a C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.5 Volt.

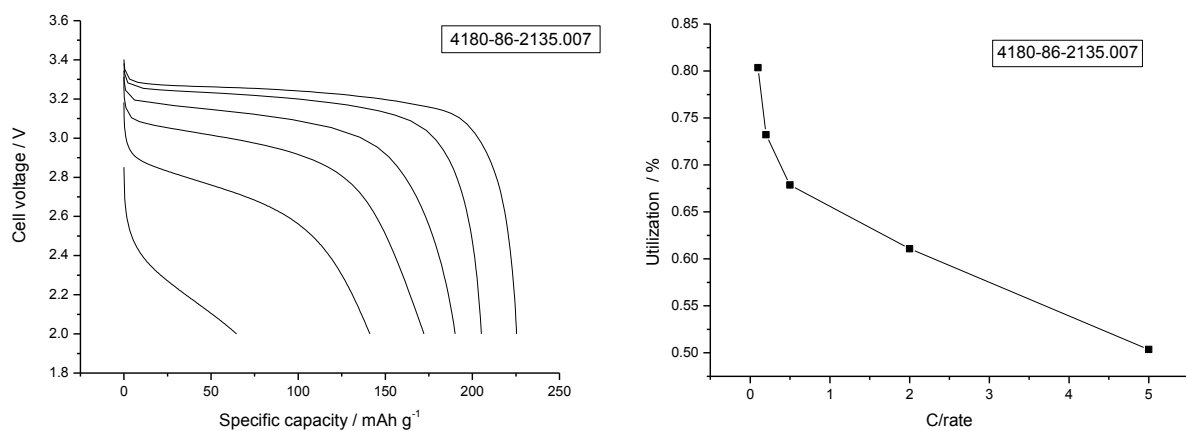


Figura 34. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e utilizzazione del materiale in funzione della rate di scarica (a destra) per la batteria litio-ione decritta in tabella 10-Cella B. La cella è stata scaricata fino a 2.0V a C/10, C/5, C/2, C, 2C e 5C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.5 Volt.

I profili di tensione registrati alle diverse correnti di scarica sono riportati in figura 34 a sinistra mentre il plot a destra riporta l'utilizzazione del materiale (come rapporto tra la quantità scaricata ad un determinato rate di scarica e quella teorica pari a 300 mAh per grammo) in funzione del rate di scarica. Al più basso rate di scarica (C/10) la batteria ha erogato una capacità pari a 225 mAh per grammo. La capacità è diminuita all'aumentare del rate di scarica ma si è mantenuta su valori relativamente alti. L'utilizzazione è diminuita dal 80% a C/10 rate fino al 50% a 5C rate. La figura 35 mostra l'andamento della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per la batteria ciclata a differenti rate di scarica. La ritenzione di capacità è buona nonostante la batteria sia sottoposta a cicli di scarica in condizioni molto stressanti.

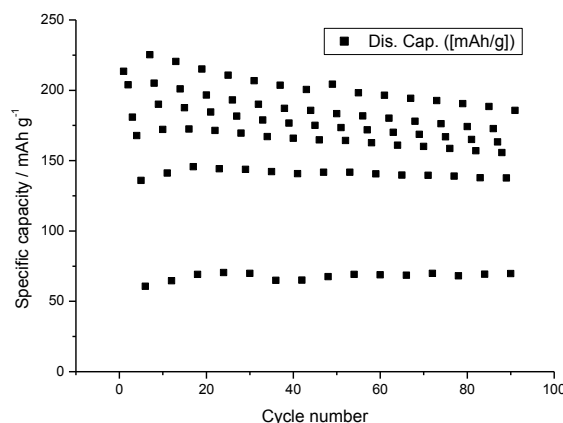


Figura 35. Andamento della capacità specifica erogata in funzione dei cicli. La cella è stata scaricata fino a 2.0 V a C/10, C/5, C/2, C, 2C e 5C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.5 Volt.

Con gli elettrodi preparati in precedenza che utilizzano la grafite HRD-G12 sono state realizzate delle batterie litio ione. Si ritagliano degli elettrodi circolari da 1.4 cm di diametro. Il peso degli elettrodi è riportato in tabella 12.

