



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica di materiali anodici e catodici prima della realizzazione di celle complete

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA DI MATERIALI ANODICI E CATODICI PRIMA DELLA REALIZZAZIONE DI CELLE COMPLETE

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

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 REALIZZAZIONE DEGLI ELETTRODI PER BATTERIE AD ALTA ENERGIA	10
2.1 REALIZZAZIONE DELL'ELETTRODO CATODICO	10
2.2 REALIZZAZIONE DELL'ELETTRODO ANODICO.....	11
3 CARATTERIZZAZIONE DEGLI ELETTRODI.....	11
3.1 CARATTERISTICHE DEI COSTITUENTI DELLA BATTERIA	11
3.2 MISURA DELLA POROSITÀ DEGLI ELETTRODI	12
4 REALIZZAZIONE DEGLI ELETTRODI PER BATTERIE AD ALTA ENERGIA	14
4.1 REALIZZAZIONE DELL'ELETTRODO CATODICO	14
4.2 REALIZZAZIONE DELL'ELETTRODO ANODICO.....	14
4.3 MISURA DELLA POROSITÀ DEGLI ELETTRODI	15
5 CONCLUSIONI.....	16
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16

Sommario

All'interno delle attività programmatiche per la Ricerca sul Sistema Elettrico, l'obiettivo a2 si propone come risultato quello di realizzare celle complete di taglia fino a 1 Ah di due tipologie diverse, ad alta energia ed ad alta potenza, e la loro completa caratterizzazione elettrochimica ed elettrica. Nel rapporto tecnico "Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica di materiali anodici e catodici, Report RdS/PAR2013/183" erano stati testati diversi materiali particolarmente adatti per le applicazioni nelle reti elettriche. I materiali erano stati scelti per rispondere ad esigenze di alte prestazioni (potenza ed energia), basso costo e basso impatto ambientale: i materiali selezionati erano il litio ferro fosfato come materiale catodico (per celle di alta energia e di alta potenza) e due tipi di grafite del tipo *MCMB* (mesocarbon microbeads) come materiale anodico: la prima del tipo "High Capacity G25" (HC-G25) per applicazioni ad alta capacità e la seconda "High Rate Discharge G-12" (HRD-G12), per applicazioni di potenza. Questo anno, i materiali scelti e provati negli anni precedenti sono stati utilizzati per preparare degli elettrodi in scala significativa di due tipologie diverse, ad alta energia ed alta potenza. In questo rapporto si descrive la preparazione degli elettrodi e la loro caratterizzati da un punto di vista morfologico.

1 Introduzione

In questi ultimi anni le batterie agli ioni di litio hanno subito un notevole sviluppo per quanto riguarda la densità di energia, densità di potenza, durata, sicurezza e costi. Mentre le prime applicazioni erano focalizzate principalmente sull'elettronica di consumo, nella seconda metà dello scorso decennio i problemi legati all'elettro-mobilità e allo stoccaggio dell'energia per usi stazionari hanno spostato il loro ambito di applicazione. Per questo tipo di applicazioni è di fondamentale importanza mantenere costi di produzione molto bassi e l'interesse dell'industria si sta concentrando fortemente su obiettivi di riduzione di costo. La riduzione dei costi può essere attuata sia riducendo i costi di produzione o quelli delle materie prime, ma senza incidere sulla sicurezza o sulla vita ciclica delle batterie.

In applicazioni quali l'accumulo dell'energia per usi stazionari, i principali disegni di cella adottati sono di tre tipi: (i) le batterie ad elementi cilindrici, (ii) le celle a forma prismatica con contenitori in metallo o plastica e (iii) le pouch cell, cioè batterie inserite in contenitori poli-accoppiati plastica metallo. I materiali poli-accoppiati sono ampiamente utilizzati per il packaging in campo industriale, si pensi ad esempio agli involucri per la realizzazione dei blister medicinali o per le buste del caffè. Si tratta di materiali sottili e leggeri, di spessore tipicamente dai 7 ai 13 μm . Con questi materiali si realizzano dei sacchetti entro i quali i componenti della batteria possono trovare comodamente posto, con notevole riduzione dei pesi dell'intero sistema. Per produrre questo tipo di batterie, i singoli elettrodi devono subire un processo di pinzatura, che consiste nel prelevare automaticamente gli elettrodi che sono poi posti alternativamente, con elevata precisione, in cima alla batteria in formazione. Prima di questo processo i singoli elettrodi devono essere tagliati da un rotolo di dimensioni maggiori, per esempio mediante taglio laser o punzonatura, e ripuliti dal materiale in eccesso. Rispetto ad altre fasi di produzione della batteria come la saldatura, l'imballaggio nel sacchetto, la formazione delle strisce di contatto, la sigillatura o il riempimento con la soluzione elettrolitica, il processo di pinzatura richiede una notevole quantità di tempo.

