



Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione delle celle di scala significativa di due tipologie diverse e completa caratterizzazione elettrochimica ed elettrica

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

PROGETTAZIONE DELLE CELLE DI SCALA SIGNIFICATIVA DI DUE TIPOLOGIE DIVERSE E COMPLETA
CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA ED ELETTRICA

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

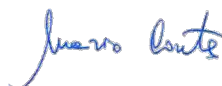
Piano Annuale di Realizzazione 2013

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.....	6
2.1 PROGETTAZIONE OTTIMALE DELLE CELLE	6
2.2 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI ANODICI E CATODICI E LORO USO PER LA REALIZZAZIONE DI BATTERIE LITIO-IONE	13
3 CONCLUSIONI.....	35
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	36

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 elettrodici 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, già identificati in precedenza, per celle al litio, 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: 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 elevata potenza. In particolare tra le grafite MCMB ne sono state selezionate due tipi: 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 prove elettrochimiche per verificarne prestazioni e vita utile, secondo le procedure concordate nel Gruppo di Coordinamento CNR-ENEA-RSE, in diverse condizioni operative, tipiche delle applicazioni individuate per la rete elettrica.

In questo rapporto tecnico è contenuta la progettazione delle varie celle (per alta energia e per alta potenza), la descrizione dei processi di fabbricazione degli elettrodi in scala significativa, la loro caratterizzazione chimico-fisica e la caratterizzazione elettrochimica delle celle complete con elettroliti convenzionali a base di carbonati organici e sali di litio.

1 Introduzione

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. Il solvente comunemente usato per dissolvere il copolimero è l'N-metil pirrolidone (NMP). 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). L'NMP è un composto eterociclico che fa parte dei cosiddetti composti organici volatili (VOC). 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 tra cui le pitture. Le pitture in emulsione o al lattice, commercialmente nate nel 1949, sono emulsioni bifasiche di una sostanza base, formatrice di film, in fase acquosa. Uno dei polimeri più utilizzati per la realizzazione di pitture in emulsione acquosa è il metacrilato di metile che, con lo stirolo, dà origine alle resine stirolo metil metacrilato – resina SMMA. Lo SMMA è una resina trasparente dura, rigida e resistente. La sua stabilità lo rende una soluzione ideale per le applicazioni durature. 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 co-polymerizzato con una grande quantità di monomeri diversi. Il polivinilacetato è un polimero vinilico, atattico e quindi amorfo.

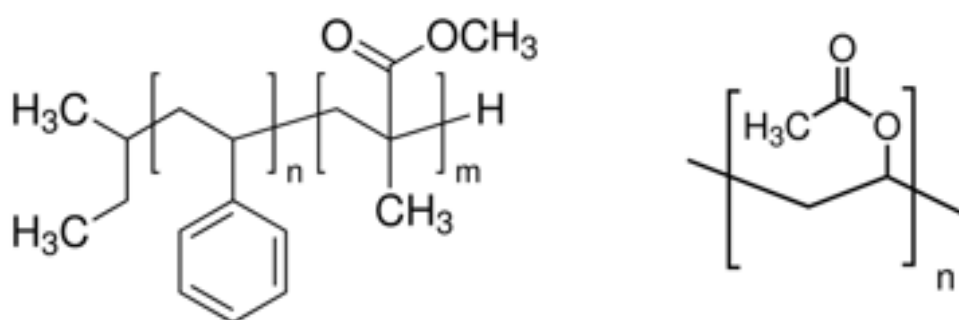


Figura 1. A sinistra formula di struttura del copolimero stirolo metil metacrilato (SMMA). A destra formula di struttura dell'omopolimero polivinilacetato (PVA).

Nel rapporto “Caratterizzazione strutturale, morfologica ed elettrochimica di materiali anodici e catodici” è stato mostrato come sia possibile realizzare elettrodi anodici e catodici per batterie litio ione con una tecnologia innovativa che consente di eliminare l'uso di composti organici fluorurati (come leganti elettrodi) e di solventi organici (per la preparazione delle stese catodiche). Nel rapporto sono state descritte la preparazione, la caratterizzazione e le proprietà elettrochimiche 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) 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. Gli elettrodi così realizzati sono stati in grado non solo di fornire capacità specifiche paragonabili a quelle ottenute da elettrodi preparati in maniera tradizionale, ma anche di far registrare una vita ciclica notevole. In alcune delle celle preparate gli elettrodi hanno ciclato per oltre un migliaio di cicli di carica e scarica con una modesta perdita di capacità. Rimane adesso la dimostrazione di poter realizzare con tali elettrodi delle batterie litio ione di taglia significativa. Il passo è quello di aumentare la taglia dei dispositivi di circa 2 ordini di grandezza

portandosi dagli attuali 1 mAh ai 100 mAh di progetto. A tal fine, in questo rapporto, verrà descritta la progettazione delle varie celle sia per alta energia che per alta potenza. In accordo con tale progettazione saranno messi a punto i processi di fabbricazione degli elettrodi in scala significativa, verranno preparate delle batterie sia per alta energia che per alta potenza e saranno valutate le loro prestazioni elettrochimiche in elettroliti convenzionali a base di carbonati organici e sali di litio.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Progettazione ottimale delle celle

Gli elettrodi catodici per le batterie litio-ione sono preparati generalmente miscelando la polvere del materiale attivo (nel nostro caso il LiFePO_4), il legante ed il solvente per formare un impasto che viene steso su un foglio di alluminio. Un elettrodo anodico è realizzato in modo analogo, miscelando grafite come materiale attivo, con il legante ed il solvente e stendendo l'impasto su un foglio di rame. 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). Per il corretto dimensionamento degli elettrodi occorre innanzitutto partire analizzando le proprietà chimico fisiche di tutti i componenti della batteria.

Collettori di corrente: Come collettori di corrente si utilizzano un foglio di rame ed uno di alluminio di spessore pari a 13 e 10 micron, rispettivamente. Le caratteristiche dei materiali sono le seguenti:

- Rame (foglio) (Cu); $d = 8.96 \text{ g cm}^{-3}$
- Alluminio (foglio)(Al); $d = 2.7 \text{ g cm}^{-3}$

Elementi attivi. Come elementi attivi si usano la grafite come anodo ed LiFePO_4 come catodo. Per essi, oltre alla densità teorica, occorre valutare la densità media assoluta che tiene conto della loro porosità, espressa come:

$$\text{Porosità} = (\text{densità teorica} - \text{densità dell'elettrodo}) / (\text{densità teorica}) \times 100$$

- Anodo (A); Grafite, $d = 2.25 \text{ g cm}^{-3}$
- Catodo (C); LiFePO_4 , $d = 3.56 \text{ g cm}^{-3}$

Separatore. Come separatore è stato utilizzato un foglio di carta da filtro in fibra di vetro al 100% di borosilicato senza additivi (Watman serie GA 1820-915) da 100 micron di spessore. Le caratteristiche del materiale sono le seguenti:

- Separatore (S); $d = 0.031 \text{ g cm}^{-3}$

Polimeri. Sono stati utilizzati 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. Le caratteristiche dei due polimeri sono:

- SMMA; Residuo secco 90%; densità = 1.10 g cm^{-3}
- PVA; Residuo secco 50%; densità = 1.18 g cm^{-3}

Nel calcolo della densità teorica del composito elettrodico, necessaria per valutare la porosità dell'elettrodo, è stata utilizzata l'equazione (1) [1]. I valori delle densità dei singoli componenti sono riportati nelle tabelle successive:

Tabella 1. Densità dei costituenti del composito anodico

Materiale	Grafite	Carbone Super P	SMMA
Densità [g/cm ³]	2.25	2.13	1.12

Tabella 2. Densità dei costituenti del composito catodico

Materiale	LiFePO ₄	Carbone Super P	PVA
Densità [g/cm ³]	3.56	2.13	1.18

I rapporti tra il materiale attivo, il carbone ed il polimero sono stati scelti pari a 0.70:0.15:0.15 per il catodo e 0.83:0.05:0.12 per l'anodo. Di conseguenza per questi rapporti materiale attivo/connettore elettronico/polimero è stata calcolata la densità teorica degli elettrodi (Tabella 3).

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

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

Dove: d_t - è la densità teorica dell'elettrodo denso (a porosità 0%) [g/cm³]

$d_{p(i)}$ - è la densità del componente i [g/cm³]

x - è la frazione in peso del componente i

Tabella 3. Composizione e densità teorica degli elettrodi

Componente	Catodo	Anodo
Materiale attivo	70%	83%
Super P	15%	5%
Polimero	15%	12%
Densità teorica	2.54 g/cm ³	2.00 g/cm ³

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

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

dove: d_a - è la densità geometrica del campione [g/cm³]

m_s - è la massa del campione [g]

V_s - è il volume del campione [cm³]

Tabella 4. Densità geometrica degli elettrodi

	Catodo	Anodo
Densità geometrica	1.15 g/cm ³	1.46 g/cm ³

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

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

dove: p – è la porosità dell'elettrodo[%]

d_a – è la densità geometrica dell'elettrodo [g/cm³] (equazione 2)

d_t – è la densità teorica dell'elettrodo [g/cm³] (equazione 1)

Tabella 5. Porosità degli elettrodi

	Catodo	Anodo
Porosità degli elettrodi	54%	27%

Dimensionamento del sistema.

Per il dimensionamento del sistema consideriamo la seguente configurazione:

Cu-Anodo/Separatore/Catodo-Al

La conducibilità specifica dell'elettrolita (σ) è stimata $1.5 \cdot 10^{-4}$ S cm⁻¹. Se lo spessore (l) è di 100 μ m, la resistenza specifica sarà:

$$R = l/\sigma = 0.01/0.00015 = 66.6 \text{ ohm cm}^{-2}$$

Ipotizzando di avere una caduta ohmica massima di 100 mV per densità di corrente pari a C rate, avremo che a tale velocità di scarica la densità di corrente è:

$$j = V/R = 0.15/66.6 = 2.25 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2} \text{ per le batterie ad alta capacità}$$

$$j = V/R = 0.10/66.6 = 1.50 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2} \text{ per le batterie ad alto rate di scarica}$$

Pertanto la capacità nominale della batteria ad alta capacità deve essere minore di 2.25 mAh cm⁻² mentre deve essere minore di 1.50 mAh cm⁻² per le batterie ad alto rate di scarica. Si è scelta una capacità nominale pari a 1.5 mAh cm⁻² per le prime e 1.2 mAh cm⁻² per le seconde. Considerando per entrambi le grafiti una capacità irreversibile al primo ciclo pari al 16.6 % avremo che la capacità iniziale degli elettrodi sarà:

$$\text{Capacità per le batterie ad alta capacità} = 1.5 \text{ mAh cm}^{-2} / (1-0.166) = 1.8 \text{ mAh cm}^{-2}$$

$$\text{Capacità per le batterie ad alto rate} = 1.2 \text{ mAh cm}^{-2} / (1-0.166) = 1.5 \text{ mAh cm}^{-2}$$

Peso e spessore del catodo per batterie ad alta energia

Ipotizzando una capacità specifica di 150 mAh g^{-1} , avremo che il catodo dovrà contenere circa:

$$1.8 \text{ mAh cm}^{-2} / 150 \text{ mAh g}^{-1} = 0.012 \text{ g cm}^{-2} \text{ di LiFePO}_4.$$

Se la percentuale di LiFePO_4 è il 75 % il peso del catodo sarà 0.016 g cm^{-2} .

$$\text{Lo spessore risulterà } 0.016 \text{ g cm}^{-2} / 1.15 \text{ g cm}^{-3} = 0.0140 \text{ cm}.$$

Peso e spessore del catodo per batterie ad alto rate di scarica

Ipotizzando una capacità specifica di 150 mAh g^{-1} , avremo che il catodo dovrà contenere circa:

$$1.5 \text{ mAh cm}^{-2} / 150 \text{ mAh g}^{-1} = 0.01 \text{ g cm}^{-2} \text{ di LiFePO}_4.$$

Se la percentuale di LiFePO_4 è il 75 % il peso del catodo sarà 0.0133 g cm^{-2} .

$$\text{Lo spessore risulterà } 0.0133 \text{ g cm}^{-2} / 1.15 \text{ g cm}^{-3} = 0.0116 \text{ cm}.$$

Peso e spessore dell'anodo HC-G25

Ipotizzando per la grafite HC-G25 una capacità specifica totale al primo ciclo di 360 mAh g^{-1} avremo che l'anodo dovrà contenere circa $2.4 \text{ mAh cm}^{-2} / 360 \text{ mAh g}^{-1} = 0.0066 \text{ g cm}^{-2}$ di grafite.

Se la percentuale di grafite è l'83 % il peso dell'anodo sarà 0.008 g cm^{-2} .

$$\text{Lo spessore risulterà } 0.008 \text{ g cm}^{-2} / 1.64 \text{ g cm}^{-3} = 0.0049 \text{ cm}.$$

Peso e spessore dell'anodo HRD-G12

Ipotizzando per la grafite HRD-G12 una capacità specifica totale al primo ciclo di 300 mAh g^{-1} avremo che l'anodo dovrà contenere circa $2.0 \text{ mAh cm}^{-2} / 300 \text{ mAh g}^{-1} = 0.0066 \text{ g cm}^{-2}$ di grafite. Se la percentuale di grafite è l'83 % il peso dell'anodo sarà 0.008 g cm^{-2} .

$$\text{Lo spessore risulterà } 0.008 \text{ g cm}^{-2} / 1.64 \text{ g cm}^{-3} = 0.0049 \text{ cm}.$$

Peso del separatore

Utilizzando un separatore a base di borosilicato da $100 \mu\text{m}$ il peso sarà:

$$0.010 * 0.031 \text{ g cm}^{-2} = 0.0031 \text{ g cm}^{-2}.$$

Peso dei collettori di corrente

Utilizzando un foglio di Cu da $12 \mu\text{m}$ il peso del rame sarà:

$$8.96 \text{ g cm}^{-3} * 0.0013 \text{ cm} = 0.01165 \text{ g cm}^{-2}.$$

Utilizzando un foglio di Al da $10 \mu\text{m}$ il peso dell'alluminio sarà:

$$2.70 \text{ g cm}^{-3} * 0.0010 \text{ cm} = 0.0027 \text{ g cm}^{-2}.$$

Peso e spessore totale del sistema ad alta energia ed alto rate di scarica.

Il peso e lo spessore del sistema si ottiene sommando i pesi e gli spessori individuali dei componenti del sistema:

Tabella 6. Peso e spessore totale del sistema ad alta energia

Componente	Peso per unità di superficie (g cm^{-2})	Spessore (cm)
Alluminio	0.0027	0.0010
Catodo	0.0160	0.0140
Separatore	0.0031	0.0100
Anodo	0.0080	0.0049
Rame	0.01165	0.0013
Totale	0.04145	0.0312

Tabella 7. Peso e spessore totale del sistema ad alto rate di scarica

Componente	Peso per unità di superficie (g cm^{-2})	Spessore (cm)
Alluminio	0.0027	0.0010
Catodo	0.0133	0.0116
Separatore	0.0031	0.0100
Anodo	0.0080	0.0049
Rame	0.01165	0.0013
Totale	0.03875	0.0288

Densità energetica gravimetrica e volumetrica delle batterie.

Batterie ad alta densità di energia. Consideriamo che il sistema acquista circa il 50% di elettrolita rispetto al peso degli elettrodi e del separatore. Il loro peso totale è 0.041 g cm^{-2} . Il peso di elettrolita acquistato è 0.021 g , mentre il peso finale del sistema sarà 0.062 g cm^{-2} .