Tabella 12. Descrizione degli elettrodi utilizzati per la preparazione di batterie litio ione. Per il calcolo della capacità sono state usate una capacità specifica pari a 160 mAh g⁻¹ per il LiFePO₄. Per la grafite HRD-G12 è stata usata una capacità di 300 mAh g⁻¹ (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 280 mAh g⁻¹ per la capacità reversibile.

Elettrodo	Cella	Peso (mg)	Peso m.a. (mg)	Capacità* (mAh)	Rapporto	Cap. rev.	Nome file
LiFePO ₄	A	15.4	11.5	1.84	1.21		
HRD-G12	A	6.1	5.063	1.52	0.83	1.5	4180.86.1542.038
LiFePO ₄	B	23.7	17.77	2.84	1.10		
HRD-G12	B	10.4	8.63	2.58	0.90	2.06	4180.86.2231.003

Entrambe le batterie sono bilanciate in eccesso di catodo essendo il rapporto tra le capacità anodica e catodica pari rispettivamente a 1.21 e 1.10. Le batterie sono poste in celle a bottone e ciclata tramite il programma descritto in tabella 9 in cui però è stato diminuito il potenziale di fine carica a 3.5 Volt. La figura 36 a sinistra mostra l'andamento della tensione di cella in funzione del tempo e a destra la capacità specifica in funzione del numero dei cicli per una delle due batterie.

La capacità caricata al primo ciclo era circa 280 mAh per grammo. Quella recuperata era pari a 225 mAh per grammo, con un'efficienza Coulombica di poco inferiore a 0.8. L'efficienza aumenta già al secondo ciclo raggiungendo un valore prossimo all'unità. La capacità specifica in funzione dei cicli tende leggermente a diminuire con il progredire della ciclazione.

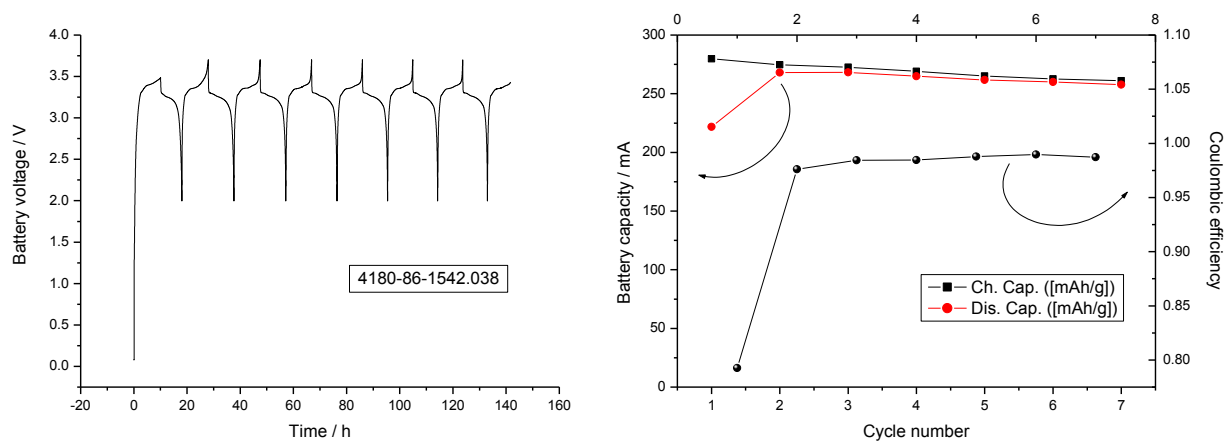


Figura 36. Profilo di tensione in funzione del tempo (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria litio-ione descritta in tabella 11 -Cella A, fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.5 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

Le batterie litio-ione riportate in tabella 12 con le lettere A e B sono state fatte ciclare a C rate e a rate variabile. La batteria ciclata a C rate è stata fatta ciclare con il programma descritto in tabella 11. In particolare la carica è stata effettuata galvanostaticamente a corrente pari a C rate fino a raggiungere il valore di 3.7 V. Raggiunto questo valore di tensione la carica è proseguita in maniera potenziostatica fin quando la corrente non si è abbassata a raggiungere un valore pari a C/10 rate. Raggiunto questo valore è iniziata la carica galvanostatica condotta a C rate. La figura 37 a sinistra riporta il profilo di tensione in carica e scarica (linea continua) e quello di corrente in carica (linea tratteggiata) mentre quella a destra la capacità specifica in funzione del numero dei cicli.

