



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



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione della porosità e del carico catodico di stese elettrodiche

Aurora Annalisa, Masci Amedeo, Della Seta Livia

Report RdS/PTR(2019)/101

OTTIMIZZAZIONE DELLA POROSITÀ E DEL CARICO CATODICO DI STESE ELETTRODICHE

Aurora Annalisa, Masci Amedeo, Della Seta Livia
ENEA, DTE- PCU-SPCT

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: *WP1* - Accumulo elettrochimico

Linea di attività: *LA11* - Realizzazione di celle complete su linea pilota 1

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI	6
2.1.1 <i>Strumentazione</i>	6
2.1.2 <i>Materiali</i>	7
2.1.3 <i>Preparazione dello slurry e del nastro elettrodico</i>	8
2.1.4 <i>Montaggio della cella elettrochimica e profili di carica e scarica per lo studio del comportamento elettrochimico</i>	9
2.2 OTTIMIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE DEL NASTRO CATODICO E DELLE PROPRIETÀ ELETTROCHIMICHE	10
2.2.1 <i>Abbassamento della tensione superficiale</i>	10
2.2.2 <i>Riduzione della quantità di carbone nella formulazione dello slurry ed effetto della miscelazione</i>	15
2.2.3 <i>Buone procedure per l'operatore</i>	22
2.3 LA REALIZZAZIONE DI UN ELETTRODO CATODICO DI 26 CM ²	22
2.3.1 <i>Morfologia del nastro elettrodico</i>	24
2.4 OTTIMIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE DEL NASTRO ANODICO E DELLE PROPRIETÀ ELETTROCHIMICHE	26
2.4.1 <i>Prove preliminari:</i>	26
3 CONCLUSIONI	29
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	30

Sommario

In questo rapporto è riportata la caratterizzazione morfologica ed elettrochimica effettuata su stese elettrodiche per batterie al litio a base di LiFePO_4 per il catodo e di grafite per l'anodo. Le stese sono state realizzate utilizzando come leganti poli acetati e poli acrilati ed acqua come fluido di processo. Lo scopo di questa attività è la messa a punto di un processo di produzione a ridotto impatto ambientale che consenta di superare la scala di laboratorio, in cui si testano generalmente *coin cell*, ed arrivare a produrre e testare elettrodi di dimensioni maggiori (26 cm^2), ottenuti utilizzando strumentazione semi-automatica. Sia dal punto di vista anodico che catodico, il lavoro si è orientato sulla ricerca di miscele, condizioni di miscelazione e deposizione che potessero portare il carico di materiale attivo ai valori voluti senza che i nastri elettrodici perdessero la loro resistenza meccanica. I nastri sono stati testati in processi di carica e scarica ed è stata valutata la capacità specifica in funzione della velocità di scarica. Si è quindi cercato di trovare una relazione tra i risultati elettrochimici e le modalità sperimentali con le quali si erano stati realizzati i nastri elettrodici. Rispetto all'attività del PAR 2018, in questo anno di attività sono stati fatti numerosi progressi in termine di miglioramento delle proprietà meccaniche dei nastri catodici: il fenomeno di cracking dell'elettrodo è stato drasticamente ridotto, sono stati raggiunti buone caratteristiche di compattezza e adesività del deposito sul substrato ed è stato raddoppiato, rispetto alle prove effettuate ad inizio attività, il carico di materiale attivo. I test elettrochimici hanno evidenziato che i catodi hanno mostrato un buon comportamento elettrochimico sia quando ciclati a basso regime sia quando sono state utilizzate alte correnti di scarica.

Per quanto riguarda i nastri anodici, pur essendo state provate diverse formulazioni e diversi substrati, i risultati appaiono non ancora ottimali. I campioni hanno mostrato comportamenti poco coerenti tra loro e poco soddisfacenti, tuttavia l'attività sperimentale ha consentito di individuare le criticità del materiale e quindi una linea sperimentale da seguire.