Ricordando che la capacità nominale è 1.5 mAh cm^{-2} e considerando un potenziale medio di scarica pari a 3.1 Volt la densità di energia è:

$$\text{Densità di energia} = 1.5 \text{ mAh cm}^{-2} \times 3.1 \text{ V} = 4.65 \text{ mWh cm}^{-2}.$$

La densità energetica gravimetrica è:

$$\text{Densità di energia gravimetrica} = 4.65 \text{ mWh cm}^{-2} / 0.062 \text{ g cm}^{-2} = 75 \text{ mWh g}^{-1} = 75 \text{ Wh kg}^{-1}$$

La densità energetica volumetrica è:

$$\text{Densità di energia volumetrica} = 4.65 \text{ mWh cm}^{-2} / 0.0312 \text{ cm} = 150 \text{ mWh cm}^{-3} = 150 \text{ Wh l}^{-1}.$$

Senza considerare il peso ed il volume del contenitore. Volendo costruire una batteria da 100 mAh nominali la superficie totale attiva degli elettrodi è:

$$\text{Superficie totale} = 100 \text{ mAh} / 1.5 \text{ mAh/cm}^2 = 70 \text{ cm}^2$$

Batterie ad alto rate di scarica. Consideriamo che il sistema acquista circa il 50% di elettrolita rispetto al peso degli elettrodi e del separatore. Il loro peso totale è 0.039 g cm^{-2} . Il peso di elettrolita acquistato è 0.019 g , mentre il peso finale del sistema sarà 0.058 g cm^{-2} . Ricordando che la capacità nominale è 1.2 mAh cm^{-2} e considerando un potenziale medio di scarica pari a 3.1 Volt la densità di energia è:

$$\text{Densità di energia} = 1.2 \text{ mAh cm}^{-2} \times 3.1 \text{ V} = 3.72 \text{ mWh cm}^{-2}.$$

La densità energetica gravimetrica è:

$$\text{Densità di energia gravimetrica} = 3.72 \text{ mWh cm}^{-2} / 0.058 \text{ g cm}^{-2} = 64 \text{ mWh g}^{-1} = 64 \text{ Wh kg}^{-1}$$

La densità energetica volumetrica è:

$$\text{Densità di energia volumetrica} = 3.72 \text{ mWh cm}^{-2} / 0.0288 \text{ cm} = 130 \text{ mWh cm}^{-3} = 130 \text{ Wh l}^{-1}.$$

Senza considerare il peso ed il volume del contenitore. Volendo costruire una batteria da 100 mAh nominali la superficie totale attiva degli elettrodi è:

$$\text{Superficie totale} = 100 \text{ mAh} / 1.2 \text{ mAh/cm}^2 = 83 \text{ cm}^2$$

Possibile configurazione degli elettrodi e della batteria.

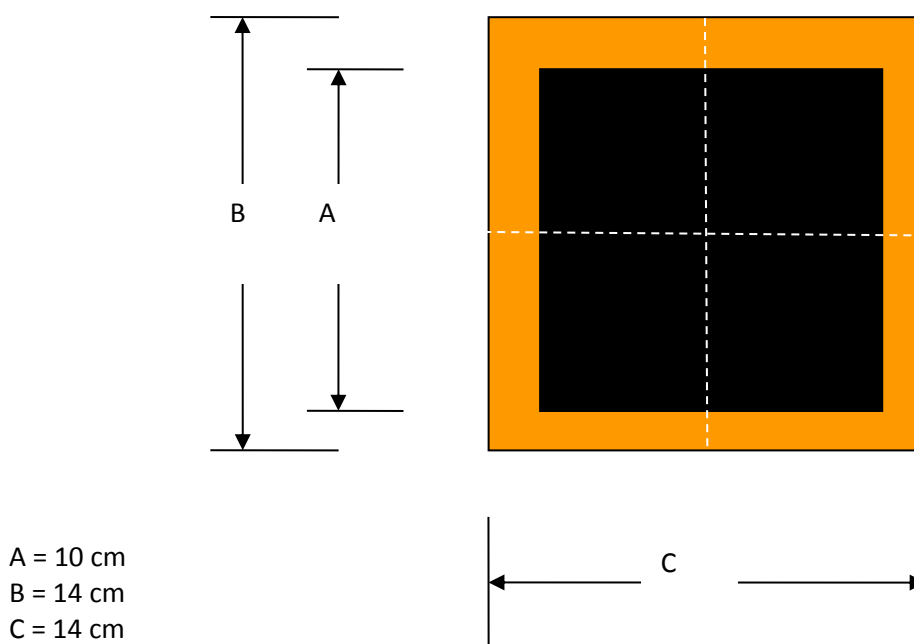


Figura 2. Dimensioni del foglio elettrodo sul quale effettuare la stesa.

Si ipotizza di stendere gli elettrodi su una superficie quadrata di 14 cm di lato, coprendo una superficie quadrata di 10 cm di lato, in modo da avere tutti i bordi scoperti di circa 2 cm . Il nastro sarà tagliato in quattro parti come indicato in figura 2 (linea tratteggiata) in modo da ricavare quattro elementi, uguali a due a due.

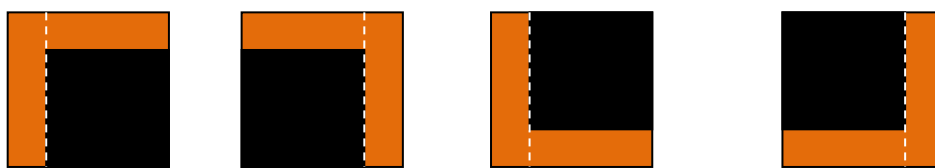


Figura 3. Elementi ottenuti ritagliando il foglio elettrodo.

Da questi elementi saranno ritagliati i bordi come indicato in figura 3 (linea tratteggiata) in modo da ricavare quattro nuovi elementi tra loro uguali.



Figura 4. Elementi ottenuti eliminando il bordo laterale.

Da questi elementi saranno ritagliati i bordi come indicato in figura 4 (linea tratteggiata) in modo da lasciare i tabs sporgenti e ricavare quattro elettrodi da 5x5 cm tra loro tutti uguali a due a due.



Figura 5. Elettrodi anodici preparati da un unico foglio elettrodo.

La stessa operazione sarà ripetuta per i catodi in modo da ricavare quattro elettrodi come quelli riportati in figura 6.



Figura 6. Elettrodi catodici preparati da un unico foglio elettrodo.

Infine gli elettrodi anodici e catodici saranno assemblati tra loro utilizzando un foglio di separatore di forma quadrata di 5.5 cm di lato.

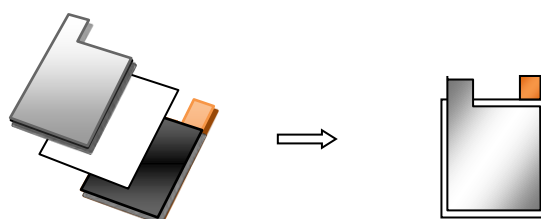


Figura 7. Preparazione di un elemento di batteria ottenuto ponendo tra un elettrodo catodico ed uno anodico un foglio di separatore.

Per le celle ad alta capacità si useranno tre elettrodi mentre per quelle ad alto rate di scarica quattro elettrodi, per un totale di 75 e 100 cm².

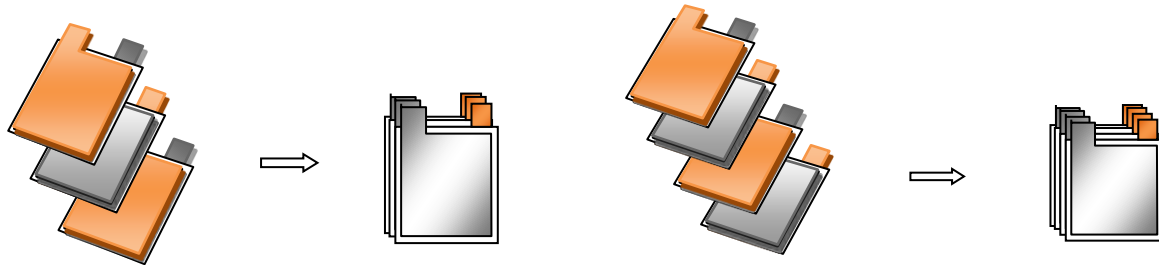


Figura 8. Sinistra: schema di preparazione di una batteria ad alta capacità che utilizza tre elementi descritti in figura 7. Destra: schema di preparazione di una batteria ad alto rate di scarica che utilizza quattro elementi.

2.2 Preparazione degli elettrodi anodici e catodici e loro uso per la realizzazione di batterie litio-ione

Preparazione degli elettrodi catodici.

Si pesano 4.5 grammi di LiFePO₄ e 0.9 grammi di carbone Super P. I due materiali sono mescolati in frullatore per alcuni minuti. A parte si pesano 1.8 grammi di un polimero vinilico (al 50% in peso) disperso in acqua e si diluiscono con ulteriori 65 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 tre fogli di alluminio coprendo una superficie di 100 cm² per foglio. Dopo ogni stesa si lascia asciugare a 150°C. Ogni tanto si ri-fluidifica la miscela con acqua. Per evitare distacchi, la stesa è pressata sotto un foglio di mylar con un rullo rigido. Al termine della stesa il foglio è pesato per valutare l'esatta quantità di materiale su esso deposto (circa 1.9-2.0 grammi per foglio). Al termine della stesa il foglio è lasciato asciugare a 120°C per alcune ore. Il materiale è calandrato tra due fogli di mylar distanziando i rulli a 380 micron. L'elettrodo si presenta molto uniforme sia da un punto di vista macroscopico (figura 9) che microscopico (figura 10). Lo spessore dell'elettrodo era compreso tra 150 e 180 micron (figura 9 e 10 a destra).

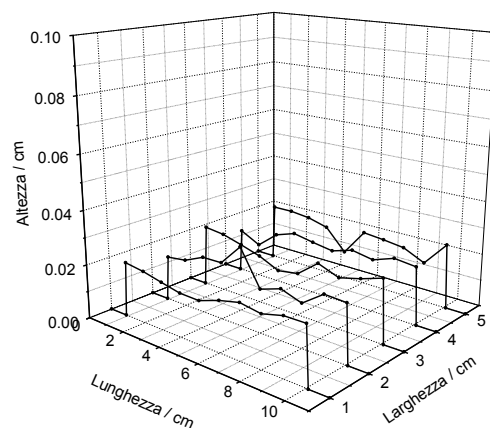


Figura 9. Immagine dell'elettrodo catodico (a sinistra) e misura del suo profilo (a destra).

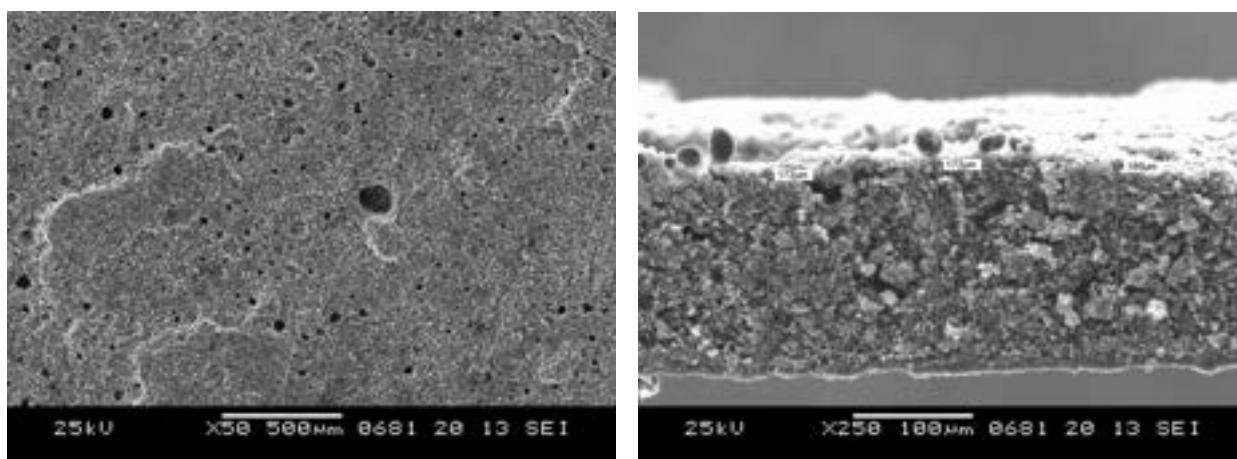


Figura 10. Immagine dell'elettrodo catodico al microscopio elettronico. A sinistra si può osservare la superficie dell'elettrodo a basso ingrandimento (X50) mentre a destra è possibile osservare una foto ad alto ingrandimento (x 250) in cui è visibile lo spessore dell'elettrodo.

Preparazione degli elettrodi anodici

Si pesano 2.8 grammi di Grafite e 0.16 grammi di carbone Super P. I due materiali sono mescolati in frullatore per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si pesano 0.42 grammi di un polimero stirenico e si sciolgono in 12 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 tre fogli di rame coprendo una superficie di 100 cm^2 per foglio. Al termine della stesa il foglio è pesato per valutare l'esatta quantità di materiale su esso deposto (circa 0.70 grammi per foglio). L'elettrodo anodico appare macroscopicamente molto uniforme mentre quando si osserva il profilo si nota che in realtà lo spessore varia considerevolmente da punto a punto ed è compreso tra 50 e 100 micron.

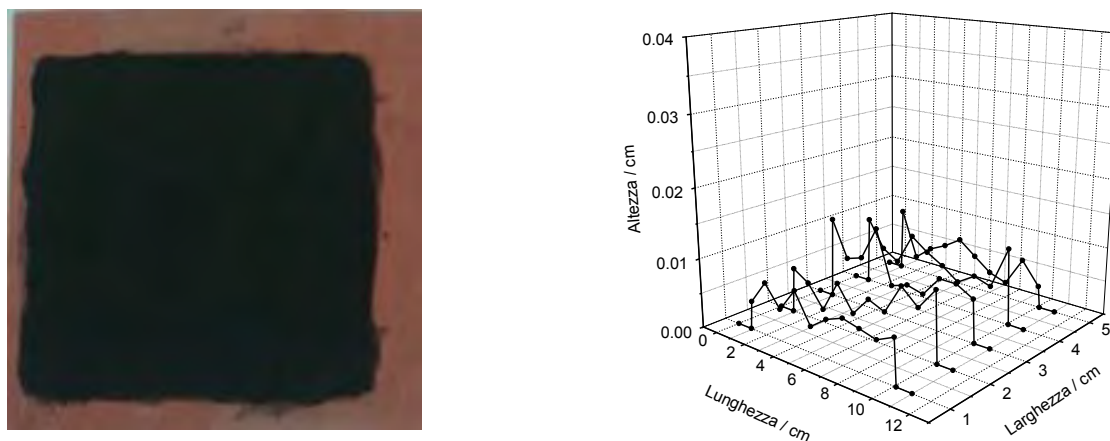


Figura 11. Immagine dell'elettrodo anodico (a sinistra) e misura del suo profilo (a destra).