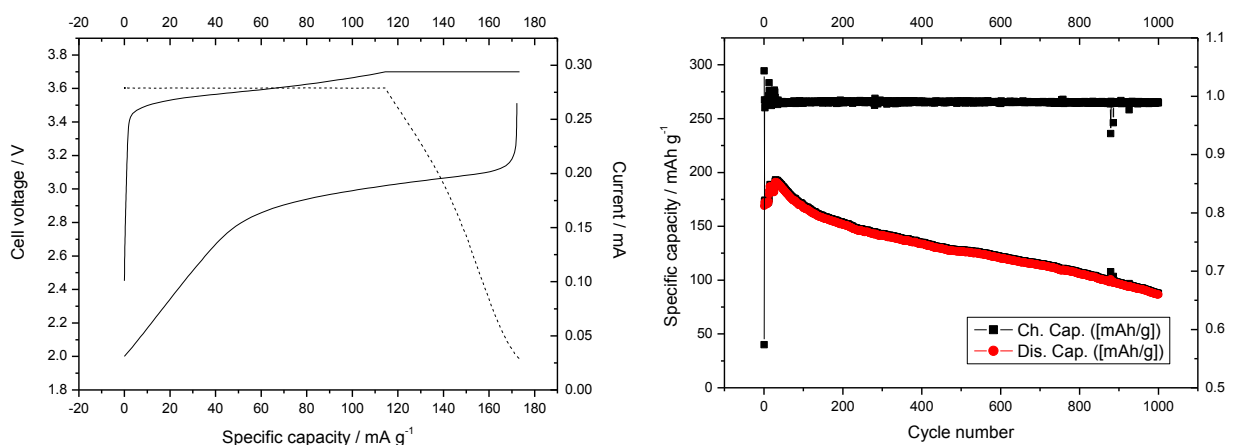


Figura 37. A sinistra: profilo di tensione (linea continua) e di corrente (linea tratteggiata) in funzione della capacità specifica per una delle batterie litio ione descritte in tabella 11-Cella B. La batteria è caricata a C rate fino a 3.5 Volt. Quindi è lasciata in carica potenziostatica fino a quando la corrente scende al di sotto di C/10 rate. La batteria è scaricata a C rate fino a 2.0 Volt. A destra: andamento della capacità specifica erogata in funzione dei cicli. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

La batteria è stata in grado di caricare reversibilmente circa 180 mAh per grammo, di cui circa il 66% è stato caricato durante il processo galvano statico condotto a C rate. La batteria è stata in grado di scaricare reversibilmente gran parte della capacità caricata. La cella ha effettuato 1000 cicli di carica e scarica con una buona ritenzione della capacità, con una perdita percentuale calcolata dello 0.05 % per ciclo.