Nel rapporto tecnico " Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica di materiali anodici e catodici, Report RdS/PAR2013/183" è descritta la preparazione e la caratterizzazione elettrochimica di elettrodi planari da utilizzare in pouch cell con un rivestimento di poli-accoppiato polipropilene-allumino-poliestere. Questi elettrodi sono autoportanti in quanto il legante lega gli elettrodi al separatore e pertanto il sistema non necessita di forze esterne per mantenere il contatto tra i vari componenti della batteria. Come legante è stato utilizzato il copolimero stirolo metil metacrilato – SMMA (Henkel Loctite Adesivi S.r.l., Milano) per l'anodo, e l'omopolimero acetato di polivinile – PVAc (UHU Bostik S.p.A., Milano) per il catodo (figura 1).

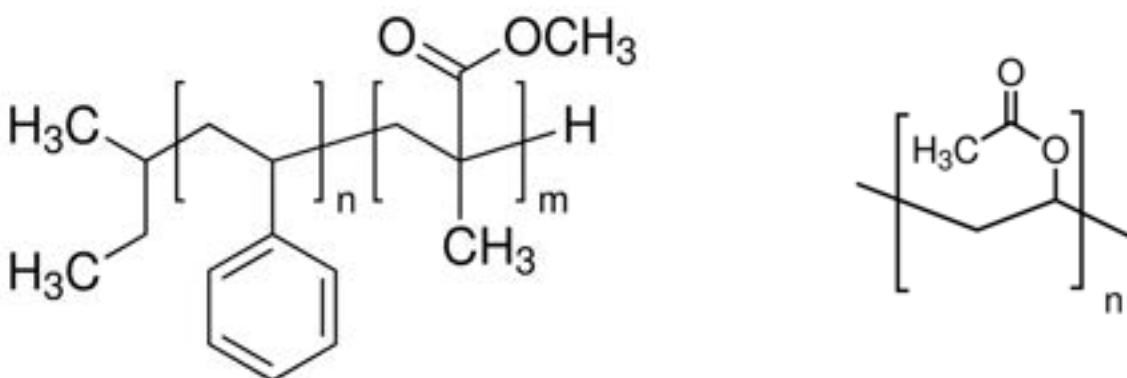


Figura 1. A sinistra formula di struttura del copolimero stirolo metil metacrilato (SMMA). A destra formula di struttura dell'omopolimero polivinilacetato (PVAc)

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. Tali materiali erano stati scelti per rispondere ad esigenze di alte prestazioni

(potenza ed energia), basso costo e basso impatto ambientale. La resina SMMA è un materiale trasparente, duro, rigido e resistente. La sua stabilità lo rende una soluzione ideale per le applicazioni durature. La resina SMMA può essere utilizzata sia per l'anodo che per il catodo e praticamente per tutti i tipi di sistemi elettrochimici comunemente utilizzati nelle batterie Li-ione. 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 ($T_g = 110^\circ$).

Il PVAc 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 (zero) 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°C). Queste resine sono state usate in concentrazione pari al 12-15% in peso dell'elettrodo. Di solito le concentrazioni di leganti riportati in letteratura sono più basse ma, come è stato sottolineato da Marks et al. [1], gli elettrodi commerciali sono ottimizzati per contenere un'alta concentrazione di materiale attivo e un basso contenuto di legante riesce a massimizzare le densità energetiche. nel lavoro di Marks, gli autori hanno valutato che in letteratura sono riportate concentrazioni di legante che possono variare dal 4 al 12% in peso, con una variabilità pari ad un fattore che va da due a sei e generalmente più del 2% in peso delle massima quantità di legante menzionate in uno degli elettrodi commerciali (basato sulla tabella 1 in Ref. 1). Bassi contenuti legante determinano una diminuzione dell'adesione e della stabilità meccanica dell'elettrodo durante il processo di avvolgimento e taglio e durante il montaggio della cella. Una scarsa stabilità meccanica potrebbe causare la perdita di singole particelle o agglomerati di particelle durante il processo di taglio dell'elettrodo che a sua volta potrebbe portare a differenti problemi nel caso in cui i frammenti che si originano non siano adeguatamente rimossi e rimangano intrappolati tra anodo e catodo. In questa situazione i frammenti possono penetrare il separatore, determinando problemi di funzionamento nella batteria o portare addirittura a cortocircuiti [2].

Nel rapporto tecnico "Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica di materiali anodici e catodici, Report RdS/PAR2013/183" si è descritta la preparazione degli elettrodi in questo modo: il materiale attivo (LiFePO_4 o grafite) è addizionato al carbone (tipo Super P). I due materiali sono amalgamati in mortaio per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte discioglie il polimero vinilico o quello acrilico in 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. Dopo ogni aggiunta si lascia evaporare l'acqua trattando il foglio in aria a 120°C prima di passare ad una successiva stesa.

Questo metodo di deposizione ha diversi svantaggi: innanzitutto è energeticamente dispendioso in quanto occorre far asciugare una quantità elevata di acqua, circa 10 volte il peso del materiale catodico. E' un processo lungo in quanto occorre ripetere la stesa dalle 10 alle 12 volte per avere un elettrodo di dimensioni ragionevoli. Inoltre non produce un materiale uniforme in spessore in quanto i bordi dell'elettrodo sono spesso più sottili delle porzioni centrali. Infine la finitura superficiale dell'elettrodo non è piatta ma presenta asperità e rugosità accentuate.