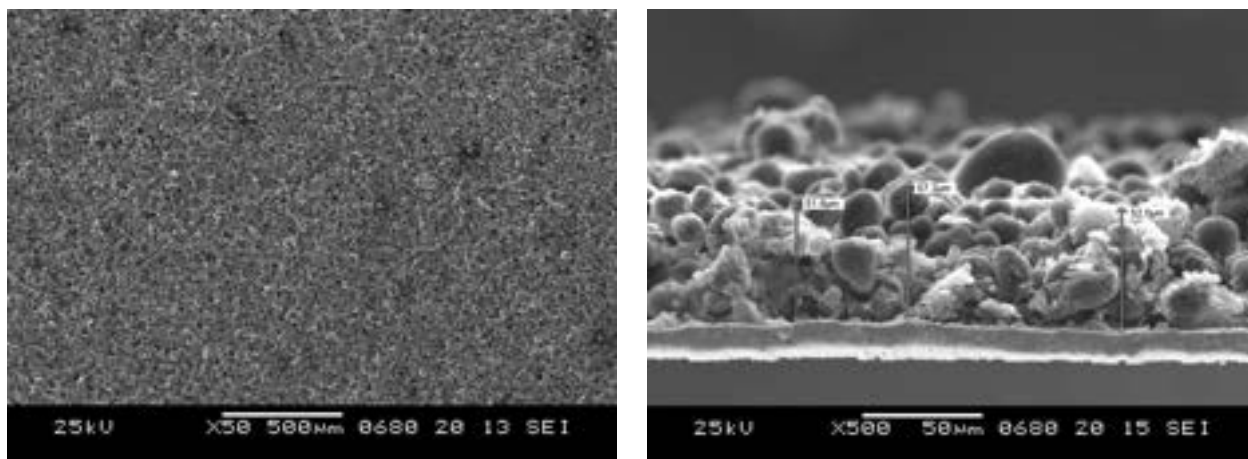


Figura 12. Immagine dell'elettrodo anodico al microscopio elettronico. A sinistra si può osservare la superficie dell'elettrodo a basso ingrandimento (X50) mentre a destra è possibile osservare una foto ad alto ingrandimento (x 250) in cui è visibile lo spessore dell'elettrodo.

Preparazione e caratterizzazione della batteria litio-ione ad alta energia.

Per questo tipo di batterie è stato utilizzato il LiFePO_4 come materiale attivo per catodo e la grafite HC-G25 come materiale attivo per l'anodo.

Dai fogli elettrodici si ritagliano quattro elettrodi, provvisti su una delle estremità di un tab per la realizzazione del contatto elettrico (figura 13).

Gli elettrodi sono pesati e la loro capacità è stata valutata. Per il calcolo della capacità sono state usate una capacità specifica pari a 160 mAh g^{-1} per il LiFePO_4 e di 360 mAh g^{-1} per la grafite (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 300 mAh g^{-1} per la capacità reversibile della grafite. Per rapporto si intende il rapporto tra la capacità del catodo e quella dell'anodo e viceversa.

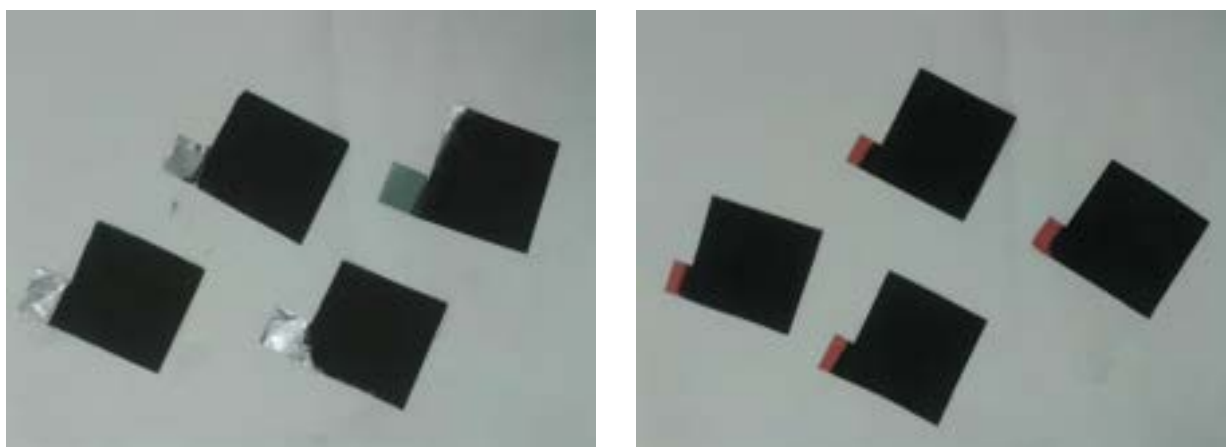


Figura 13. Elettrodi catodici a base di LiFePO_4 (a sinistra) ed elettrodi anodici a base di grafite HC-G25 (a destra) come appaiono dopo aver ritagliato in quattro l'elettrodo iniziale.

Tabella 8. Peso degli elettrodi (escluso i portacorrente) e del materiale attivo presente sugli elettrodi. Nella tabella sono poi riportati i valori della capacità totale, il rapporto di capacità e la capacità reversibile per quattro celle litio ione preparata con la grafite HC-G25.

Elettrodo	Peso (g)	Peso m.a. (g)	Capacità (mAh)	Rapporto	Cap. rev. (mAh)	Nome file: Batteria A
A	0.391	0.29325	46.92	0.72363185		
1	0.217	0.18011	64.8396	1.38191816	54.033	
B	0.463	0.34725	52.0875	0.86298163		
2	0.202	0.16766	60.3576	1.15877322	50.298	
C	0.379	0.28425	42.6375	0.81540448		
3	0.175	0.14525	52.29	1.22638522	43.575	
D	0.464	0.348	52.2	1.04610057		
4	0.167	0.13861	49.8996	0.95593103	41.583	
Totale Cat.	1.697	1.27275	190.9125	0.83959359		
Totale An.	0.761	0.63163	227.3868	1.19105245	189.489	4173-73-9006.024

Le celle, ad eccezione della cella D-4, hanno tutte un rapporto sbilanciato nei confronti dell'anodo. Il calcolo della capacità reversibile della batteria deve tener conto del fatto che il rapporto catodo/anodo è sbilanciato verso il secondo. La capacità della batteria è stata calcolata sottraendo alla capacità del catodo la capacità irreversibile dell'anodo.

Capacità batteria = 191 mAh – (227-189 mAh) = 153 mAh

Si prepara una soluzione sciogliendo 64 mg di colla stirenica in 10 ml di acqua. Si ritagliano 4 separatori quadrati di fibra di vetro da 6x6 cm di lato. Le celle si assemblano con un unico separatore. Il separatore è bagnato con la soluzione contenente il polimero legante e fatto aderire agli elettrodi (figura 14 a sinistra). Le celle sono sovrapposte tra di loro e poste sotto pressione stringendole tra due piastre di alluminio. La batteria è lasciata asciugare prima a temperatura ambiente per una notte e successivamente a 120°C sotto vuoto per un'altra notte (figura 14 a destra). Dopo tale periodo il peso della batteria è stato determinato. La batteria è stata posta in una vaschetta riempita con l'elettrolita (LP 30). Si pone sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita. Dopo tale operazione la batteria è asciugata e pesata di nuovo per valutare la quantità di elettrolita penetrato nella stessa. Nella tabella 9 sono riportati i pesi dei vari componenti della batteria. Nella figura 15 a sinistra è riportata la ripartizione percentuale dei pesi dei vari componenti della batteria. L'elettrolita è quello che è presente in percentuale maggiore (circa il 54%). Le celle sono collegate in parallelo tra loro e la batteria risultante è sigillata sotto vuoto. Sulla batteria si esegue una misura di impedenza. Il risultato della caratterizzazione è riportato in figura 15 a destra.

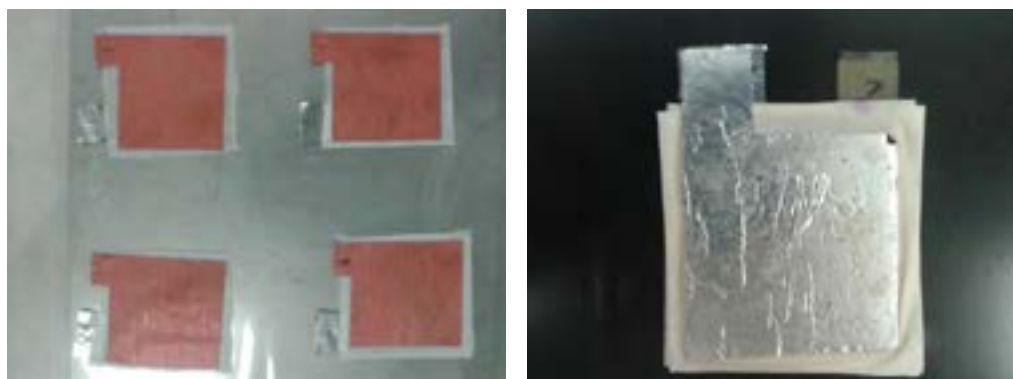


Figura 14. A sinistra fotografia delle quattro celle dopo l'essiccamento in stufa. A destra, immagine delle celle collegate tra loro a formare la batteria.

Tabella 9. Peso dei vari componenti della batteria A.

Elettrodi	Peso. Catodo 100 cm ² (g)	Peso Al 92 cm ² (g)	Peso. Anodo 100 cm ² (g)	Peso Cu 92 cm ² (g)	Peso Sep. 144 cm ² (g)	Peso Tot. Calc. (g)	Peso Tot. Mis. (g)	Peso elett. (g)	Peso Tot. (g)
Batteria A	1.697	0.400	0.761	1.14	0.8	4.598	4.65	5.75	10.40

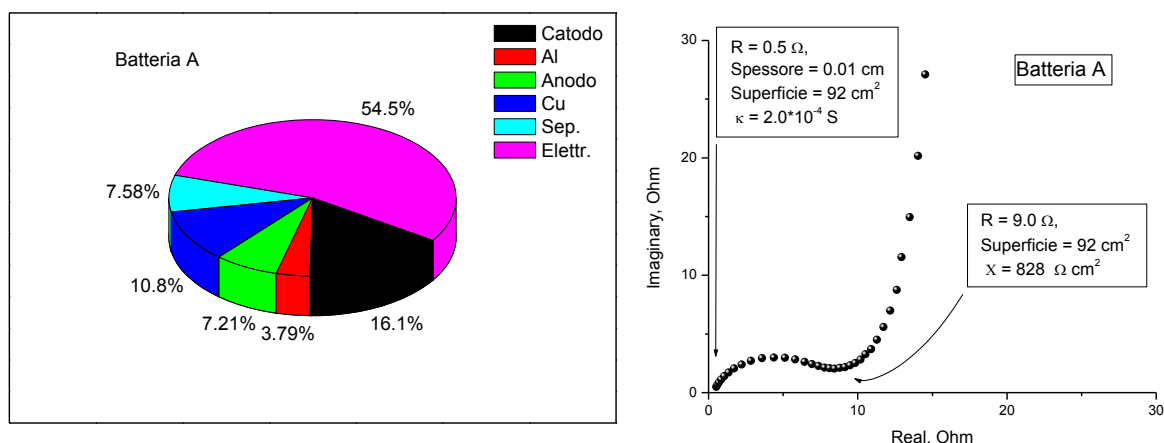


Figura 15. A sinistra: ripartizione percentuale dei vari componenti della batteria A. A destra: misura di spettroscopia di impedenza eseguita sulla batteria appena assemblata.

Dalla spettroscopia di impedenza si evince che la resistenza dell'elettrolita è di circa 0.5 ohm, e considerando lo spessore del separatore (0.01 cm) e la sua estensione (92 cm²) si può calcolare una conducibilità specifica di $2.0 \times 10^{-4} \text{ S}$. La resistenza al trasferimento di carica è di circa 9 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica di 828 ohm cm².

La batteria è stata quindi collegata al ciclatore e fatta ciclare con il programma descritto in tabella 10.

Tabella 10. 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 7
2	Rest			Time	5 min.	Go to 3
3	Charge	Constant current	C/10	Voltage	> 3.6V	Go to 4
				Time	10 ore	
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 16 a sinistra riporta i profili di tensione per i primi dieci cicli di carica e scarica della batteria, mentre sulla destra si riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. Durante il primo ciclo, la batteria è riuscita a caricare circa 140 mAh. Di questi ne sono stati rilasciati circa 112, per cui la capacità irreversibile può essere calcolata pari a 28 mAh. Durante il seguente ciclo, la batteria è riuscita a ciclare

reversibilmente circa 110 mAh. Nei cicli successivi si nota una progressiva diminuzione della capacità della batteria.

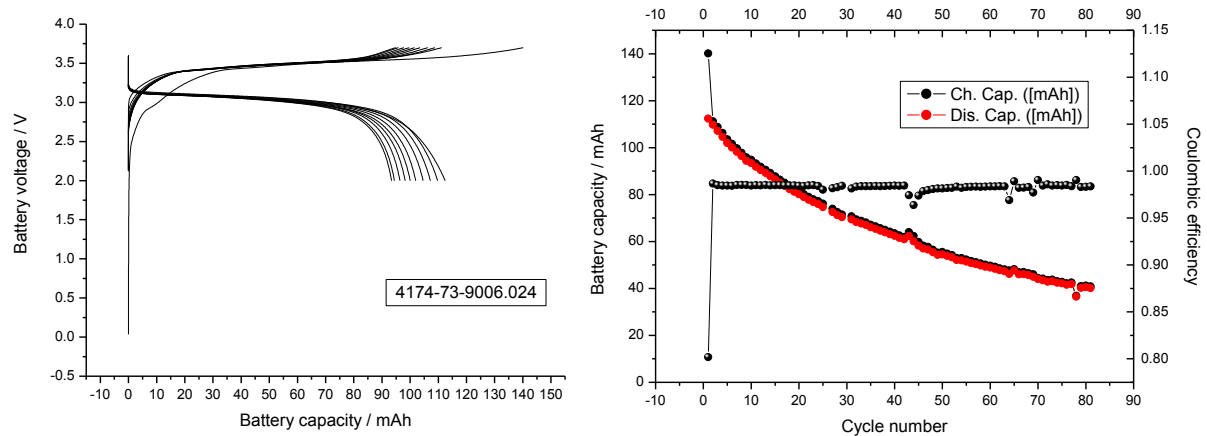


Figura 16. Profilo di tensione in funzione della capacità per i primi dieci cicli di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria A. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.7 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

Tale comportamento è da ascrivere ad una continua deplezione degli ioni litio. Infatti occorre notare che l'efficienza Coulombica della batteria, cioè il rapporto tra la quantità di elettricità fornita durante il processo di scarica diviso per la quantità di elettricità usata per effettuare il precedente processo di carica, è costante per tutta la prova e pari a 0.985. Dato che il valore dell'efficienza Coulombica non raggiunge mai un valore unitario, questo determina che una piccola parte degli ioni litio estratti dal catodo non sono re-immessi nel ciclo successivo. La costante deplezione degli ioni litio determina quindi una continua perdita di capacità durante il processo di ciclazione. La ciclazione è stata interrotta prima che il programma raggiungesse la condizione finale, dopo che erano stati effettuati circa 80 cicli di carica e scarica.

Dopo aver interrotto la misura si esegue una misura di impedenza ed il risultato è riportato in figura 17.

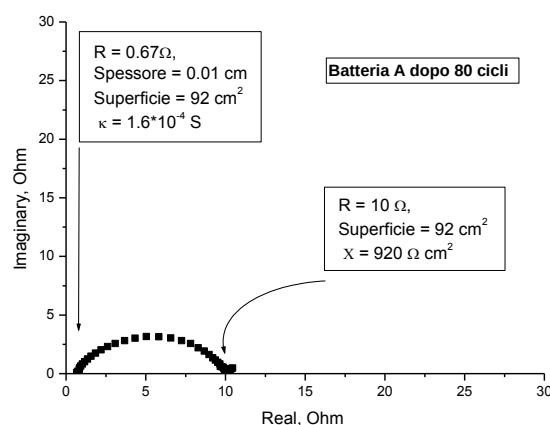


Figura 17. Misura di spettroscopia di impedenza eseguita sulla batteria dopo aver ciclato per 80 cicli.