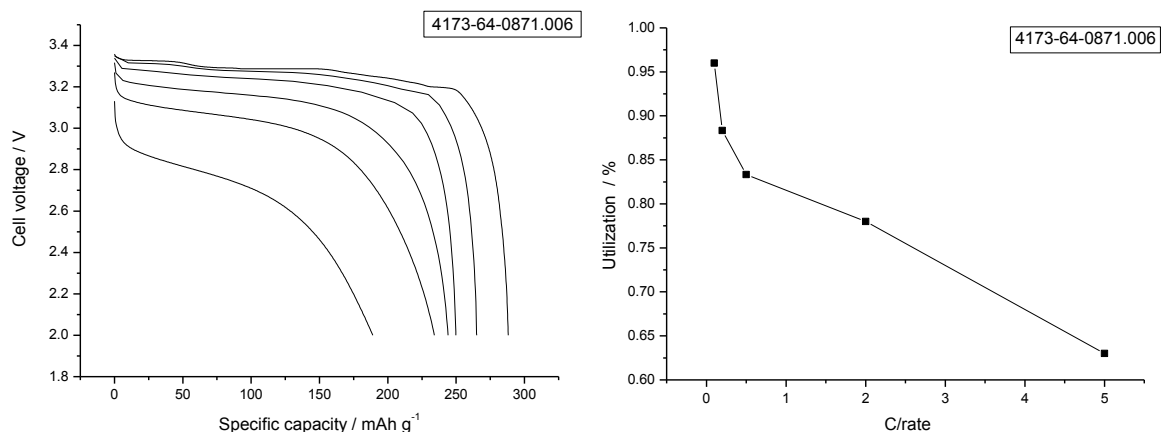


Figura 38. Profili di tensione in funzione della capacità specifica a diversa corrente di scarica (a sinistra) e utilizzazione del materiale in funzione della rate di scarica (a destra) per la batteria litio-ione descritta in tabella 12 - Cella A. La cella è stata scaricata fino a 2.0V a C/10, C/5, C/2, C, 2C e 5C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.5 Volt.

Per valutare l'effetto del rate di scarica la batteria descritta in tabella 12 A è stata fatta ciclare a C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.5 Volt. I profili di tensione registrati alle diverse correnti di scarica sono riportati in figura 38 a sinistra mentre il plot a destra riporta l'utilizzazione del materiale (come rapporto tra la quantità scaricata ad un determinato rate di scarica e quella teorica pari a 280 mAh per grammo) in funzione del rate di scarica.

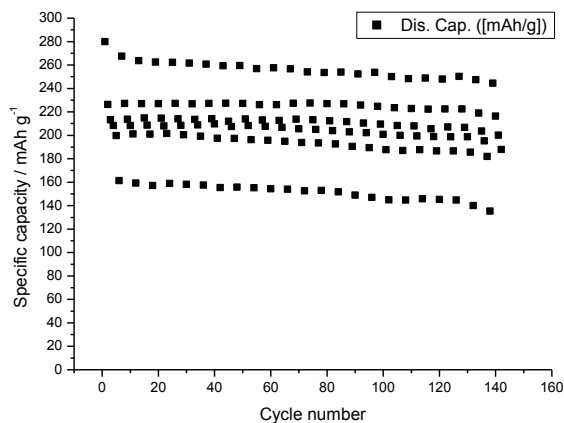


Figura 39. Andamento della capacità specifica erogata in funzione dei cicli. La cella è stata scaricata fino a 2.0 V a C/10, C/5, C/2, C, 2C e 5C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.5 Volt.

La batteria al più basso rate di scarica (C/10) ha erogato una capacità pari a 280 mAh per grammo. La capacità è diminuita all'aumentare del rate di scarica ma si è mantenuta su valori relativamente alti. L'utilizzazione è diminuita dal 98% a C/10 rate fino al 64% a 5C rate. La figura 39 mostra l'andamento della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per la batteria ciclata a differenti rate di scarica. Anche in questo caso la ritenzione di capacità è buona nonostante la batteria sia sottoposta a cicli di scarica in condizioni molto stressanti.

3 Conclusioni

In questo lavoro è descritta la realizzazione e caratterizzazione elettrochimica di elettrodi innovativi privi di fluoro per batterie agli ioni di litio. Sono state studiate due tipologie di elettrodi: una per batteria ad alta energia e l'altra per batterie ad elevata potenza. Il materiale attivo utilizzato per la realizzazione dei catodi è il LiFePO_4 ed impiega il PVA come legante. L'anodo per le batterie ad alta energia è basato su una grafite MCMB come materiale attivo, specifica per l'uso ad alta energia e utilizza PSA come legante. L'anodo per le batterie ad alta potenza è basato su una grafite MCMB come materiale attivo, specifica per l'uso ad alta potenza e utilizza PSA come legante.