In questo rapporto, al fine di ottenere un elettrodo uniforme in spessore, con una buona finitura e in tempi rapidi è stata sperimentata una nuova tecnologia di deposizione che prevede di ridurre notevolmente la quantità di acqua. Tale metodo è meno energivoro del precedente in quanto la quantità di acqua da evaporare è ridotta a circa due volte il peso del materiale elettrodico. Inoltre è possibile realizzare elettrodi spessi che con il metodo precedente richiedevano tempi lunghi e risultavano fortemente penalizzati per quanto riguardava l'uniformità nelle dimensioni. Gli elettrodi per celle agli ioni di litio caratterizzati da spessori molto elevati, presentano un favorevole rapporto tra peso del materiale attivo e peso del collettore di corrente, aumentando la densità di immagazzinamento gravimetrica ed inoltre la loro preparazione determina una riduzione dei costi di produzione a causa del minor numero di tagli e di processi per unità di capacità accumulata cui gli elettrodi devono essere sottoposti. Il concetto di elettrodi spessi è stato riportato da altri autori in precedenza [3-5] dove tali elettrodi sono stati fabbricati su substrati diversi (schiume ad esempio metallo, tessuti e lamine) senza ottimizzazione del processo di calandratura e con l'aggiunta di una grande quantità di legante (~ 10 - 12% in peso).

Con l'obiettivo di ridurre il tempo di assemblaggio degli stack e aumentare la velocità di taglio e impilamento nella macchina in questo lavoro abbiamo considerato la preparazione e caratterizzazione di elettrodi con un metodo alternativo che, consentendo di preparare elettrodi notevolmente più spessi di quelli tradizionali, farebbe diminuire il numero di fogli necessari per realizzare una batteria di una determinata capacità diminuendo conseguentemente il tempo di assemblaggio e i costi di produzione.

Inizialmente si è provveduto a preparare l'elettrodo miscelando il materiale attivo (LiFePO_4) al carbone (Super P). I due materiali sono amalgamati al mulino per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si è disciolto il polimero vinilico in una quantità di acqua pari al doppio del peso del materiale catodico. Alla soluzione si aggiunge poco alla volta la miscela di polveri e si amalgama al mulino in modo da disperdere le polveri nella soluzione acquosa. Si ottiene in tal modo una pasta molto densa. La pasta è stesa depositata su un foglio di alluminio e livellata con una calandra, quindi si lascia evaporare l'acqua. A tal proposito sono state effettuate varie prove: il foglio è lasciato asciugare a temperatura ambiente in atmosfera controllata (dry room); il foglio è lasciato asciugare a temperatura ambiente all'aria; trattando il foglio in aria a temperature elevate 80-100°C. Quello che si ottiene è che l'elettrodo tende a creparsi (vedi figura 2). Infatti l'indurimento del legante a causa della perdita di idratazione, a seguito della quale l'elettrodo sviluppa progressivamente le caratteristiche meccaniche desiderate, induce anche delle variazioni volumetriche, causate dal fatto che il volume dell'elettrodo secco è minore della somma dei volumi del materiale attivo e dell'acqua prima della disidratazione. Una delle conseguenze pratiche più indesiderate di tali variazioni volumetriche è la formazione di crepe che possono verificarsi nei prodotti in fase di indurimento. La formazione di crepe è legata al fatto che il materiale elettrodico è molto resistente a compressione, ma piuttosto debole nei confronti di sforzi di trazione. È quindi chiaro che è di estrema importanza essere in grado di controllare le variabili che provocano tali variazioni di volume. Per ovviare alla formazione di crepe è necessario utilizzare particolari composizioni della fase legante che permettano di ottenere delle espansioni in grado di compensare almeno in parte i movimenti di ritiro. Ciò viene solitamente ottenuto utilizzando delle miscele che per disidratazione formano una specie chimica che provoca un'espansione della matrice. L'espansione della matrice deve avvenire solitamente entro alcune decine di minuti dalla miscelazione del prodotto con acqua.



Figura 2. Elettrodo ottenuto per disidratazione lenta di una miscela di materiale attivo carbone, PVAc ed acqua.