1 Introduzione

L'obiettivo finale di questa linea di attività è la produzione di batterie Li-Ione complete a base di LiFePO_4 come catodo e grafite come anodo, utilizzando un'attrezzatura semiautomatica. L'aspetto innovativo del lavoro sperimentale quello di mettere a punto un processo maggiormente eco-compatibile rispetto a quello utilizzato a livello industriale sostituendo l'N-metil pirrolidone (NMP), il solvente normalmente utilizzato nella realizzazione di elettrodi, con l'acqua. Per far questo occorre anche sostituire il polimero fluorurato utilizzato nei comuni elettrodi con leganti idrosolubili o idro-dispersibili.

Occorre inoltre considerare che le proprietà di un elettrodo ed il suo corretto funzionamento, pur essendo fortemente dipendenti dalla natura del materiale attivo e dei componenti chimici che lo costituiscono, sono certamente correlate alle sue proprietà meccaniche. Se, da una parte, l'elettrodo deve avere un'alta densità energetica (volumetrica e gravimetrica) e una chimica stabile, dall'altra, gli elettrodi devono essere omogenei, compatti e ben adesi al substrato. Entrambi gli aspetti, quello chimico e quello meccanico, contribuiscono a garantire funzionalità e durata della batteria. Quando si vuole trasferire il processo produttivo dalla scala laboratorio alla scala semi-automatica le problematiche legate alla stabilità meccanica dell'elettrodo emergono in maniera significativa. Materiali e formulazioni che hanno dato risultati promettenti in scala laboratorio possono diventare ingestibili quando utilizzati in maggiori quantità, rendendo fallimentare la realizzazione del nastro elettrodo di dimensioni maggiori. Questo accade perché alcune proprietà meccaniche quali adesività, compattezza e omogeneità del substrato possono assumere un diverso rilievo quando si aumentano le dimensioni di scala. La sfida si complica ulteriormente nel momento in cui si inserisce l'acqua come fluido di processo. L'acqua presenta una tensione superficiale alta: questo fa sì che in contatto con una superficie idrorepellente l'acqua abbia uno scarso potere bagnante (minima zona di contatto con superficie), mentre presenta una diffusione verticale (o penetrazione sotto-superficiale) elevata (perché il liquido tende a concentrarsi su una piccola zona) ed una risalita capillare altrettanto forte (secondo la legge di Jurin, infatti l'altezza di risalita capillare è direttamente proporzionale alla tensione superficiale del liquido). Durante il processo di asciugatura dello strato, in conseguenza della progressiva perdita di acqua, le particelle in esso sospese si avvicinano tra di loro, lasciando spazi vuoti nella stesa e dando luogo alla formazione di crepe. All'origine di tale comportamento troviamo:

- L'aumento della tensione capillare dovuta al fatto che con il procedere dell'essiccamento il raggio dei percorsi capillari contenenti acqua diminuisce e quindi l'attrazione tra le particelle aumenta;
- il ridursi della pressione disgiungente, dovuta alla presenza di strati d'acqua adsorbiti sulle particelle del materiale attivo e del carbone, che tende ad annullarsi con il procedere dell'asciugatura, cosicché le particelle stesse tendono ad avvicinarsi;

L'entità del ritiro è influenzata dal contenuto d'acqua, dal tipo e dal diametro massimo degli aggregati, dalle modalità di posa e dal tempo di essiccamento. Il fatto che l'umidità venga persa più facilmente dalla superficie e la presenza dei vincoli, che impediscono la naturale tendenza alla contrazione generando ritiri differenziali o ritiri impediti, causano tensioni di trazione che portano alla comparsa di fessurazione.