Dalla misura si evince che la resistenza dell'elettrolita è di circa 0.67 ohm, di poco superiore al valore registrato sulla batteria appena assemblata (e pari a 0.5 ohm). Anche la resistenza al trasferimento di carica è leggermente aumentata, passando da 9 a circa 10 ohm. Queste variazioni sono di piccola entità. Al contrario si assiste ad una profonda variazione dello spettro nella regione di Warburg in cui non si osserva

più l'andamento lineare tra la parte immaginaria e quella reale dello spettro. I punti non variano sostanzialmente al variare della frequenza e si addensano in prossimità dell'asse delle ordinate ad un valore di circa 11 ohm. Questo comportamento potrebbe essere messo in relazione con la formazione di uno strato elettrodico bloccante nei confronti del processo di intercalazione, ad esempio uno strato molto ricco in ioni litio.

Una seconda batteria è assemblata con tre elettrodi e tre separatori. Il separatore è bagnato con la soluzione contenente il polimero legante e ad esso si fanno aderire gli elettrodi. Nella tabella 11 sono riportati i pesi degli elettrodi costituenti la batteria. La batteria è posta sotto pressione e lasciata asciugare a 120°C per una notte e sotto vuoto per alcune ore. Dopo tale periodo il peso della batteria è stato determinato. La batteria è immersa in una soluzione contenente l'elettrolita (LP 30). Si pone sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita. Dopo tale operazione la batteria è asciugata e pesata di nuovo per valutare la quantità di elettrolita penetrato nella stessa. Nella tabella 12 sono riportati i pesi dei vari componenti della batteria. Nella figura 18 a sinistra è riportata la ripartizione percentuale dei pesi dei vari componenti della batteria. Tra questi l'elettrolita è quello che è presente in percentuale maggiore (circa il 54%). Le celle sono collegate in parallelo tra loro e la batteria risultante è sigillata sotto vuoto. Sulla batteria si esegue una misura di impedenza. Il risultato della caratterizzazione è riportato in figura 18 a destra.

Le celle, ad eccezione della cella B-2, hanno tutte un rapporto bilanciato nei confronti dell'anodo. Anche la batteria è ben bilanciata con un rapporto tra le capacità unitario. La capacità reversibile della batteria è di circa 140 mAh.

Tabella 11. Peso degli elettrodi (escluso i portacorrente) e del materiale attivo presente sugli elettrodi. Nella tabella sono poi riportati i valori della capacità totale, il rapporto di capacità e la capacità reversibile per tre celle litio ione preparata con la grafite HC-G25.

Elettrodo	Peso (g)	Peso m.a. (g)	Capacità* (mAh)	Rapporto	Cap. rev.* (mAh)	Nome file: Batteria A1
A	0.56	0.42	67.2	1.082265		
1	0.19	0.1634	62.092	0.923988	49.02	
B	0.48	0.36	57.6	0.927656		
2	0.19	0.1634	62.092	1.077986	49.02	
C	0.47	0.3525	56.4	1.015192		
3	0.17	0.1462	55.556	0.985035	43.86	
Totale Cat.	1.51	1.1325	181.2	1.008123		
Totale An.	0.55	0.473	179.74	0.991943	141.9	4177-44-8494.021

Tabella 12. Peso dei vari componenti della batteria A1.

Batteria	Peso. Catodo 75 cm ² (g)	Peso Al 76 cm ² (g)	Peso. Anodo 75 cm ² (g)	Peso Cu 76 cm ² (g)	Peso Sep. 90.75 cm ² (g)	Peso Tot. Calc. (g)	Peso Tot. Mis. (g)	Peso elett. (g)	Peso Tot. (g)
A1	1.51	0.3	0.55	0.836	0.454	3.65	3.59	2.62	6.21

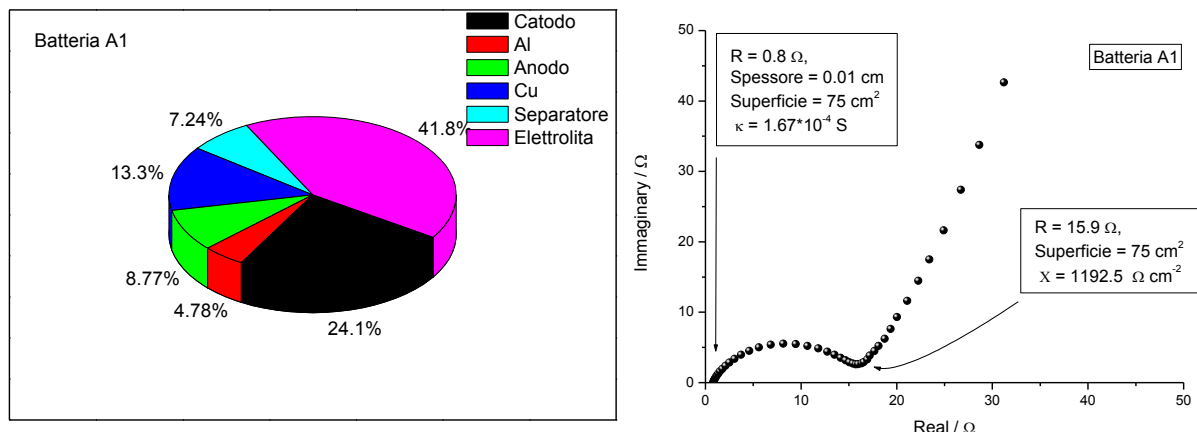


Figura 18. A sinistra: ripartizione percentuale dei vari componenti della batteria A1. A destra: misura di spettroscopia di impedenza eseguita sulla batteria appena assemblata.

Dalla spettroscopia di impedenza si evince che la resistenza dell'elettrolita è di circa 0.8 ohm, e considerando lo spessore del separatore (0.01 cm) e la sua estensione (75 cm^2) si può calcolare una conducibilità specifica di $1.67 \times 10^{-4} \text{ S}$. La resistenza al trasferimento di carica è di circa 16 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica di 1192 ohm cm^2 .

La batteria è stata quindi collegata al ciclatore e fatta ciclare con il programma descritto in Tabella 10.

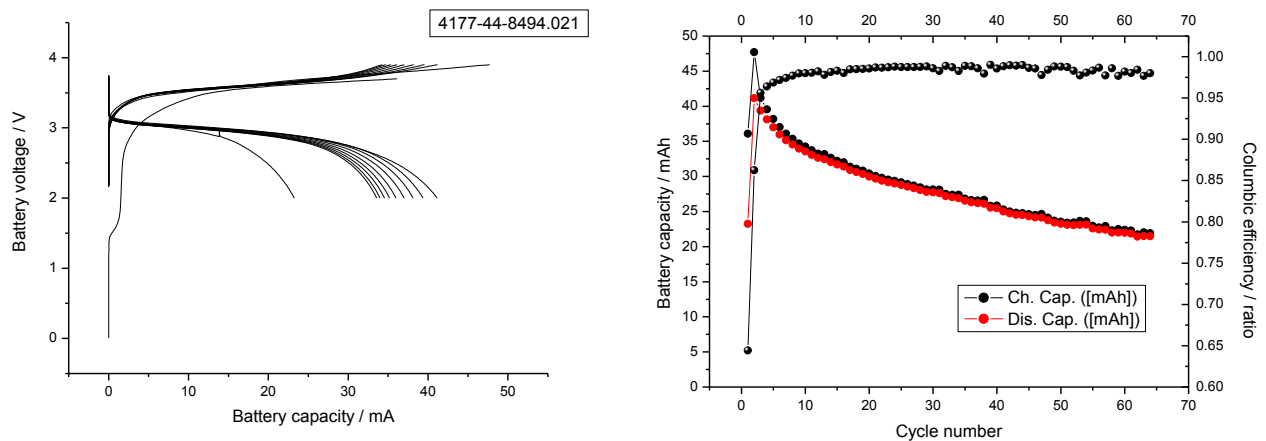


Figura 19. Profilo di tensione in funzione della capacità per i primi dieci cicli di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria A1. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.9 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

La figura 19 a sinistra riporta i profili di tensione per i primi dieci cicli di carica e scarica della batteria, mentre sulla destra si riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. Durante il primo ciclo, la batteria è riuscita a caricare circa 35 mAh, un quarto della sua capacità nominale. Di questi ne sono stati rilasciati appena 23 mAh. Considerando il comportamento della batteria al primo ciclo e il valore relativamente alto della resistenza al trasferimento di carica, si è pensato di aumentare, a partire dal secondo ciclo, la tensione di fine carica a 3.9 V. Durante il seguente ciclo, la batteria è riuscita a caricare

reversibilmente circa 50 mAh e scaricarne circa 50. Nei cicli successivi si nota che la capacità della batteria tende progressivamente a diminuire. L'efficienza Coulombica della batteria pari a 0.958 nel secondo ciclo tende ad aumentare nei cicli successivi. La ciclazione è stata interrotta prima che il programma raggiungesse la condizione finale, dopo che erano stati effettuati circa 60 cicli di carica e scarica.

Una seconda batteria è assemblata con tre elettrodi e tre separatori. Il separatore è bagnato con la soluzione contenente il polimero legante e ad esso si fanno aderire gli elettrodi. Nella tabella 13 sono riportati i pesi degli elettrodi costituenti la batteria.

Tabella 13. Peso degli elettrodi (escluso i portacorrente) e del materiale attivo presente sugli elettrodi. Nella tabella sono poi riportati i valori della capacità totale, il rapporto di capacità e la capacità reversibile per tre celle litio ione preparata con la grafite HC-G25.

Elettrodo	Peso (g)	Peso m.a. (g)	Capacità* (mAh)	Rapporto	Cap. rev.* (mAh)	Nome file: Batteria A2
A	0.47	0.3525	56.4	0.90833		
1	0.19	0.1634	62.092	1.100922	49.02	
B	0.47	0.3525	56.4	0.90833		
2	0.19	0.1634	62.092	1.100922	49.02	
C	0.43	0.3225	51.6	0.877193		
3	0.18	0.1548	58.824	1.14	46.44	
Totale Cat.	1.37	1.0275	164.4	0.898321		
Totale An.	0.56	0.4816	183.008	1.113187	144.48	4177-44-8561.043

Le celle e la batteria finale hanno tutte un rapporto sbilanciato nei confronti dell'anodo. La capacità teorica della batteria è di circa 145 mAh. La capacità reale della batteria è stata calcolata sottraendo alla capacità del catodo la capacità irreversibile dell'anodo.

Capacità batteria = 164 mAh – (183-145 mAh) = 126 mAh

La batteria è posta sotto pressione e lasciata asciugare a 120°C per una notte e sotto vuoto per alcune ore. Dopo tale periodo il peso della batteria è stato determinato. La batteria è immersa in una soluzione contenente l'elettrolita (LP 30). Si pone sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita. Dopo tale operazione la batteria è asciugata e pesata di nuovo per valutare la quantità di elettrolita penetrato nella stessa. Nella tabella 14 sono riportati i pesi dei vari componenti della batteria. Nella figura 20 a sinistra è riportata la ripartizione percentuale dei pesi dei vari componenti della batteria. L'elettrolita è il componente che è presente in percentuale maggiore (circa il 46.5%). Le celle sono collegate in parallelo tra loro e la batteria risultante è sigillata sotto vuoto. Sulla batteria si esegue una misura di impedenza. Il risultato della caratterizzazione è riportato in figura 20 a destra.

Tabella14. Peso dei vari componenti della batteria A2.

Batteria	Peso. Catodo 75 cm ² (g)	Peso Al 76 cm ² (g)	Peso. Anodo 75 cm ² (g)	Peso Cu 76 cm ² (g)	Peso Sep. 90.75 cm ² (g)	Peso Tot. Calc. (g)	Peso Tot. Mis. (g)	Peso elett. (g)	Peso Tot. (g)
A2	1.37	0.3	0.56	0.836	0.454	3.52	3.49	3.06	6.55

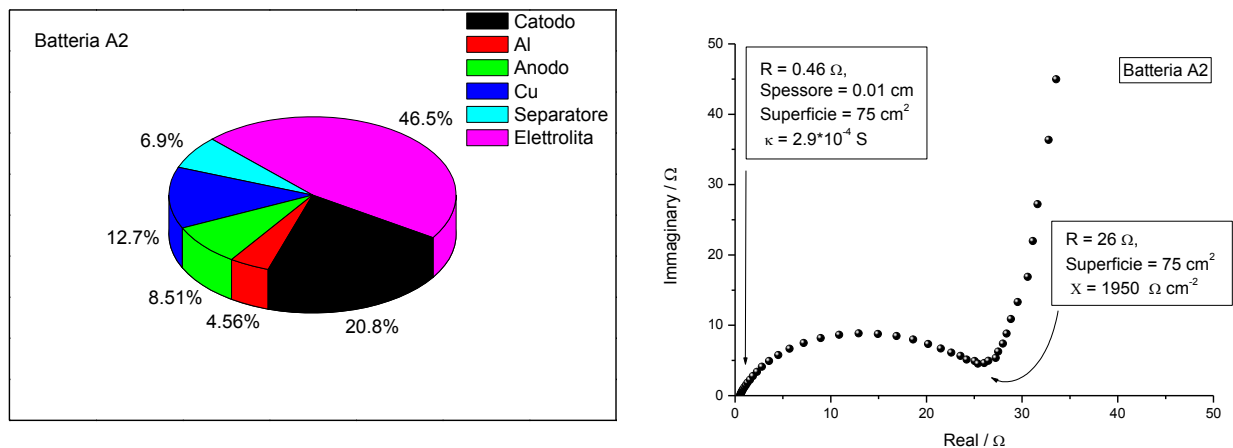


Figura 20. A sinistra: ripartizione percentuale dei vari componenti della batteria A2. A destra: misura di spettroscopia di impedenza eseguita sulla batteria appena assemblata.

Dalla spettroscopia di impedenza si evince che la resistenza dell'elettrolita è più bassa della batteria precedente ($0.46 \, \text{ohm}$ rispetto a $0.8 \, \text{ohm}$) e, corrispondentemente, la conducibilità specifica è più alta ($2.9 \times 10^{-4} \, \text{S}$). La resistenza al trasferimento di carica è di circa $25 \, \text{ohm}$, cui corrisponde una resistenza specifica di $1950 \, \text{ohm} \, \text{cm}^2$.

La batteria è stata quindi collegata al ciclatore e fatta ciclare con il programma descritto in Tabella 10. Considerando il valore relativamente alto della resistenza al trasferimento di carica di questa batteria, si è pensato di aumentare la tensione di fine carica a $3.9 \, \text{V}$ a partire sin dal primo ciclo di carica.