I fenomeni di contrazione della matrice dell'elettrodo intervengono successivamente, in tempi più lunghi: il miglior risultato si ottiene quando l'espansione iniziale e il ritiro successivo all'incirca si compensano e il movimento totale è di conseguenza piuttosto piccolo. Un aspetto tuttavia spesso è il fatto che la fase del processo di disidratazione è comunque uno stadio critico nel ciclo di vita del prodotto. La formazione massiva di fase aggregante, infatti, avviene mentre il prodotto sta andando in presa: in questa fase esso quindi subisce delle notevoli variazioni dimensionali e contemporaneamente attraversa una profonda trasformazione delle proprie caratteristiche meccaniche, passando da uno stato fluido a uno stato solido. E' necessario quindi che la composizione chimica dell'elettrodo sia tale che questa fase avvenga in maniera ben controllata: solo in questo modo il prodotto è in grado di garantire un'assoluta sicurezza in fase di deposizione. Il principale problema degli aggreganti è che questi possano influire nelle prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo e possono aumentarne il peso diminuendo la densità di energia del sistema. Un'altra possibilità per evitare la formazione di crepe è quella di compensare gli andamenti dei vari componenti dell'elettrodo in fase plastica: si è detto che la formazione di crepe è legata al fatto che il materiale elettrodico è molto resistente a compressione, ma piuttosto debole nei confronti di sforzi di trazione. Quello che è possibile fare è pertanto esercitare una forza fisica di compressione che compensi gli sforzi di trazione. Durante il consolidamento l'elettrodo presenta una sequenza di stadi qualitativamente simili: una prima fase in cui il prodotto non fa registrare movimenti apprezzabili o mostra un lieve ritiro, che ha luogo interamente in fase plastica; una seconda fase di massiccia espansione che si svolge durante l'indurimento del prodotto e una successiva fase di ritiro dovuta all'asciugamento. Tuttavia l'entità di tali fasi può variare notevolmente a seconda della formula e delle materie attive utilizzate. Teoricamente è necessario mantenere contenuto il valore dell'espansione iniziale; è anche preferibile che questa avvenga immediatamente dopo la miscelazione, quando il prodotto non ha ancora sviluppato le proprie resistenze meccaniche ed è in grado di assorbire più facilmente le sollecitazioni dovute a variazioni volumetriche, consentendo l'ottenimento di prodotti opportunamente ottimizzati in termini di lavorabilità e controllo dei movimenti. Questo è stato ottenuto inserendo l'elettrodo idratato su una base rigida di alluminio e contenuto da una cornice di acciaio per delimitarne i confini. Sull'elettrodo uniformemente calandrato si applica un blocco di teflon. Sul blocco di teflon è sistemata una piastra di alluminio, ancorata alla prima piastra tramite delle viti. Le viti sono serrate con una chiave dinamometrica in modo da esercitare la stessa pressione su tutti i lati (vedi figura 3). Il blocco di teflon esercita in tal modo una pressione dall'alto che permette di compensare gli sforzi di trazione evitando la formazione di crepe.

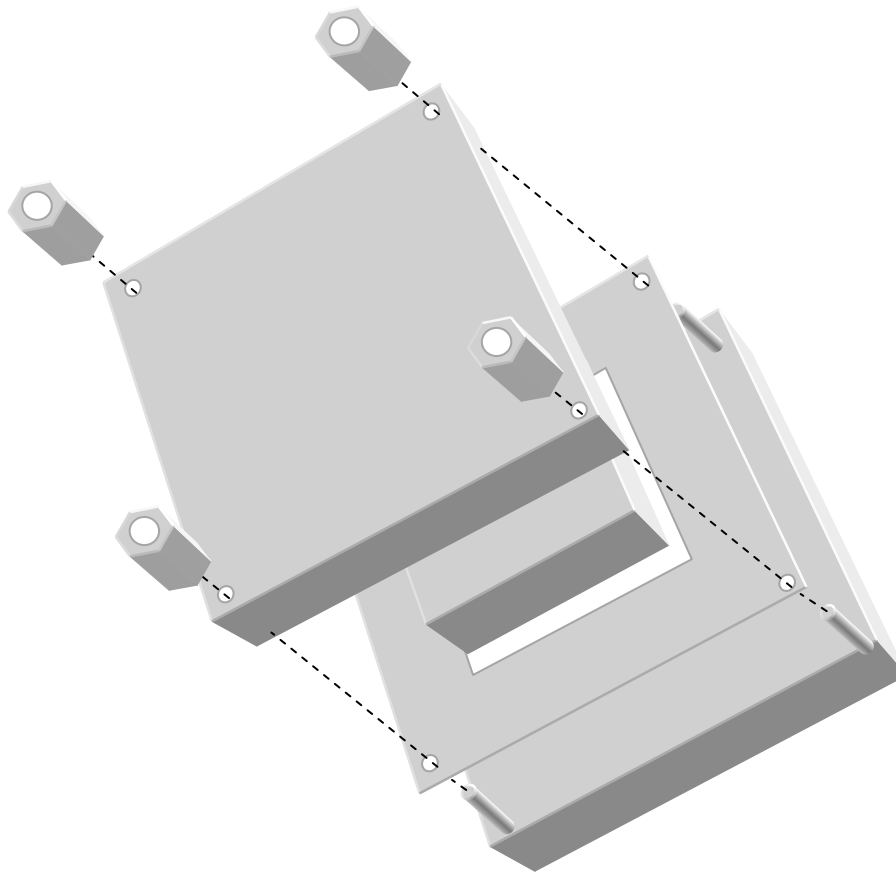


Figura 3. Sistema sperimentato per evitare la formazione di crepe durante la realizzazione degli elettrodi