Industrialmente, il polimero più comunemente usato per la realizzazione di nastri elettrodici, anodici e catodici, è il PVDF-HFP (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)). I principali vantaggi nel suo utilizzo risiedono in una elevata stabilità (chimica ed elettrochimica) e buona adesione del *coating* al substrato. Il legante è normalmente disciolto in N-metil-2-pirrolidone, solvente organico catalogato come tossico in generale e specificatamente tossico per l'apparato riproduttivo, irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle, in grado di danneggiare i feti nonché dannoso per l'ambiente. È stato calcolato che la sostituzione di NMP con H_2O induce una potenziale riduzione degli step di processo del 70% con un abbassamento complessivo dei costi di una batteria del 12% [1]. La tendenza negli ultimi anni è quella di sostituirlo con leganti che si disperdano o dissolvano in solventi acquosi [2].

Il principale svantaggio nel passaggio dall’NMP all’acqua risiede nel fatto che quest’ultima è caratterizzata da una elevata tensione superficiale (72.88 mN m^{-1} rispetto ai 40.8 dell’NMP mN m^{-1}) che crea una crescente pressione capillare durante il processo di essiccazione, al punto di generare crepe sul *coating* minando aderenza e omogeneità. Da qui l’uso di disperdenti per abbassare la tensione superficiale.

La necessità di utilizzare il carbone per la realizzazione dell’elettrodo per aumentare la conducibilità elettrica, genera un ulteriore problema: infatti è estremamente difficile disperdere stabilmente il carbone in acqua a causa della sua natura idrofobica e bassa bagnabilità. Questo è dovuto al fatto che la superficie del carbone presenta un numero estremamente piccolo di gruppi funzionali con elevata affinità con le molecole d’acqua (ad esempio gruppi funzionali contenenti idrogeno idrofilo come un gruppo carbossilico o un gruppo idrossilico). La presenza di carbone richiede che una grande quantità di acqua venga utilizzata nella formulazione dell’inchiostro. Nel momento in cui la stesa si secca, la variazione di volume che ne consegue induce necessariamente la formazione delle crepe sulla superficie. È possibile ovviare a questo inconveniente inserendo nella formulazione della ricetta una quantità elevata di plastificante in modo da rendere il *coating* sufficientemente plastico da contrastare le forze generate dalla contrazione del volume. Ciò contrasta con l’idea di massimizzare la quantità di materiale attivo limitando il più possibile l’uso di additivi pur necessari a conferire al nastro le adeguate proprietà meccaniche.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologie Sperimentali

2.1.1 Strumentazione

Miscelazione:

- *Compact Vacuum Mixer with Vibration Stage* [MTI Corporation]: La strumentazione consente di lavorare con volumi di materiale fissi di 150 e 500 ml e la miscelazione avviene attraverso la rotazione di una pala per il contenitore più piccolo o di una “vite” per il contenitore più grande. Il mixer consente di lavorare sottovuoto e di applicare al contenitore una piccola vibrazione, per ridurre al minimo la formazione di bolle che alterano l’omogeneità della stesa.
- *ARE-250* [THINKY] Gran parte delle attività di ottimizzazione della composizione chimica della miscela sono state tuttavia effettuate con un miscelatore planetario che consente di velocizzare il processo di mescolamento e di lavorare con poche decine di grammi di materiale (THINKY ARE-250). Il mixer è di tipo planetario ed è in grado di miscelare, disperdere poveri anche materiali molto viscosi in pochi secondi.

Deposizione:

- *8 Path Applicator* [Precision Gage & Tool Co]: lo strumento consente un’applicazione manuale dell’inchiostro sul substrato conduttore ad altezze fisse. Nello specifico sono stati usati quelli con altezza delle lame nel range tra 1 e 8 Mils con step da 1 Mils e quello nel range tra 1 e 40 Mils con step da 5 Mils.
- *Compact Tape Casting Film Coater* [MTI Corporation]: la tecnica alla base è quella del *tape casting (o doctor blade)* e consente di realizzare coating dell’estensione di circa 15×25 cm che poi vengono successivamente sagomati nella forma richiesta. Il coater è dotato di un coltello che determina lo spessore dello slurry, la cui altezza è regolabile con due micrometri da 0 fino a 10 mm; la velocità di scorrimento del coltello può andare da 0 a 100mm/sec. Il supporto solido su cui stendere lo slurry è tenuto fermo tramite una pompa da vuoto che aspira l’aria attraverso dei fori posizionati sul piano di appoggio del supporto. Lo strumento è infine accessorizzato con un coperchio riscaldante per

asciugare le stese ad una temperatura controllata che, con una accuratezza di $\pm 1^\circ\text{C}$, può essere regolata fino a 200°C .