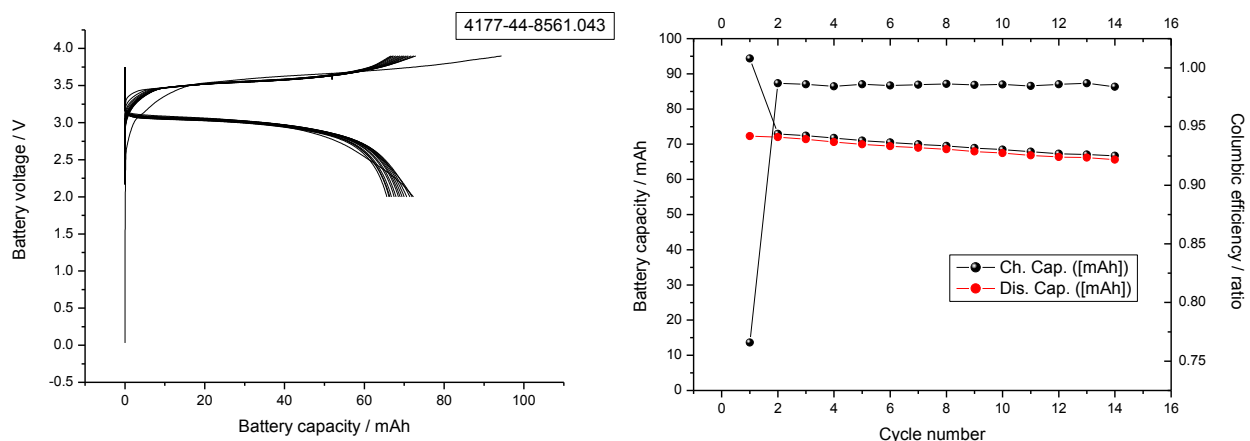


Figura 21. Profilo di tensione in funzione della capacità per i primi dieci cicli di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria A2. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.9 e $2.0 \, \text{V}$. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

La figura 21 a sinistra riporta i profili di tensione per i primi dieci cicli di carica e scarica della batteria, mentre sulla destra si riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. Durante il primo ciclo, la batteria è riuscita a caricare circa $95 \, \text{mAh}$. Di questi ne sono stati rilasciati appena $73 \, \text{mAh}$. L'efficienza Coulombica è stata di poco superiore a 0.75 . Durante il seguente ciclo, la batteria è riuscita a caricare

reversibilmente circa 70 mAh. Nei cicli successivi si nota una lenta ma progressiva diminuzione della capacità della batteria. L'efficienza Coulombica si stabilizza subito a 0.987 nel secondo ciclo e tende a rimanere costante nei cicli successivi. La ciclazione è stata interrotta dopo che erano stati effettuati 14 cicli di carica e scarica. Quindi la batteria è stata fatta ripartire con il programma descritto in tabella 15.

Tabella 15. Programma utilizzato per la ciclazione a rate accelerato delle batterie litio-ione.

Step	Condition	Mode	Value	End condition	Value	Then
1	Adv Cycle			Cycle number	> 1000	Go to 6
2	Rest			Time	5 min.	Go to 3
3	Charge	Constant current	C/2	Voltage	> 3.7V	Go to 4
4	Charge	Voltage	3.7	Current	< C/10	Go to 5
5	Discharge	Constant current	C/2	Voltage	< 2.0V	Go to 1
6	End					

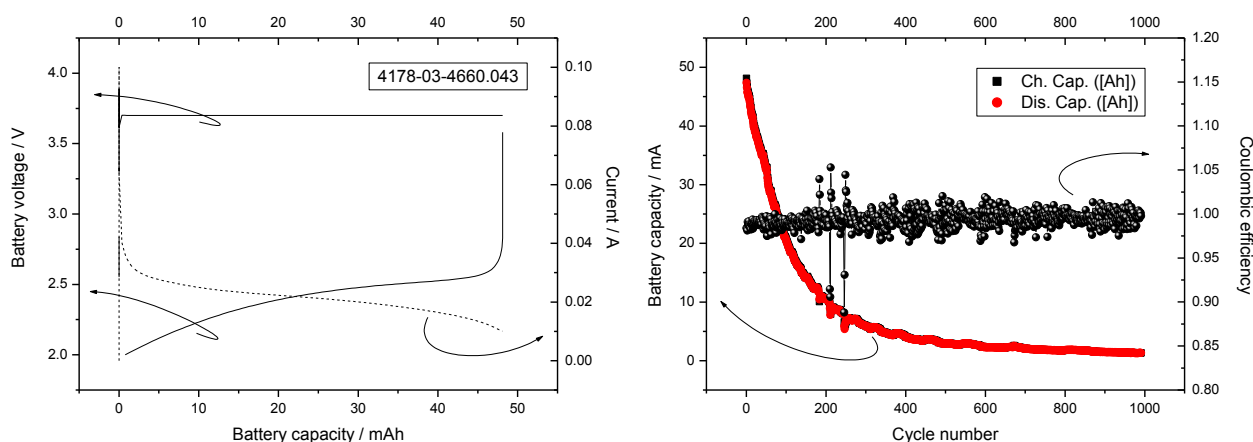


Figura 22. A sinistra: profili di tensione (linea continua) ed andamento della corrente (linea tratteggiata) durante un ciclo in carica e scarica per la batteria A2. A destra: capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La batteria è stata fatta caricare a C/2 rate fino a 3.7 Volt. Questa tensione è stata applicata fin quando la corrente è scesa sotto il valore di C/10. La batteria è stata scaricata a C/2 rate fino a 2.0 Volt. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

In questo programma la carica è stata effettuata galvanostaticamente a corrente pari a C/2 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 scarica galvanostatica condotta a C/2 rate. La scarica è stata interrotta quando la batteria ha raggiunto la tensione di 2.0 Volt. Tale ciclo è stato ripetuto per mille volte. La figura 22 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. La batteria raggiunge quasi immediatamente la tensione di fine carica e gran parte della carica è effettuata a corrente

variabile. Durante la scarica si assiste ad un brusco calo della tensione che si porta a circa 2.5 Volt (valore medio di scarica). Questi comportamenti sono legati all'alto valore della resistenza della batteria. Nonostante l'efficienza Coulombica sia praticamente unitaria, la batteria perde continuamente di capacità durante la ciclazione. La capacità risulta praticamente dimezzata dopo 100 cicli e prossima al 3% di quella iniziale a fine ciclazione.

Una terza batteria è assemblata con tre elettrodi e tre separatori. Il separatore è imbibito con la soluzione contenente il polimero legante e ad esso si fanno aderire gli elettrodi. Nella tabella 16 sono riportati i pesi degli elettrodi costituenti la batteria. La batteria è posta sotto pressione e lasciata asciugare a 120°C per una notte e sotto vuoto per alcune ore. Dopo tale periodo il peso della batteria è stato determinato. La batteria è immersa in una soluzione contenente l'elettrolita (LP 30). Si pone sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita. Dopo tale operazione la batteria è asciugata e pesata di nuovo per valutare la quantità di elettrolita penetrato nella stessa. Nella tabella 17 sono riportati i pesi dei vari componenti della batteria e nella figura 23 a sinistra la ripartizione percentuale dei pesi dei vari componenti. L'elettrolita è il componente che è presente in percentuale maggiore (circa il 47.8%). Le celle sono collegate in parallelo tra loro e la batteria risultante è sigillata sotto vuoto. Sulla batteria si esegue una misura di impedenza. Il risultato della caratterizzazione è riportato in figura 23 a destra.

Tabella 16. Peso degli elettrodi (escluso i portacorrente) e del materiale attivo presente sugli elettrodi. Nella tabella sono poi riportati i valori della capacità totale, il rapporto di capacità e la capacità reversibile per tre celle litio ione preparata con la grafite HC-G25.

Elettrodo	Peso (g)	Peso m.a. (g)	Capacità* (mAh)	Rapporto	Cap. rev.* (mAh)	Nome file: Batteria A3
A	0.43	0.3225	51.6	0.986842		
1	0.16	0.1376	52.288	1.013333	41.28	
B	0.43	0.3225	51.6	1.052632		
2	0.15	0.129	49.02	0.95	38.7	
C	0.43	0.3225	51.6	1.052632		
3	0.15	0.129	49.02	0.95	38.7	
Totale Cat.	1.29	0.9675	154.8	1.029748		
Totale An.	0.46	0.3956	150.328	0.971111	118.68	4177-44-8721.046

Le celle e la batteria finale hanno tutte un rapporto ben bilanciato nei confronti dell'anodo. La capacità teorica della batteria è di circa 118mA.

Tabella 17. Peso dei vari componenti della batteria A3.

Batteria	Peso. Catodo 75 cm ² (g)	Peso Al 76 cm ² (g)	Peso. Anodo 75 cm ² (g)	Peso Cu 76 cm ² (g)	Peso Sep. 90.75 cm ² (g)	Peso Tot. Calc. (g)	Peso Tot. Mis. (g)	Peso elett. (g)	Peso Tot. (g)
A3	1.29	0.3	0.46	0.836	0.454	3.34	3.29	3.06	6.35

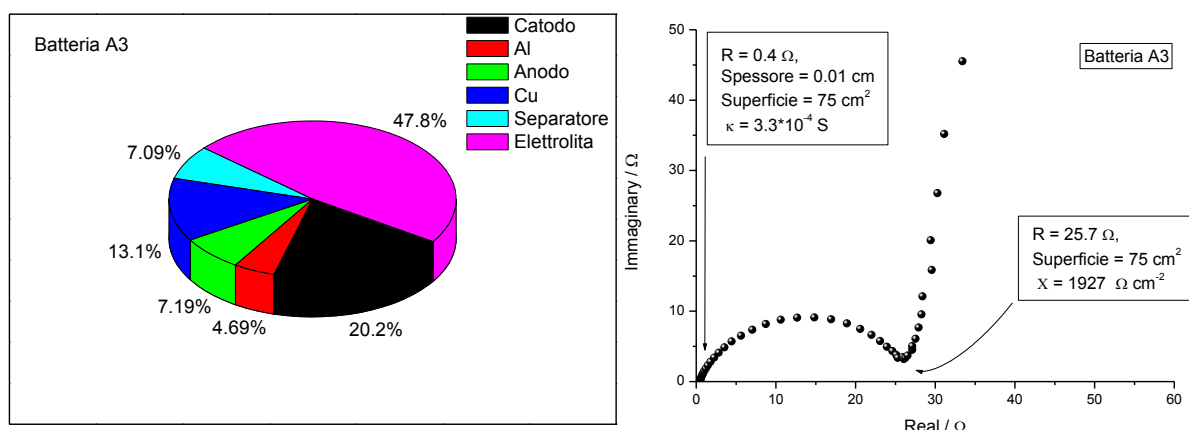


Figura 23. A sinistra: ripartizione percentuale dei vari componenti della batteria A3. A destra: misura di spettroscopia di impedenza eseguita sulla batteria appena assemblata.

Dalla spettroscopia di impedenza si evince che la resistenza dell'elettrolita è paragonabile alla batteria precedente (0.40 ohm) e la conducibilità specifica assume il valore di $3.3 \times 10^{-4} S$. La resistenza al trasferimento di carica è di circa 25 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica di 1927 ohm cm².

La batteria è stata quindi collegata al ciclatore e fatta ciclare con il programma descritto in Tabella 10. Anche in questo caso, considerando il valore relativamente alto della resistenza al trasferimento di carica, si è pensato di aumentare la tensione di fine carica a 3.9 V a partire sin dal primo ciclo di carica.

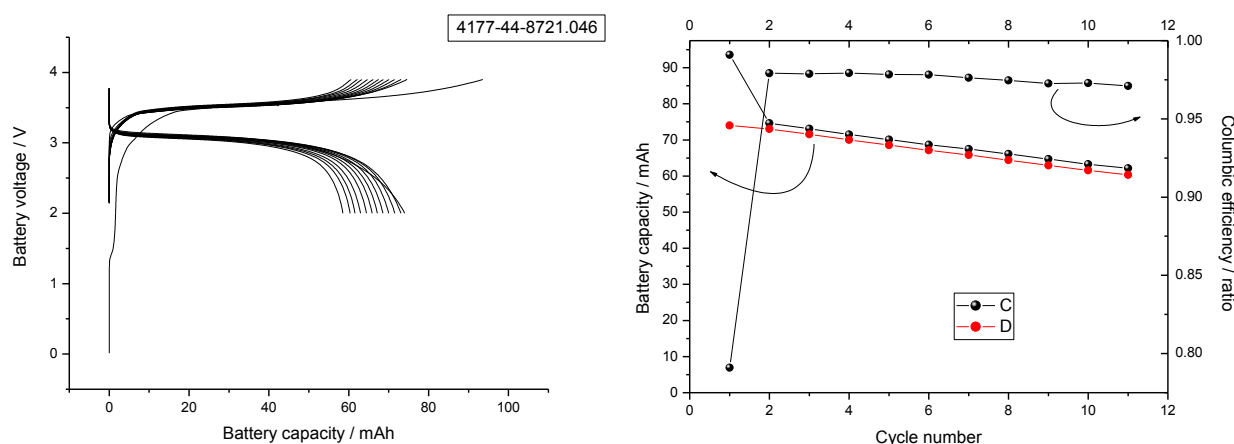


Figura 24. Profilo di tensione in funzione della capacità per i primi dieci cicli di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria A3. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.9 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

La figura 24 a sinistra riporta i profili di tensione per i primi dieci cicli di carica e scarica della batteria, mentre sulla destra si riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La batteria si è comportata in maniera analoga a quella precedentemente preparata. Durante il primo ciclo, la batteria è riuscita a caricare circa 95 mAh. Di questi ne sono stati rilasciati appena 78 mAh. L'efficienza Coulombica è stata di poco inferiore a 0.80. Durante il seguente ciclo, la batteria è riuscita a caricare reversibilmente circa 75 mAh. Nei cicli successivi si nota una lenta ma progressiva diminuzione della capacità della batteria. L'efficienza Coulombica si stabilizza subito a 0.98 nel secondo ciclo e tende a rimanere costante nei cicli successivi. La ciclazione è stata interrotta dopo che erano stati effettuati 11 cicli di carica e scarica. Per

valutare l'effetto della velocità di scarica sulle prestazioni della batteria, la stessa è stata fatta scaricare a differenti rate di scarica pari a C/10, C/5, C/2 e C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.7 Volt. I profili di tensione registrati alle diverse correnti di scarica sono riportati in figura 25 a sinistra mentre il plot a destra riporta in doppio logaritmico, l'energia della batteria in funzione della potenza (plot di Ragone).

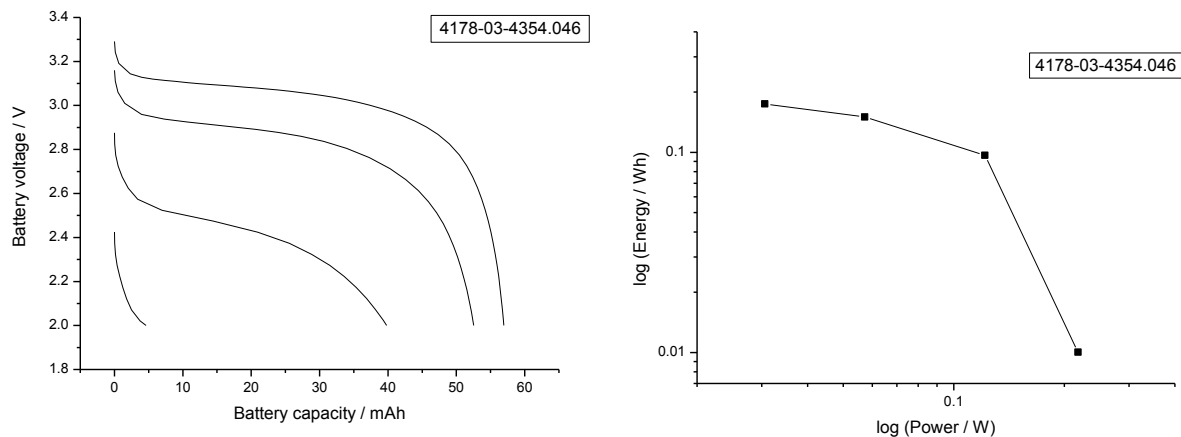


Figura 25. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e energia erogata in funzione della potenza di scarica (a destra) per la batteria litio-ione A3. La cella è stata scaricata fino a 2.0V a C/10, C/5, C/2 e C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.7 Volt.