Gli elettrodi hanno mostrato di possedere un'adeguata porosità tale da consentire all'elettrolita di penetrare al loro interno in modo da poter accedere a tutta la capacità del materiale attivo. L'elettrodo a base di PVA ha mostrato interessanti proprietà elettrochimiche per l'utilizzo di batterie al litio sia del tipo ad alta energia che ad alta potenza. L'elettrodo, scaricato ad un rate di scarica pari a C/10, è in grado di fornire gran parte della sua capacità. Aumentando il rate di scarica diminuisce la capacità ma almeno il 30% della capacità liberata a C/10 è ancora disponibile quando l'elettrodo viene scaricato ad un rate di scarica pari a 5C. Le prestazioni dell'elettrodo possono essere schematizzate considerando le prestazioni elettrochimiche del materiale attivo in termini di capacità specifica (150 mAh g^{-1} @ C/10 rate), energia specifica (374 Wh kg^{-1} @ C/10 rate), potenza specifica (2100 W kg^{-1} @ tasso 5C) e trascurabile perdita di capacità con l'avanzamento del numero di cicli.

Per la realizzazione degli anodi è stato utilizzato come legante nella formulazione degli elettrodi un prodotto commerciale (Pattex PL50) a base di resine stirolo acriliche (PSA). Gli elettrodi preparati con questo legante hanno mostrato di possedere una porosità più bassa rispetto ai primi ma tale da consentire all'elettrolita di penetrare all'interno in modo da poter accedere a tutta la capacità del materiale attivo. Entrambi gli elettrodi hanno mostrato interessanti proprietà elettrochimiche per l'utilizzo in batterie sia di elevata potenza che di elevata energia. L'elettrodo per le batterie ad alta energia è stato in grado di scaricare circa 300 mAh per grammo quando scaricato ad un rate di scarica pari a C/10. L'elettrodo è stato ciclato per 100 cicli al termine dei quali era in grado di fornire una capacità specifica reversibile di circa 280 mAh per grammo con una perdita di capacità negli ultimi 80 cicli trascurabile. Aumentando la velocità di scarica la capacità diminuisce leggermente e l'elettrodo mantiene gran parte della sua capacità. Le prestazioni dell'elettrodo possono essere schematizzate considerando le prestazioni elettrochimiche del materiale attivo in termini di capacità di ritenzione specifica in funzione della corrente di carica (circa il 86% della capacità erogata al rate di scarica pari a C/10 è stata poi ottenuta al rate di scarica pari a 5C) e numero di cicli (quasi tutta la capacità erogata nei primi cicli è stata ottenuta dopo 100 cicli di carica/scarica). L'elettrodo per le batterie ad alta energia è stato in grado di scaricare circa 280 mAh per grammo quando scaricato ad un rate di scarica pari a C/10. L'elettrodo è stato ciclato per 100 cicli al termine dei quali era in grado di fornire una capacità specifica reversibile di circa 250 mAh per grammo. Aumentando la velocità di scarica la capacità diminuisce leggermente ma l'elettrodo mantiene gran parte di essa. Raddoppiando la corrente di scarica da C/10 a C/5 si assiste ad una diminuzione della capacità da 280 a 270 mAh per grammo. Nessuna variazione di capacità è poi osservata aumentando ulteriormente la corrente e passando da C/5 a C rate. Infine aumentando la corrente di scarica da 3C a 5C la capacità diminuisce fino a portarsi a 254 mAh per grammo.

Dopo aver caratterizzato da un punto di vista elettrochimico gli elettrodi, gli stessi sono stati utilizzati per costruire delle batterie litio-ione. Innanzitutto è stato valutato l'effetto della tensione di fine carica. Dalle prove effettuate su due batterie di cui una ad alta energia ed una ad alta potenza è risultato che la tensione di fine carica ottimale deve essere inferiore a 3.7 V. Sono state quindi testate le batterie ad alta energia ed alta potenza. La batteria ad alta energia è stata in grado di fornire gran parte della sua capacità (circa il 96% della capacità nominale) quando ciclata al rate di scarica più basso (C/10). Aumentando la velocità di scarica diminuisce la capacità erogata ma almeno il 50% della capacità valutata al C/10 è ancora disponibile quando la batteria è stata scaricata ad un rate di scarica pari a 5C. Le prestazioni della batteria possono essere schematizzate considerando le prestazioni elettrochimiche del materiale attivo in termini di capacità specifica ($> 200 \text{ mAh g}^{-1}$ @ C rate, dato basato solo sul peso dell'elettrodo negativo), ritenzione di capacità (50% @ 5C rate) e perdita trascurabile di capacità con l'avanzamento del numero di cicli.