Calandratura:

- *Electric Hot Rolling Press* [MTI Corporation]: Lo strumento è costituito da 2 cilindri in acciaio rotanti, con una velocità di rotazione regolabile, la cui distanza è regolabile tramite due micrometri da 0 fino a 1,2 mm, con una accuratezza di 0,01 mm. La larghezza massima dell'elettrodo è di 10 cm. I cilindri sono riscaldabili e raggiungono una temperatura di 80°C con una accuratezza di $\pm 5^\circ\text{C}$.

Cutter:

- *Fustellatrice manuale* [Beta]: con set di fustelle in acciaio brunito \varnothing da 10 a 20 mm per tagli circolari in materiali morbidi.
- *Pneumatic Die Cutter* [MTI Corporation]: Lo strumento consente la sagomatura della stesa elettrodica in una forma opportuna per la produzione di una *pouch battery*. Nello specifico, il cutter è equipaggiato con due *cutting dies*, per produrre elettrodi della dimensione di 58mm(L) x 45mm(W) e 57mm(L) x 44mm(W), rispettivamente per l'anodo e per il catodo. In entrambi i casi è prevista nella sagomatura, una piccola linguetta sporgente di 10mm x 10mm. Con l'aiuto di un compressore, lo stampo viene premuto sul nastro elettrodico ricavando la forma dell'elettrodo desiderata.

2.1.2 Materiali

- **LiFePO₄** [CAS N°. 15365-14-7]: *LiFePO₄ commerciale* acquistato dalla ditta Linyi-Gelon. Il materiale è stato prodotto in Cina nell'area di Shandong ed è venduto con il numero seriale GN-P198-H. Si presenta come polvere nera con una densità apparente di $1.1\pm 0.2\text{ g cm}^{-3}$. La taglia media delle particelle è di 3-5 micron. La valutazione della distribuzione della dimensione delle particelle indica valori di D90- 10 ± 3 10-, D50- 1.7 ± 0.2 e D10- 0.5 ± 0.2 . Questo metodo ci indica che il 10% delle particelle ha una dimensione più piccola di 0.5 micrometri, che il 50% delle particelle è più piccolo di 1.7 micrometri ed il 90% delle particelle ha dimensioni inferiori a 10 micrometri. Il contenuto di umidità (calcolato come perdita di peso al riscaldamento) è inferiore allo 0.2% in peso.
- **PEG300** [CAS N°. 25322-68-3]: PEG è l'acronimo di Polietilen glicole. Si tratta di un composto liquido non ionico, costituito da catene poli ossidriliche di lunghezza controllata. Chimicamente è un polietere-diolo legato con gruppi eteri e con due gruppi ossidrilici terminali, solubile in acqua per via del legame idrogeno che si instaura tra le molecole di acqua e gli atomi di ossigeno nella catena polimerica. Il numero 300 indica il peso molecolare medio delle macromolecole che lo costituiscono che, secondo la scheda tecnica, è tra 285 e 315 u.m.a. Il polimero ha pressione di vapore inferiore a 0.01 mmHg (a 20°C); il punto di ebollizione è oltre i 220°C e la temperatura di fusione tra i -5°C e -10°C , infatti è liquido a temperatura ambiente e nel range di temperatura di lavoro delle celle elettrochimiche. La densità del liquido è di 1.13 g ml^{-1} . Agisce come un tensioattivo ed è in grado di diminuire la tensione superficiale dell'acqua riducendo i danni da tensione capillare quando l'acqua evapora. L'entità della diminuzione della tensione superficiale è correlata direttamente al peso molecolare del PEG, il quale ha una bassa tossicità e viene utilizzato in una vasta gamma di applicazioni industriali come disperdente, portante, solvente e intermedio nella produzione di tensioattivi.
- **CRILAT 7829 [Vinavil S.p.A.]**: è una dispersione acrilica con caratteristiche auto reticolanti a temperatura ambiente. Si tratta di un'emulsione in solvente acquoso con un contenuto solido pari al 44%. La densità a 23°C è $1,06\text{ g ml}^{-1}$ e ha pH uguale a 8. La termogravimetria del residuo solido (ottenuto dopo essiccamento all'aria) mostra che il composto ha una stabilità termica fino a oltre 200°C . L'emulsione viene generalmente usata nella formulazione di vernici e impregnanti perché imprime resistenza meccanica e ha un effetto livellante alle superfici. Dopo l'evaporazione, il CRILAT