La batteria al più basso rate di scarica (C/10) ha erogato una capacità pari a 55 mAh. La capacità è diminuita all'aumentare del rate di scarica ma si è mantenuta su valori relativamente alti per scariche fino a C/2. A C rate la capacità diminuisce in maniera sostanziale. Anche i valori di tensione media di scarica diminuiscono in maniera sensibile passando da 3.05 Volt (C/10) a 2.80 Volt (C/5) a 2.43 V (C/2) fino a 2.17 Volt (a C rate). Il plot di Ragone mostra che l'energia della batteria è di 200 mWh quando scaricata a 30 mW e si abbassa a soli 10 mWh quando scaricata a 200 mW. In termini di energia specifica la batteria è capace di erogare circa 32 Wh kg⁻¹ quando scaricata a C/10 rate e 1.5 Wh kg⁻¹ quando scaricata a C rate.

Preparazione e caratterizzazione della batteria litio-ione ad alto rate di scarica.

Per questo tipo di batterie è stato utilizzato il LiFePO₄ come materiale attivo per catodo e la grafite HRD-G12 come materiale attivo per l'anodo. In figura 26 è mostrata un'immagine che ritrae gli elettrodi catodici a base di LiFePO₄ (a sinistra) e quelli anodici a base di grafite HRD-G12 (a destra) dopo aver rimosso i bordi laterali del portacorrente. In figura 27 sono mostrati gli elettrodi ottenuti da un singolo foglio elettrodo.



Figura 26. Elettrodi catodici a base di LiFePO₄ (a sinistra) ed elettrodi anodici a base di grafite HRD-G12 (a destra) come appaiono dopo aver rimosso i bordi laterali del portacorrente.

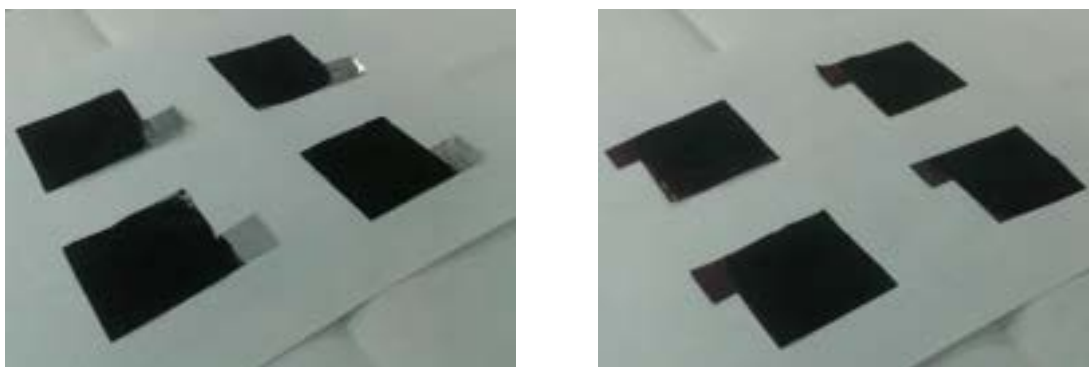


Figura 27. Elettrodi catodici a base di LiFePO_4 (a sinistra) ed elettrodi anodici a base di grafite HRD-G12 (a destra) come appaiono dopo aver ritagliato in quattro l'elettrodo iniziale.

Gli elettrodi sono pesati e la loro capacità è stata valutata. Per il calcolo della capacità sono state usate una capacità specifica pari a 160 mAh g^{-1} per il LiFePO_4 e di 300 mAh g^{-1} per la grafite (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 280 mAh g^{-1} per la capacità reversibile della grafite. Per rapporto si intende il rapporto tra la capacità del catodo e quella dell'anodo e viceversa.

Tabella 18. Peso degli elettrodi (escluso i portacorrente) e del materiale attivo presente sugli elettrodi. Nella tabella sono poi riportati i valori della capacità totale, il rapporto di capacità e la capacità reversibile per quattro celle litio ione preparata con la grafite HRD-G12.

Elettrodo	Peso (g)	Peso m.a. (g)	Capacità* (mAh)	Rapporto	Cap. rev.* (mAh)	Nome file: Batteria A4
A	0.35	0.252	37.8	1.038233		
1	0.148	0.12136	36.408	0.963175	33.9808	
B	0.33	0.2376	35.64	1.042288		
2	0.139	0.11398	34.194	0.959428	31.9144	
C	0.33	0.2376	35.64	1.073171		
3	0.135	0.1107	33.21	0.931818	30.996	
D	0.32	0.2304	34.56	1.089053		
4	0.129	0.10578	31.734	0.918229	29.6184	
Totale Cat.	1.33	0.9576	143.64	1.059714		
Totale An.	0.551	0.45182	135.546	0.943651	126.5096	4178-54-5871.044

Le celle e la batteria finale hanno tutte un rapporto ben bilanciato tra il catodo e l'anodo. La capacità teorica della batteria è di circa 126.5 mAh. La batteria è posta sotto pressione e lasciata asciugare a 120°C per una notte e sotto vuoto per altre 24 ore. Dopo tale periodo il peso della batteria è stato determinato. La batteria è immersa in una soluzione contenente l'elettrolita (LP 30). Si pone sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita. Dopo tale operazione la batteria è asciugata e pesata di nuovo per valutare la quantità di elettrolita penetrato nella stessa. Nella tabella 19 sono riportati i pesi dei vari componenti della batteria. Nella figura 28 a sinistra è riportata la ripartizione percentuale dei pesi dei vari componenti della batteria. L'elettrolita è il componente che è presente in percentuale maggiore (circa il 45.8%). Le celle sono collegate in parallelo tra loro e la batteria risultante è sigillata sotto vuoto. Sulla batteria si esegue una misura di impedenza. Il risultato della caratterizzazione è riportato in figura 28 a destra.

Tabella 19. Peso dei vari componenti della batteria A4.

Batteria	Peso. Catodo 100 cm ² (g)	Peso Al 100 cm ² (g)	Peso. Anodo 100 cm ² (g)	Peso Cu 100 cm ² (g)	Peso Sep. 121 cm ² (g)	Peso Tot. Calc. (g)	Peso Tot. Mis. (g)	Peso elett. (g)	Peso Tot. (g)
A4	1.33	0.4	0.551	1.114	0.577	3.972	3.755	3.358	7.33

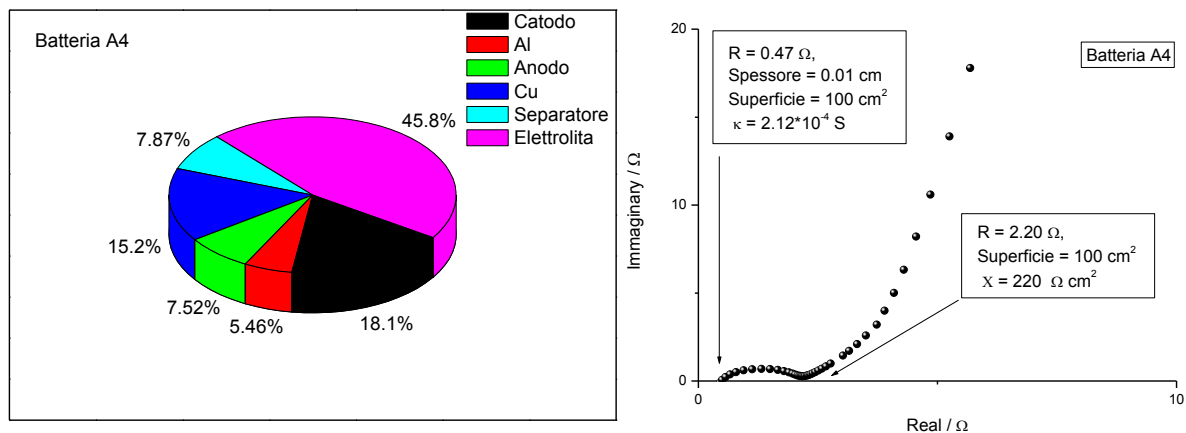


Figura 28. A sinistra: ripartizione percentuale dei vari componenti della batteria A4. A destra: misura di spettroscopia di impedenza eseguita sulla batteria appena assemblata.

Dalla spettroscopia di impedenza si evince che la resistenza dell'elettrolita è di 0.46 alla quale corrispondentemente una conducibilità specifica di $2.12 \cdot 10^{-4} \, S$. La resistenza al trasferimento di carica è di appena 2.2 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica di $220 \, \Omega \, cm^2$.

La batteria è stata quindi collegata al ciclatore e fatta ciclare con il programma descritto in Tabella 10.

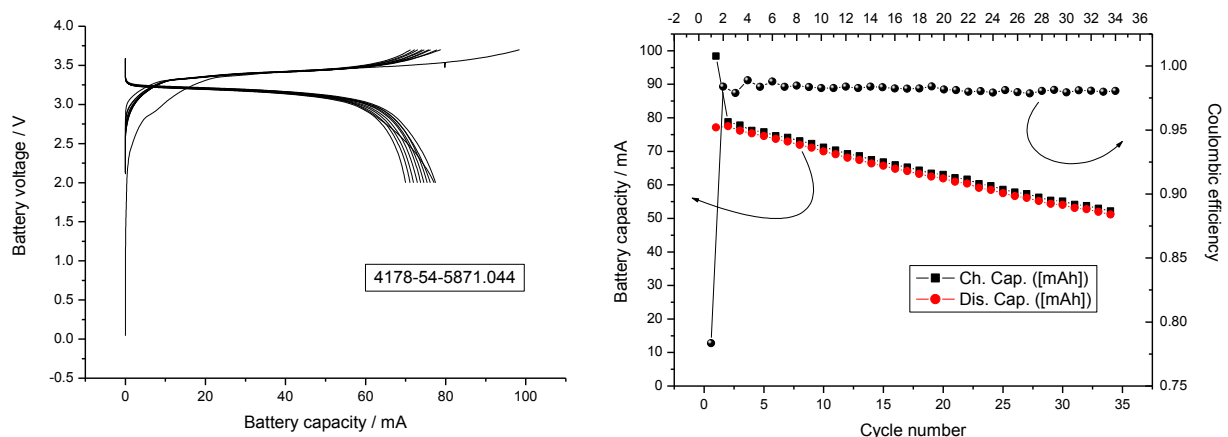


Figura 29. Profilo di tensione in funzione della capacità per i primi dieci cicli di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria A4. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.6 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

La figura 29 a sinistra riporta i profili di tensione per i primi dieci cicli di carica e scarica della batteria, mentre sulla sinistra si riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. Durante il primo ciclo, la batteria è riuscita a caricare circa 100 mAh. Di questi ne sono stati rilasciati 78 mAh. L'efficienza

Coulombica è stata di poco superiore a 0.78. Durante il seguente ciclo, la batteria è riuscita a caricare reversibilmente circa 80 mAh. Nei cicli successivi si nota una progressiva diminuzione della capacità della batteria. L'efficienza Coulombica si stabilizza subito a 0.985 nel secondo ciclo e tende a rimanere costante nei cicli successivi. La ciclazione è stata interrotta dopo che erano stati effettuati 35 cicli di carica e scarica e la capacità reversibile ridotta a 50 mAh. Quindi la batteria è stata fatta ripartire con il programma descritto in tabella 20

Tabella 20. Programma utilizzato per la ciclazione a rate accelerato delle batterie litio-ione.

Step	Condition	Mode	Value		End condition	Value	Then
1	Adv Cycle				Cycle number	> 1000	Go to 6
2	Rest				Time	5 min.	Go to 3
3	Charge	Constant current	C		Voltage	> 3.7V	Go to 4
4	Charge	Voltage	3.7		Current	< C/10	Go to 5
5	Discharge	Constant current	C		Voltage	< 2.0V	Go to 1
6	End						

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/2 rate. La scarica è stata interrotta quando la batteria ha raggiunto la tensione di 2.0 Volt. Tale ciclo è stato ripetuto per mille volte.

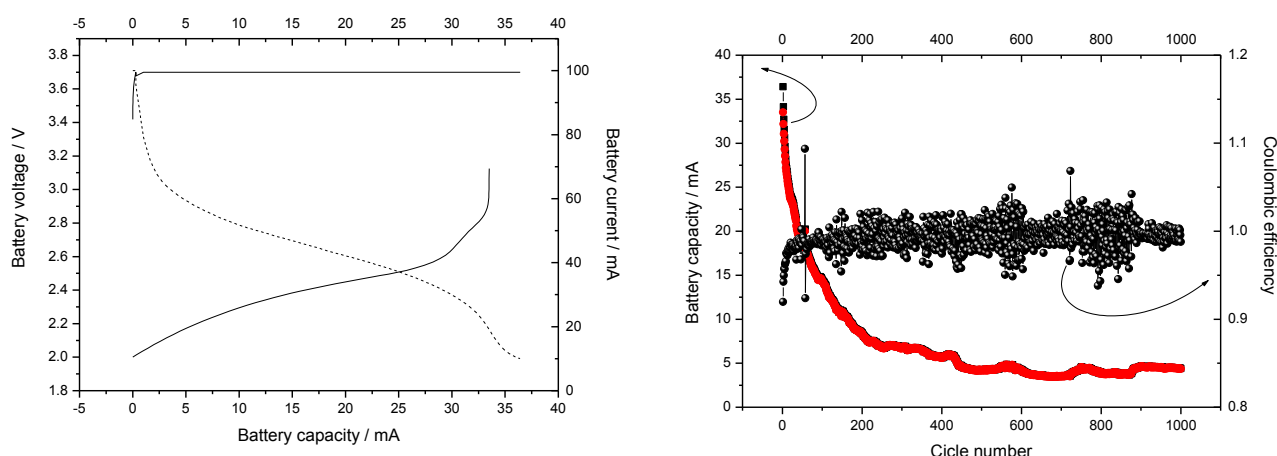


Figura 30. A sinistra: profili di tensione (linea continua) durante un ciclo di carica e scarica per la batteria A4 ed andamento della corrente (linea tratteggiata) durante la carica. A destra: capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La batteria è stata fatta caricare a C rate fino a 3.7 Volt. Questa tensione è stata applicata fin quando la corrente è scesa sotto il valore di C/10. La batteria è stata scaricata a C rate fino a 2.0 Volt. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

La figura 30 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. La batteria raggiunge quasi immediatamente la tensione di fine carica e gran parte della carica è effettuata a corrente variabile. Durante la scarica si assiste ad un brusco calo della tensione che si porta poi a circa 2.5

Volt (valore medio di scarica). Nonostante l'efficienza Coulombica sia praticamente unitaria, la batteria perde continuamente di capacità durante la ciclazione. La capacità risulta praticamente dimezzata dopo 100 cicli e prossima al 5% di quella iniziale a fine ciclazione.

Tabella 21. Peso degli elettrodi (escluso i portacorrente) e del materiale attivo presente sugli elettrodi. Nella tabella sono poi riportati i valori della capacità totale, il rapporto di capacità e la capacità reversibile per tre celle litio ione preparata con la grafite HC-G25.