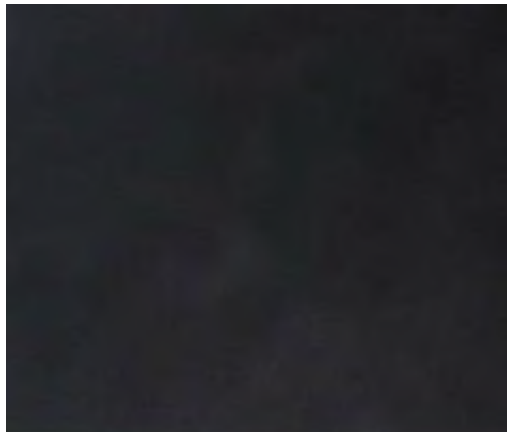


Figura 4. Elettrodo ottenuto per disidratazione veloce ($T = 150^{\circ}\text{C}$) di una miscela di materiale attivo carbone, PVAc ed acqua utilizzando l'attrezzatura mostrata nella figura 3

Oltre a quanto sopra esposto, l'introduzione di questa tecnologia ha permesso di migliorare le proprietà delle finiture in quanto si ottengono superfici finali più lisce, con notevole vantaggio nel caso di applicazioni con separatori lisci di piccolo spessore (evita distacchi e/o formazioni di percorsi). La figura 4 mostra la finitura di un elettrodo preparato utilizzando l'attrezzatura disegnata in figura 3. Si può osservare come l'elettrodo non presenti crepe. La finitura dell'elettrodo inoltre è di elevata qualità. Infatti la compressione consente una maggiore stabilità volumetrica e consente una deposizione sicura, limitando rischi di distacchi e fessurazioni specialmente quando applicati con spessori elevati. Con tale metodo sono stati prodotti elettrodi spessi fino a 2 millimetri.

2 Realizzazione degli elettrodi per batterie ad alta energia

2.1 Realizzazione dell'elettrodo catodico

Una tipica sospensione elettrodica catodica è stata preparata mescolando 3 grammi di LiFePO_4 (77 % in peso), 0.4 g di carbone Super P (10% in peso), e 1 grammo di PVAc al 50% in peso (13% in peso) e 6 g di acqua. Si ottiene in tal modo una pasta molto densa.

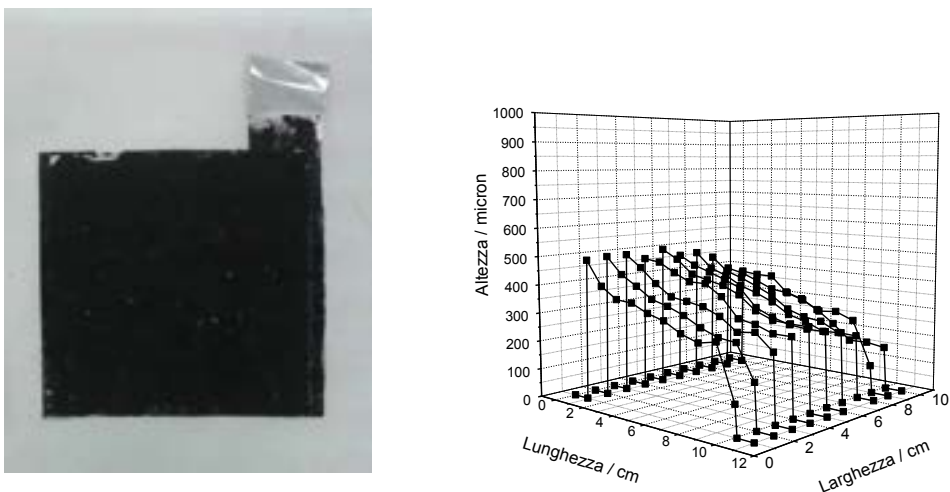


Figura 5. Immagine del primo elettrodo catodico (a sinistra) e misura del suo profilo (a destra)

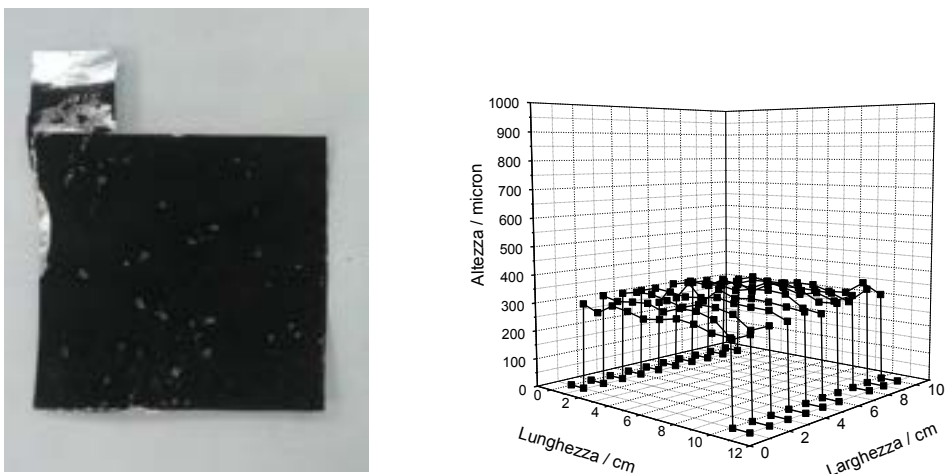


Figura 6. Immagine del secondo elettrodo catodico (a sinistra) e misura del suo profilo (a destra)