La batteria ad alta potenza è stata in grado di scaricare al primo ciclo circa l'80 % della capacità caricata. L'efficienza aumenta già al secondo ciclo raggiungendo un valore prossimo all'unità. La capacità specifica in funzione dei cicli tende leggermente a diminuire con il progredire della ciclazione. Aumentando la velocità di scarica diminuisce la capacità erogata ma almeno il 65% della capacità valutata a C/10 rate è ancora disponibile quando la batteria è stata scaricata ad un rate di scarica pari a 5C. Le prestazioni della batteria possono essere schematizzate considerando le prestazioni elettrochimiche in termini di capacità specifica (170 mAh g^{-1} , @ C rate, dato basato solo sul peso dell'elettrodo negativo), ritenzione di capacità (65 % @ 5C rate) e perdita trascurabile di capacità con l'avanzamento del numero di cicli.

4 Riferimenti bibliografici

1. Gue-Sung Kim, Jin-Hwan Park, anode and lithium battery including the anode, Korean Patent Application No. 10-2005-0085190, filed on Sep. 13, 2005 (anche CN1933214A, CN100539258C, US20070059600)
2. Lìzhōng Yán, Dùguó Zhāng, Aqueous glue, lithium battery applying the aqueous glue and manufacturing method for the lithium battery, CN 101286563 A, 15 ott. 2008.
3. Wang Changhua, Shu Zhongbin, Chen Minghua. Aqueous formulation and preparation method of lithium ion battery electrode CN103165865 A, 19 giu 2013.
4. Milburn Ebenezer Jacob Muthu, Monira Mamari, Chester Crane, Water soluble polymer binder for lithium ion battery, US 8092557 B2, 28 mar 2011.
5. Hilmi Buqa, Werner Scheifele, Pierre Blanc, Aqueous Slurry For Battery Electrodes, US 20130034651 A1 31 mag 2012.
6. Study of a styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries", Journal of Power Sources, 161 (2006), 617-622.
7. Seung-Hun Han, Jun-Kyu Cha, Hye-Sun Jeong, Ki-jun Kim, Positive Electrode Material for Lithium Battery, Positive Electrode Prepared from the Positive Material, and Lithium Battery Including the Positive Electrode, CN103199233A, 11 lug 2013 (anche US 20130177812 A1 e EP2613388A1)
8. J.H. Lee, U. Paik, V.A. Hackley, Y.M. Choi, J. Electrochem. Soc., 152 (2005), 1763
9. W.R. Liu, M.H. Yang, H.C. Wu, S.M. Chiao, N.L. Wu Electrochem. Solid-State Lett., 8 (2005), 100
10. H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, P. Novák, J. Power Sources, 161 (2006), 617
11. J.H. Lee, Y.M. Choi, U. Paik, J.G. Park, J. Electroceram, 17 (2006), 657
12. J.H. Lee, S. Lee, U. Paik, Y.M. Choi, J. Power Sources, 147 (2005), 249
13. Xiao Yan, Yongquan Zhang, Kai Zhu, Yu Gao, Dong Zhang, Gang Chen, Chunzhong Wang, Yingjin Wei, Enhanced electrochemical properties of TiO_2 nanoribbons using the styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose water binder. Journal of Power Sources 246 (2014) 95-102.
14. Minh Hien Thi Nguyen, Eun-Suok Oh, Application of a new acrylonitrile/butylacrylate water-based binder for negative electrodes of lithium-ion batteries. Electrochem. Comm. 35, (2013) 45-48.
15. Yoon-Soo Park, Eun-Suok Oh, Sung-Man Lee. Effect of polymeric binder type on the thermal stability and tolerance to roll-pressing of spherical natural graphite anodes for Li-ion batteries Journal of Power Sources, 248 (2014), 1191-1196.
16. Yakubovich, O.V., Simonov, M.A., Belov, N.V.: The crystal structure of a synthetic triphylite $\text{LiFe}[\text{PO}_4]$. Sov. Phys. Dokl. 22, 347-350 (1977).
17. R. Fong, U. von Sacken and J. Danh, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 2009.