Elettrodo	Peso (g)	Peso m.a. (g)	Capacità* (mAh)	Rapporto	Cap. rev.* (mAh)	Nome file: Batteria A5
A	0.38	0.2736	41.04	1.023492		
1	0.163	0.13366	40.098	0.977047	37.4248	
B	0.38	0.2736	41.04	1.02981		
2	0.162	0.13284	39.852	0.971053	37.1952	
C	0.37	0.2664	39.96	1.00271		
3	0.162	0.13284	39.852	0.997297	37.1952	
D	0.37	0.2664	39.96	1.00271		
4	0.162	0.13284	39.852	0.997297	37.1952	
Totale Cat.	1.5	1.08	162	1.014694		
Totale An.	0.649	0.53218	159.654	0.985519	149.0104	4178-54-5807.023

Un'altra batteria è assemblata con quattro elettrodi e quattro separatori. Il separatore è bagnato con la soluzione contenente il polimero legante e ad esso si fanno aderire gli elettrodi. Nella tabella 21 sono riportati i pesi degli elettrodi costituenti la batteria.

Le celle e la batteria finale hanno tutte un rapporto bilanciato tra catodo ed anodo. La capacità teorica della batteria è di circa 149 mAh.

La batteria è posta sotto pressione e lasciata asciugare a 120°C per una notte e sotto vuoto per ulteriori 24 ore. Dopo tale periodo il peso della batteria è stato determinato. La batteria è immersa in una soluzione contenente l'elettrolita (LP 30). Si pone sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita. Dopo tale operazione la batteria è asciugata e pesata di nuovo per valutare la quantità di elettrolita penetrato nella stessa. Nella tabella 22 sono riportati i pesi dei vari componenti della batteria. Nella figura 31 a sinistra è riportata la ripartizione percentuale dei pesi dei vari componenti della batteria. L'elettrolita è il componente che è presente in percentuale maggiore (circa il 52.6%). Le celle sono collegate in parallelo tra loro e la batteria risultante è sigillata sotto vuoto. Sulla batteria si esegue una misura di impedenza. Il risultato della caratterizzazione è riportato in figura 31 a destra.

Tabella 22. Peso dei vari componenti della batteria A5.

Batteria	Peso. Catodo 75 cm ² (g)	Peso Al 76 cm ² (g)	Peso. Anodo 75 cm ² (g)	Peso Cu 76 cm ² (g)	Peso Sep. 90.75 cm ² (g)	Peso Tot. Calc. (g)	Peso Tot. Mis. (g)	Peso elett. (g)	Peso Tot. (g)
A5	1.41	0.4	0.614	1.114	0.577	4.115	4.226	4.565	8.68

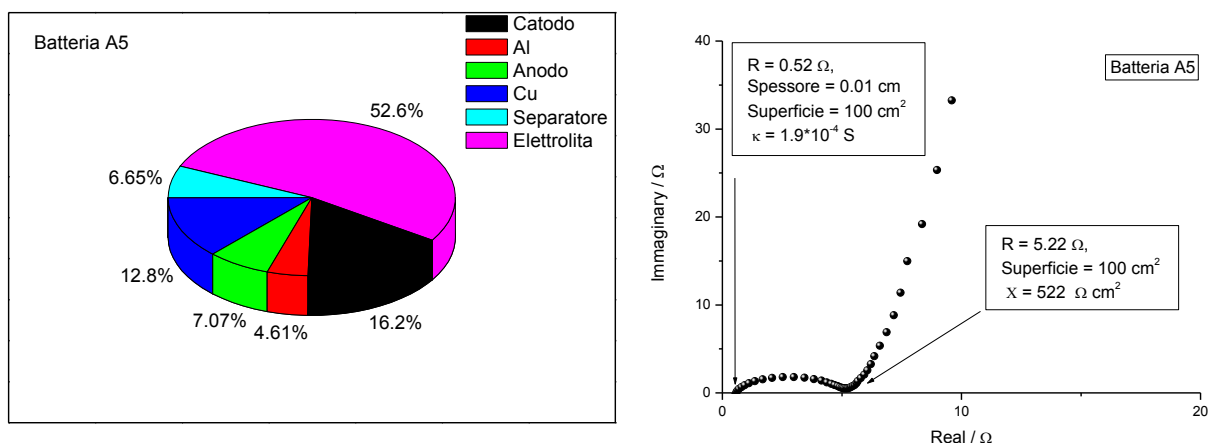


Figura 31. A sinistra: ripartizione percentuale dei vari componenti della batteria A5. A destra: misura di spettroscopia di impedenza eseguita sulla batteria appena assemblata.

Dalla spettroscopia di impedenza si evince che la resistenza dell'elettrolita è leggermente più alta della batteria precedente (0.52 ohm rispetto a 0.46 ohm) e, corrispondentemente, la conducibilità specifica è più bassa ($1.9 \cdot 10^{-4} \, S$). La resistenza al trasferimento di carica è di circa 5.22 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica di 522 ohm cm².

La batteria è stata quindi collegata al ciclatore e fatta ciclare con il programma descritto in Tabella 10. La figura 32 a sinistra riporta i profili di tensione per i primi dieci cicli di carica e scarica della batteria, mentre sulla destra si riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La batteria si è comportata in maniera simile a quanto osservato nella batteria precedente. Durante il primo ciclo, la batteria è riuscita a caricare circa 95 mAh. Di questi ne sono stati rilasciati appena 72 mAh. L'efficienza Coulombica è stata di poco superiore a 0.76. Durante il seguente ciclo, la batteria è riuscita a caricare reversibilmente circa 72 mAh. Nei cicli successivi si nota una progressiva diminuzione della capacità della batteria che però tende a diminuire più lentamente rispetto alla batteria precedente. L'efficienza Coulombica si stabilizza subito a 0.987 nel secondo ciclo e tende a rimanere costante nei cicli successivi. La ciclazione è stata interrotta dopo che erano stati effettuati 15 cicli di carica e scarica

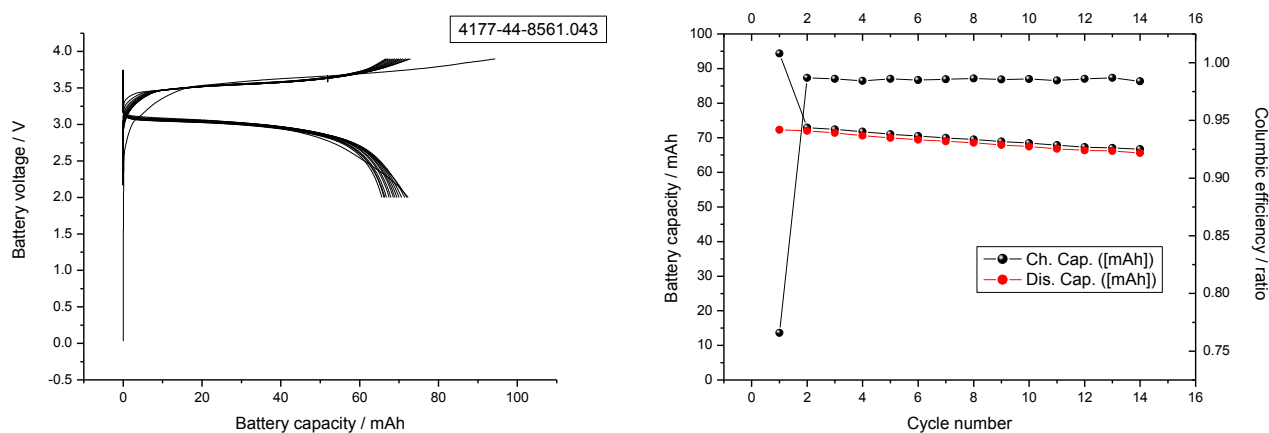


Figura 32. Profilo di tensione in funzione della capacità per i primi dieci cicli di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria A5. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.7 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

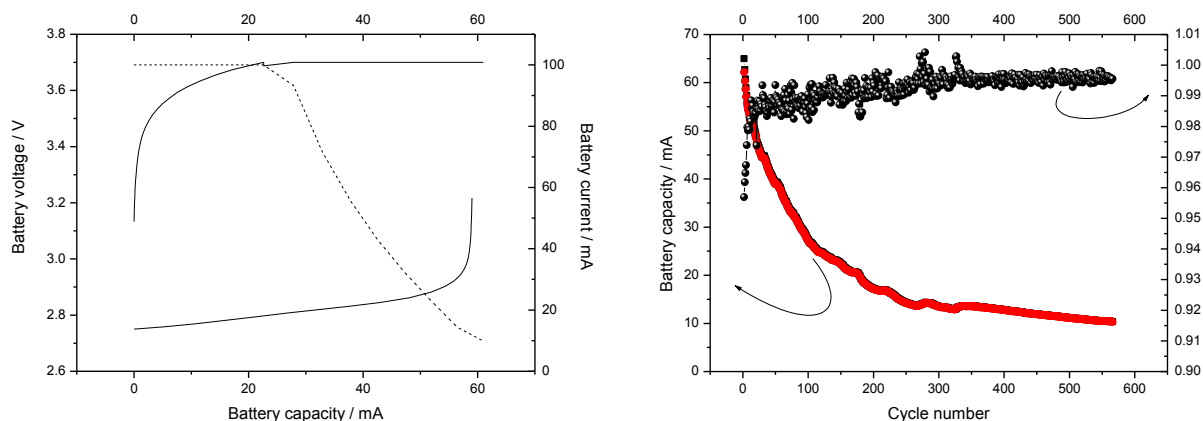


Figura 33. A sinistra: profili di tensione (linea continua) durante un ciclo in carica e scarica ed andamento della corrente (linea tratteggiata) in carica per la batteria A5. A destra: capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La batteria è stata caricata a C rate fino a 3.7 Volt. Questa tensione è stata applicata fin quando la corrente è scesa sotto il valore di C/10. La batteria è stata scaricata a C rate fino a 2.0 Volt Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

Quindi la batteria è stata fatta ripartire con il seguente programma descritto in tabella 15. 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 scarica è stata interrotta quando la batteria ha raggiunto la tensione di 2.0 Volt. Tale ciclo è stato ripetuto per 580 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 quella a destra la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La batteria raggiunge la tensione di fine carica dopo aver accumulato circa 20 mAh (1/3 della capacità accumulata a fine carica). Durante la scarica si assiste ad un calo della tensione che si porta a circa 2.8 Volt (valore medio di scarica). L'efficienza Coulombica aumenta e si porta da 0.98 fino a 1.0. La batteria presenta un fade nella di capacità durante la ciclazione. La capacità risulta più che dimezzata dopo 100 cicli e prossima al 14 % di quella iniziale dopo 500 cicli.

Un' ulteriore batteria è assemblata con quattro elettrodi e quattro separatori. Il separatore è bagnato con la soluzione contenete il polimero legante ed ad esso si fanno aderire gli elettrodi. Nella tabella 23 sono riportati i pesi degli elettrodi costituenti la batteria.

Tabella 23. Peso degli elettrodi (escluso i portacorrente) e del materiale attivo presente sugli elettrodi. Nella tabella sono poi riportati i valori della capacità totale, il rapporto di capacità e la capacità reversibile per tre celle litio ione preparate con la grafite HC-G25.

Elettrodo	Peso (g)	Peso m.a. (g)	Capacità* (mAh)	Rapporto	Cap. rev.* (mAh)	Nome file: Batteria A6
A	0.4	0.288	43.2	1.039111		
1	0.169	0.13858	41.574	0.962361	38.8024	
B	0.4	0.288	43.2	1.045296		
2	0.168	0.13776	41.328	0.956667	38.5728	
C	0.38	0.2736	41.04	1.011086		
3	0.165	0.1353	40.59	0.989035	37.884	
D	0.38	0.2736	41.04	1.017252		
4	0.164	0.13448	40.344	0.983041	37.6544	
Totale Cat.	1.56	1.1232	168.48	1.028345		
Totale An.	0.666	0.54612	163.836	0.972436	152.9136	4178-54-5755.020

Le celle e la batteria finale hanno tutte un rapporto ben bilanciato nei confronti dell'anodo. La capacità teorica della batteria è di circa 153 mAh. La batteria è posta sotto pressione e lasciata asciugare a 120°C per una notte e sotto vuoto per ulteriori 24 ore. Dopo tale periodo il peso della batteria è stato determinato. La batteria è immersa in una soluzione contenente l'elettrolita (LP 30). Si pone sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita. Dopo tale operazione la batteria è asciugata e pesata di nuovo per valutare la quantità di elettrolita penetrato nella stessa. Nella tabella 24 sono riportati i pesi dei vari componenti della batteria. Nella figura 34 a sinistra è riportata la ripartizione percentuale dei pesi dei vari componenti della batteria. L'elettrolita è il componente che è presente in percentuale maggiore (circa il 47.8%). Le celle sono collegate in parallelo tra loro e la batteria risultante è sigillata sotto vuoto. Sulla batteria si esegue una misura di impedenza. Il risultato della caratterizzazione è riportato in figura 34 a destra.

Tabella17. Peso dei vari componenti della batteria A3.

Batteria	Peso. Catodo 75 cm ² (g)	Peso Al 76 cm ² (g)	Peso. Anodo 75 cm ² (g)	Peso Cu 76 cm ² (g)	Peso Sep. 90.75 cm ² (g)	Peso Tot. Calc. (g)	Peso Tot. Mis. (g)	Peso elett. (g)	Peso Tot. (g)
A6	1.56	0.4	0.66	1.114	0.577	4.311	4.394	4.265	8.576

Dalla spettroscopia di impedenza si evince che la resistenza dell'elettrolita è di 0.46 ohm e la conducibilità specifica di 2.2×10^{-4} S. La resistenza al trasferimento di carica è di circa 5.15 ohm, cui corrisponde una resistenza specifica di 515 ohm cm².

La batteria è stata quindi collegata al ciclatore e fatta ciclare con il programma descritto in Tabella10.

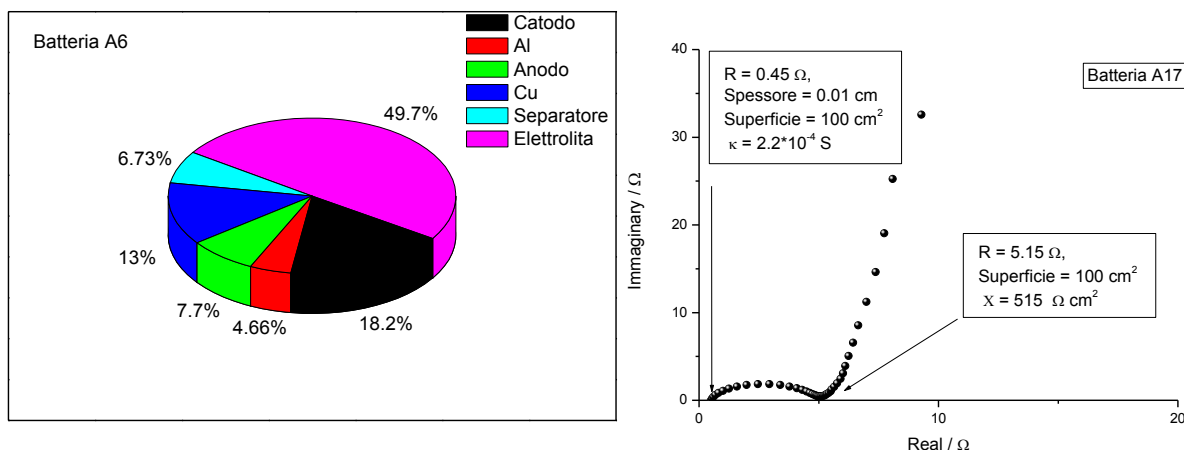


Figura 34. A sinistra: ripartizione percentuale dei vari componenti della batteria A6. A destra: misura di spettroscopia di impedenza eseguita sulla batteria appena assemblata.