La pasta è stesa su un foglio di alluminio coprendo una superficie di 100 cm^2 . Dopo la stesa si comprime con l'attrezzatura disegnata in figura 3 e si lascia asciugare a 150°C per alcune ore. L'operazione è ripetuta su un secondo foglio. Al termine della stesa il foglio è pesato per valutare l'esatta quantità di materiale su esso depositato che risulta essere 3.5 grammi per il primo e 3.36 grammi per il secondo. Il primo elettrodo si presenta molto uniforme da un punto di vista macroscopico (figura 5 a sinistra). Una analisi dimensionale mostra però che l'elettrodo non è uniforme da un punto di vista microscopico (figura 5 a destra).

Tale accorgimento ha permesso di ottenere un elettrodo molto uniforme sia da un punto di vista macroscopico (figura 6 a sinistra) che da un punto di vista microscopico (figura 6 a destra). Lo spessore del primo elettrodo è compreso tra 500 e 200 micron mentre quello del secondo oscilla intorno ai 300 micron. I valori medi sono di 322 e 303 micron, rispettivamente. Al termine della preparazione non è stata applicata nessuna pressione di calandratura.

2.2 Realizzazione dell'elettrodo anodico

La sospensione anodica è stata preparata mescolando 1.4 grammi di grafite (87% in peso) e 0.2 grammi di PMMA (13% in peso), disciolto in 10 ml di acqua. Si è scelto di non mettere carbone nell'anodo in quanto alle basse correnti di scarica operative di questa tipologia di batteria, la grafite è più che sufficiente a consentire una buona conducibilità elettrica. La miscela è stata ulteriormente agitata e omogeneizzata con un sistema di dispersione meccanico. La sospensione anodica è stata poi posta sul foglio di rame (spessore 13 micron).

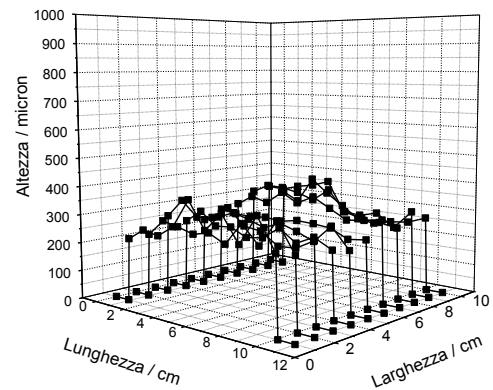
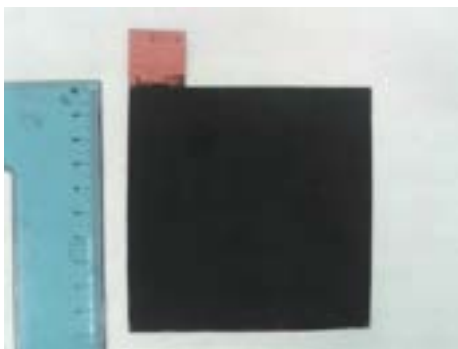


Figura 7. Immagine dell'elettrodo anodico (a sinistra) e misura del suo profilo (a destra)

Dopo aver coperto una faccia il foglio è stato girato ed è stata coperta anche la faccia posteriore. Anche in questo caso non è stata applicata nessuna pressione di calandratura. Al termine della stesa il foglio è pesato per valutare l'esatta quantità di materiale su esso deposto che risulta essere 2.68 grammi. L'elettrodo si presenta uniforme da un punto di vista macroscopico (figura 7 a sinistra) mentre da un punto di vista microscopico (figura 7 a destra) presenta molte asperità. Lo spessore dell'elettrodo, escluso il collettore di corrente, è compreso tra 200 e 350 micron. Tale spessore è la somma degli spessori delle due facce. Lo spessore medio risulta 134 micron per faccia.

3 Caratterizzazione degli elettrodi

3.1 Caratteristiche dei costituenti della batteria

Gli elettrodi catodici per le batterie litio-ione sono preparati 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 bifacciale può essere realizzato in modo analogo, miscelando grafite come materiale attivo, con il legante ed il solvente e stendendo l'impasto su entrambi i lati di un foglio di rame. I fogli metallici rivestiti con il materiale catodico ed anodico vengono lasciati asciugare per eliminare il solvente. 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); $d = 0.53 \text{ g cm}^{-3}$

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) [6]. 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

3.2 Misura della porosità degli elettrodi

I rapporti tra il materiale attivo, il carbone ed il polimero sono stati scelti pari a 0.77:0.10:0.15 per il catodo e 0.87:0.00:0.13 per l'anodo. Per questi rapporti materiale attivo/conduuttore 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	77%	87%
Super P	10%	0%
Polimero	13%	13%
Densità teorica	2.68 g/cm ³	1.99 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. Massa, volume e densità geometrica degli elettrodi

Componente	Catodo 1	Catodo 2	Anodo
Massa	3.50 g	3.36 g	2.68 g
Volume	3.22 cm ³	3.03 cm ³	2.68 cm ³
Densità geometrica	1.09 g/cm ³	1.10 g/cm ³	1.00 g/cm ³

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

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

dove: p - è la porosità dell'elettrodo[%]
 d_a - è la densità geometrica dell'elettrodo [g/cm³] (equazione 2)
 d_t - è la densità teorica dell'elettrodo [g/cm³] (equazione 1)

Tabella 5. Porosità degli elettrodi

Componente	Catodo 1	Anodo
Densità teorica	2.68 g/cm ³	1.99 g/cm ³
Densità geometrica	1.10 g/cm ³	1.00 g/cm ³
Porosità	58.9 %	50.2 %

I valori di porosità degli elettrodi sono leggermente superiori di circa il 30% della porosità tipicamente presenti negli elettrodi commerciali. Questo è stato voluto per ridurre al minimo le perdite di trasporto

ionico di litio in fase elettrolita a scapito di una migliore conducibilità elettrica e densità di energia volumetrica dello strato elettrodico.

4 Realizzazione degli elettrodi per batterie ad alta energia

4.1 Realizzazione dell'elettrodo catodico

Una tipica sospensione elettrodica catodica è stata preparata mescolando 1.5 grammi di LiFePO_4 (70 % in peso), 0.34 g di carbone Super P (16% in peso), e 0.6 g di PVAc al 50% in peso (14% in peso) in 3 g di acqua. Si ottiene in tal modo una pasta molto densa. La pasta è stesa su un foglio di alluminio coprendo una superficie di 100 cm^2 .

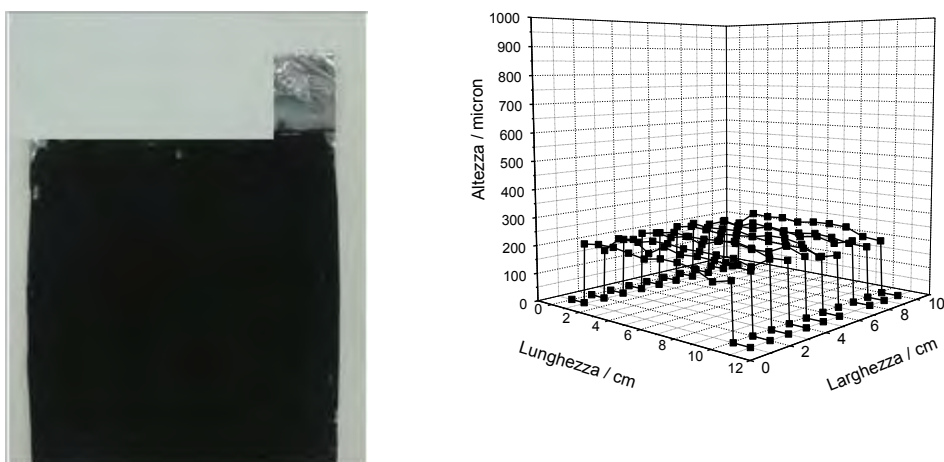


Figura 8. Immagine di un elettrodo catodico (a sinistra) e misura del suo profilo (a destra)

Dopo la stesa si comprime con l'attrezzatura disegnata in figura 3 e si lascia asciugare a 150°C per alcune ore. L'operazione è ripetuta su altri tre fogli. Al termine della stesa i fogli sono pesati per valutare l'esatta quantità di materiale su essi depositata che oscilla tra 1.90 e 2.00 grammi. Gli elettrodi si presenta molto uniformi da un punto di vista macroscopico e microscopico (figura 8). Lo spessore degli elettrodi è compreso tra 180 e 200 micron. Al termine della preparazione è stata applicata una calandratura per ridurre la porosità degli elettrodi.

4.2 Realizzazione dell'elettrodo anodico

La sospensione anodica è stata preparata mescolando 0.95 grammi di grafite HRD-G12 e 0.06 grammi di carbone Super P. I due materiali sono mescolati in frullatore per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. Si aggiungono 0.14 grammi di PMMA, disciolto in 5 ml di acqua. La miscela è stata ulteriormente agitata e omogeneizzata. La sospensione anodica è stata poi posta sul foglio di rame (spessore 13 micron). L'operazione è ripetuta fino ad ottenere quattro fogli anodici. Al termine della stesa i fogli sono calandrati per ridurre la porosità e pesati per valutare l'esatta quantità di materiale su essi depositata. Il loading anodico risulta essere compresa tra 0.91 e 0.97 grammi. L' elettrodo si presenta uniforme da un punto di vista macroscopico (figura 9 a sinistra) mentre da un punto di vista microscopico presenta alcune asperità (figura 9 a destra). Lo spessore dell'elettrodo, escluso il collettore di corrente, è compreso tra 50 e 80 micron.