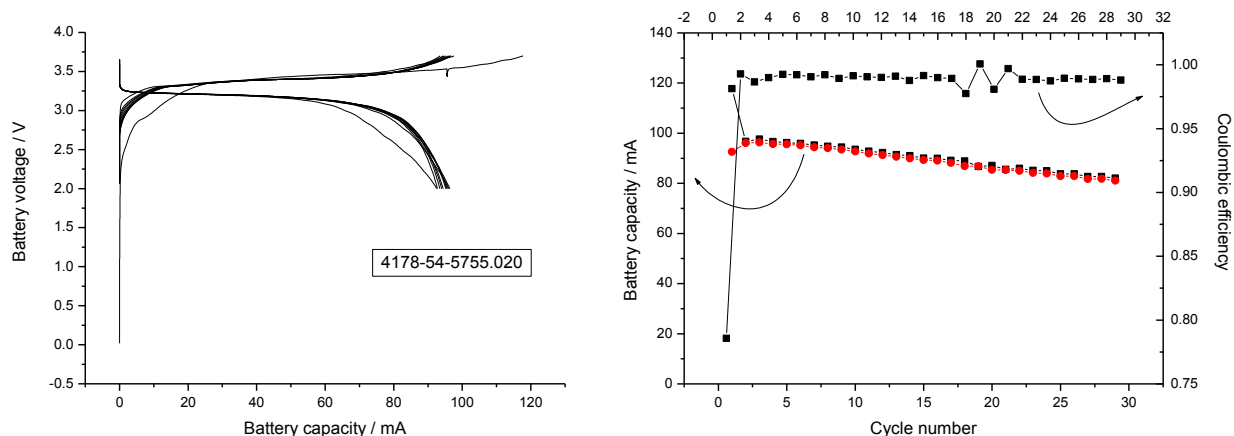


Figura 35. Profilo di tensione in funzione della capacità per i primi dieci cicli di carica e scarica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per la batteria A5. La batteria è stata fatta ciclare in scarica ed in carica a C/10 rate tra 3.7 e 2.0 V. Nella figura di destra è riportato anche il rapporto tra la capacità in carica e quella in scarica (pallini neri).

La figura 35 a sinistra riporta i profili di tensione per i primi dieci cicli di carica e scarica della batteria, mentre sulla destra si riporta la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. Durante il primo ciclo, la batteria è riuscita a caricare circa 120 mAh. Di questi ne sono stati rilasciati poco più di 90 mAh. L'efficienza Coulombica è stata di 0.78. Durante il seguente ciclo, la batteria è riuscita a caricare reversibilmente circa 97 mAh. Nei cicli successivi si nota una lenta e progressiva diminuzione della capacità della batteria. L'efficienza Coulombica si stabilizza subito a 0.99 nel secondo ciclo e tende a rimanere costante nei cicli successivi. La ciclazione è stata interrotta dopo che erano stati effettuati 30 cicli di carica e scarica. Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulle prestazioni della batteria, la stessa è stata fatta scaricare a differenti rate di scarica pari a C/10, C/5, C/2 e C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.7 Volt. I profili di tensione registrati alle diverse correnti di scarica sono riportati in figura 36 a sinistra, mentre il plot a destra riporta in doppio logaritmico, l'energia della batteria in funzione della potenza (plot di Ragone).

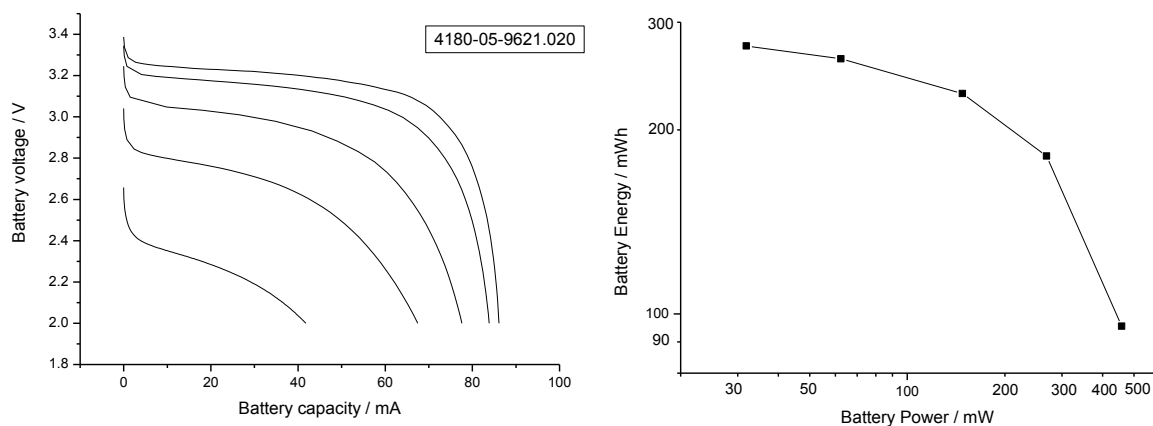


Figura 36. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e energia erogata in funzione della potenza di scarica (a destra) per la batteria litio-ione A6. La cella è stata scaricata fino a 2.0V a C/10, C/5, C/2, C e 2C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.7 Volt.

La batteria al più basso rate di scarica (C/10) ha erogato una capacità pari a 86 mAh. La capacità è diminuita all'aumentare del rate di scarica ma si è mantenuta su valori relativamente alti per scariche fino a C rate. A 2C rate la capacità diminuisce in maniera sostenuta portandosi a 41.7 mAh. Anche i valori di tensione media di scarica diminuiscono in maniera sensibile passando da 3.19 Volt (C/10) a 3.12 Volt (C/5) a 2.96 V (C/2) a 2.69 V (C) fino a 2.29 Volt (a 2C rate). Il plot di Ragone (figura 36 a destra) mostra che la l'energia della batteria è leggermente inferiore a 300 mWh quando scaricata 30 mW, si abbassa a 180 mWh quando scaricata 250 mW e si dimezza a 90 mWh quando scaricata 500 mW. In termini di energia specifica la batteria è capace di erogare circa 35 Wh kg⁻¹ quando scaricata a C/10 rate, 23 Wh kg⁻¹ quando scaricata a C rate e circa 10.5 Wh kg⁻¹ a 2C rate.

3 Conclusioni

In questo rapporto sono stati dimensionati due sistemi di batterie, rispettivamente ad alta capacità ed ad alta velocità di scarica, entrambe basate sulla configurazione Cu-Anodo/Separatore/Catodo-Al. Partendo dalla condizione di avere una caduta ohmica massima di 100 mV per densità di corrente pari a C rate, è stata calcolata la massima densità di corrente di scarica che è risultata pari a 2.25×10^{-3} A cm⁻² per le batterie ad alta capacità e pari a 1.50×10^{-3} A cm⁻² per le batterie ad alto rate di scarica. Considerando la capacità irreversibile della grafite, sono stati dimensionati gli elettrodi catodici ed anodici e sono stati calcolati il peso e lo spessore degli elettrodi per entrambe le tipologie di batterie. E' stato calcolato il peso dei componenti elettrochimicamente inattivi quali il separatore ed i collettori di corrente. Infine sommando i pesi e gli spessori individuali dei componenti del sistema è stato calcolato il peso e lo spessore della batteria. A questo punto è stato possibile valutare sia la densità energetica gravimetrica che quella volumetrica che sono risultate pari a 75 Wh kg⁻¹ e 150 Wh l⁻¹ per le batterie ad alta energia e 64 Wh kg⁻¹ e 130 Wh l⁻¹ per le batterie ad alto rate di scarica. Inoltre è stato possibile valutare la dimensione totale degli elettrodi necessaria per la realizzazione di batterie da 100 mAh che è risultata pari a 70 cm² per le batterie ad alta energia e 83 cm² per le batterie ad alto rate di scarica. Si è passati quindi a valutare una possibile configurazione degli elettrodi e della batteria. Si è immaginato di stendere gli elettrodi su una superficie quadrata di alluminio di 14 cm di lato, coprendo una superficie quadrata di 10 cm di lato, in modo da avere tutti i bordi scoperti di circa 2 cm e da questo ricavare quattro elettrodi da 5x5 cm dotati di un tab per la connessione elettrica e di assemblarli tra loro utilizzando un foglio di separatore di forma quadrata di 5.5 cm di lato. Per le celle ad alta capacità si è ipotizzato di usare tre elettrodi mentre per quelle ad alto rate di scarica quattro elettrodi, per un totale di 75 e 100 cm². Quindi si è passati alla realizzazione dell'elettrodo catodico stendendo sul foglio di alluminio circa 1.9-2.0 grammi di miscela catodica. La morfologia e lo spessore sono state valutate mediante microscopia elettronica. L'elettrodo si presenta molto uniforme sia da un punto di vista macroscopico che microscopico con uno spessore compreso tra 150 e 180 micron. Analogamente è stato preparato l'elettrodo anodico stendendo sul foglio di rame circa 0.7-0.8 grammi di miscela anodica. L'elettrodo si presenta molto uniforme da un punto di vista macroscopico mentre a livello microscopico questo risulta molto rugoso con uno spessore compreso tra 50 e 100 micron. Dai fogli sono stati ritagliati gli elettrodi. Gli elettrodi sono stati pesati e la loro capacità è stata valutata. Per il calcolo della capacità sono state usate una capacità specifica pari a 160 mAh g⁻¹ per il LiFePO₄, e di 360 mAh g⁻¹ per la grafite (capacità irreversibile + capacità reversibile) e 300 mAh g⁻¹ per la capacità reversibile della grafite. Per la realizzazione delle batterie è stata preparata una soluzione di colla stirenica in acqua. Si ritagliano i separatori in fibra di vetro e le celle si assemblano ponendo tra gli elettrodi un unico foglio separatore. Il separatore è bagnato con la soluzione contenente il polimero legante e fatto aderire agli elettrodi. Le celle sono sovrapposte tra di loro e poste sotto pressione stringendole tra due piastre di alluminio. La batteria è lasciata asciugare prima a temperatura ambiente per una notte e poi a 120°C sotto vuoto per un ugual periodo di tempo. La batteria è posta in una vaschetta riempita con l'elettrolita e il tutto è posto sotto vuoto moderato (200 mBar) per alcuni minuti per facilitare l'ingresso dell'elettrolita. Dopo tale operazione la batteria è asciugata e pesata per valutare la quantità di elettrolita penetrato nella stessa. Dalla risultanza dei pesi percentuale si evince che l'elettrolita è il componente presente in percentuale maggiore (oltre il 50% del peso totale). In celle future occorrerà effettuare uno studio per valutare la possibilità di ridurre la

quantità di elettrolita e trovare la quantità minima capace di assicurare il trasporto degli ioni litio senza incidere in maniera così determinante sul peso della batteria. Le celle così ottenute sono collegate in parallelo tra loro e la batteria risultante è sigillata sotto vuoto. Prima delle prove elettrochimiche sulle batterie è stata eseguita una misura di impedenza per valutare la resistenza dell'elettrolita e quella al trasferimento di carica. Dalla spettroscopia di impedenza si evince che, in tutte le batterie, la resistenza dell'elettrolita è inferiore all'ohm, da cui risulta una conducibilità specifica dell'ordine di 1.0×10^{-4} S. La resistenza al trasferimento di carica è di circa una decina di ohm, cui corrisponde una resistenza specifica di un migliaio di ohm cm^2 . Le batterie sono quindi collegate al ciclatore e fatte ciclare mediante cicli galvanostatici. Le batterie ad alta capacità si sono comportate in maniera analoga tra loro. Durante il primo ciclo, le batterie sono riuscite a caricare circa un centinaio di mAh. Di questi ne sono stati rilasciati circa l'80%. Durante il seguente ciclo, le batterie sono riuscite a caricare reversibilmente circa 75 mAh. Nei cicli successivi si nota una lenta ma progressiva diminuzione della capacità della batteria. L'efficienza Coulombica si stabilizza a valori molto alti (0.97-0.98) già a partire dal secondo ciclo e tende a rimanere costante nei cicli successivi. Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulle prestazioni della batteria, una delle batterie è stata fatta scaricare a differenti rate di scarica pari a C/10, C/5, C/2 e C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.7 Volt. La batteria al più basso rate di scarica (C/10) ha erogato una capacità pari a 55 mAh. La capacità è diminuita all'aumentare del rate di scarica ma si è mantenuta su valori relativamente alti per scariche fino a C/2. A C rate la capacità diminuisce in maniera sostanziale. Anche i valori di tensione media di scarica diminuiscono in maniera sensibile passando da 3.05 Volt (C/10) a 2.80 Volt (C/5) a 2.43 V (C/2) fino a 2.17 Volt (a C rate). Il plot di Ragone mostra che l'energia della batteria è di 200 mWh quando scaricata 30 mW e si abbassa a soli 10 mWh quando scaricata 250 mW. Nelle batterie ad alto rate si è notato un valore più basso della resistenza al trasferimento di carica, cui corrisponde una resistenza specifica di pochi centinaia di ohm cm^2 . Durante il primo ciclo, una delle batterie è riuscita a caricare circa 100 mAh. Di questi ne sono stati rilasciati 78 mAh. L'efficienza Coulombica è stata di poco superiore a 0.78. Durante il seguente ciclo, la batteria è riuscita a caricare reversibilmente circa 80 mAh. Nei cicli successivi si nota una progressiva diminuzione della capacità della batteria. L'efficienza Coulombica si stabilizza a valori superiori a 0.98 nel secondo ciclo e tende a rimanere costante nei cicli successivi. Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulle prestazioni della batteria, la stessa è stata fatta scaricare a differenti rate di scarica pari a C/10, C/5, C/2 e C rate. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C/10 rate fino a 3.7 Volt. La batteria al più basso rate di scarica (C/10) ha erogato una capacità pari a 86 mAh. La capacità è diminuita all'aumentare del rate di scarica ma si è mantenuta su valori relativamente alti per scariche fino a C rate. A 2C rate la capacità diminuisce in maniera sostenuta portandosi a 41.7 mAh. Anche i valori di tensione media di scarica diminuiscono in maniera sensibile passando da 3.19 Volt (C/10) a 3.12 Volt (C/5) a 2.96 V (C/2) a 2.69 V (C) fino a 2.29 Volt (a 2C rate). Il plot di Ragone mostra che l'energia della batteria è leggermente inferiore a 300 mWh quando scaricata 30 mW e si abbassa a 200 mWh quando scaricata a 250 mW (praticamente 20 volte più potente della batteria precedentemente testata). La batteria riesce a scaricare ancora 90 mWh quando scaricata a 500 mW. In termini di energia specifica le batterie ad alta capacità e quelle ad alto rate hanno mostrato di possedere una energia simile a bassi regimi di scarica (circa 32 Wh kg^{-1} la prima e 35 Wh kg^{-1} la seconda quando scaricate a C/10 rate). Ad alta velocità di scarica, la batteria ad alto rate ha avuto una netta perdita di prestazioni già a C rate (1.5 Wh kg^{-1} , pari al 5% dell'energia scaricata a C/10) mentre quella disegnata per operare ad alte velocità di scarica ha mantenuto un discreto valore di energia specifica sia a C rate (23 Wh kg^{-1} , pari al 66% dell'energia scaricata a C/10) che a 2C rate (10.5 Wh kg^{-1} , pari al 30% dell'energia scaricata a C/10).

4 Riferimenti bibliografici

1. G.B. Appetecchi, M. Carewska, F. Alessandrini, P.P. Prosini, S. Passerini, Characterization of PEO-based composite cathodes - I. Morphological, thermal, mechanical, and electrical properties, J. Electrochem. Soc., 147 (2000), pp. 451-459.