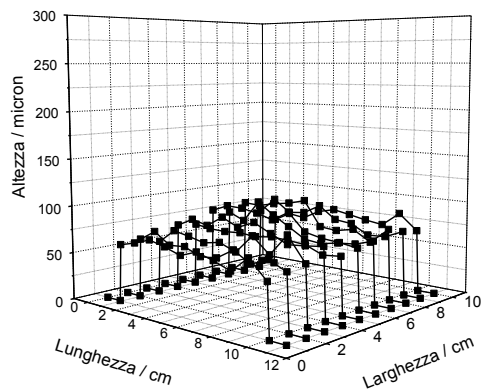


Figura 9. Immagine dell'elettrodo anodico (a sinistra) e misura del suo profilo (a destra)

4.3 Misura della porosità degli elettrodi

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. Per questi rapporti materiale attivo/conduttore elettronico/polimero è stata calcolata la densità teorica degli elettrodi (Tabella 6).

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

Tabella 6. 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 (2).

Tabella 7. Massa, volume e densità geometrica degli elettrodi

Componente	Catodo	Anodo
Massa	2.0 g	0.97 g
Volume	1.67 cm ³	0.8 cm ³
Densità geometrica	1.19 g/cm ³	1.21 g/cm ³

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

Tabella 8. Porosità degli elettrodi

Componente	Catodo	Anodo
Densità teorica	2.54 g/cm ³	2.00 g/cm ³
Densità geometrica	1.19 g/cm ³	1.21 g/cm ³
Porosità	53.1 %	39.5 %

I valori di porosità degli elettrodi risultano circa il 10 % ed 20% più bassi della porosità degli elettrodi per batterie ad alta energia e leggermente superiori della porosità tipicamente presenti negli elettrodi commerciali.

5 Conclusioni

Il lavoro ha dimostrato che è possibile preparare delle batterie per alta energia e alta potenza con una tecnica innovativa che consente di ovviare ai problemi legati alla produzione di elettrodi tramite tecniche di tipo "painting". Tale tecnica di deposizione ha permesso di ridurre la quantità del solvente acquoso utilizzato per la preparazione dello slurry elettrodico. In tal modo è possibile ridurre il costo energetico e di abbreviare i tempi nella preparazione degli elettrodi. È stato osservato che questo metodo permette di produrre stese elettrodiche uniformi in spessore con un'ottima finitura superficiale. È stato dimostrato che il metodo di deposizione permette di depositare anche elettrodi spessi, difficilmente ottenibili con altre tecniche di deposizione. Gli elettrodi spessi, presentando un favorevole rapporto tra peso del materiale attivo e peso del collettore di corrente, hanno permesso di aumentare la densità di immagazzinamento gravimetrica della batteria determinando a parità di capacità una riduzione di peso di circa il 37%. La tecnica è basata su un metodo fisico che consiste nell'applicare una pressione sulla superficie dell'elettrodo durante il processo di asciugatura dello stesso. Tale risultato è stato ottenuto ponendo l'elettrodo idratato su una base rigida di alluminio e contenuto da una cornice di acciaio per delimitarne i confini. Sull'elettrodo uniformemente calandrato si applica un blocco di teflon. Sul blocco di teflon è sistemata una piastra di alluminio, ancorata alla prima piastra tramite delle viti. Le viti sono serrate con una chiave dinamometrica in modo da esercitare la stessa pressione su tutti i lati. Il blocco di teflon esercita in tal modo una pressione dall'alto che permette di compensare gli sforzi di trazione che si originano durante l'asciugatura evitando la formazione di crepe. Il blocco di teflon determina inoltre la formazione di superfici finali lisce. Gli elettrodi per batterie ad alta energia presentano una porosità leggermente superiore della porosità degli elettrodi per batterie ad alta potenza. Questo permette di ridurre al minimo le perdite di trasporto ionico di litio in fase elettrolita anche se a scapito di una migliore conducibilità elettrica e densità di energia volumetrica dello strato elettrodico.

6 Riferimenti bibliografici

1. Marks T., Trussler S., Smith A. J., Xiong D., Dahn J. R., "A guide to li-ion coin-cell electrode making for academic researchers", *J. Electrochem. Soc.*, 158, A51 (2011).
2. Singh M., Kaiser J, Hahn H., *Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries*, *J. Electrochem. Soc.*, 162, A1196 (2015).
3. Wang J. S., Liu P., Sherman E., Verbrugge M., Tataria H., "Formulation and characterization of ultra-thick electrodes for high energy lithium-ion batteries employing tailored metal foams", *J. Power Sources*, 196, 8714 (2011).
4. Hu L., Mantio F. L., Wu H., Xie X., McDonough J., Pasta M., Cui Y., "Lithium-ion textile batteries with large areal mass loading", *Adv. Energy. Mater.*, 1, 1012 (2011).
5. Zheng H., Li J., Song X., Liu G., Battaglia V. S., "A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of li-ion battery cathodes", *Electrochimica Acta*, 71, 258 (2012).
6. 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, 451 (2000).