7829, infatti, a seguito delle sue proprietà auto reticolanti, lascia un film sottile, continuo e trasparente sulla superficie.

- **Disperbyk 2015 [BYK-ChemieGmbH]:** è un agente disperdente e bagnante per coating a base acquosa e inchiostri di stampa. Si tratta di un copolimero con gruppi pigmento affini. Ha una densità di $1,06 \text{ g ml}^{-1}$ e la parte non volatile costituisce il 40%. Particolarmente indicato per dispersioni che contengono alte concentrazioni di pigmento, stabilizza una moltitudine di pigmenti organici soprattutto trasparenti e opachi tra cui anche il nerofumo. Questo additivo dall' alto peso molecolare migliora la forza del colore, la trasparenza, la brillantezza e la stabilità di stoccaggio mediante stabilizzazione sterica. Non influenza la stabilità dei sistemi sensibili al pH ed è quindi particolarmente indicato per l'impiego in formulazioni a base di leganti cationici.
- **Carbon black [CAS N°. 1333-86-4]** Si tratta di carbonio elementare puro in forma di particelle colloidali che sono prodotte dalla combustione incompleta o decomposizione termica di idrocarburi gassosi o liquidi in condizioni controllate. Il suo aspetto fisico è quello di una polvere nera finemente suddivisa. Il suo utilizzo negli elettrodi è legato alla sua elevata superficie specifica ed alle dimensioni e struttura delle particelle che conferiscono all'elettrodo una elevata conducibilità elettrica. Il nerofumo è prodotto partendo da oli pesanti come materia prima. Il forno di produzione usa un reattore chiuso per atomizzare l'olio in condizioni attentamente controllate (principalmente temperatura e pressione). La materia prima principale viene introdotta in un flusso di gas caldo (ottenuta dalla combustione di una materia prima secondaria, ad esempio, gas naturale o olio) dove vaporizza e poi pirolizza in fase vapore per formare particelle di carbonio microscopiche. Il nerofumo prodotto viene convogliato attraverso il reattore, raffreddato e raccolto in filtri a maniche in un processo continuo. Il nerofumo è chimicamente costituito per più del 97% da carbonio elementare disposto a formare particelle aciniformi (a grappolo d'uva). Nello specifico, in questa attività è stato usato il Carbon Black SuperP™ [TIMCAL], costituito da singole particelle sferiche delle dimensioni attorno a 20-30 nm.
- **KD24 [CRODA]:** è un agente disperdente di tipo anionico, compatibile con solventi sia polari che non polari. Si tratta di un Poliossietilene (10) etere fosfato con peso molecolare tra 1000 e 10000 g/mol. È stato ottimizzato dalla ditta produttrice per la dispersione di materiali come carboni, polveri vetrose, allumina e ossidi di rame e argento. Una delle sue caratteristiche è la vasta gamma di tipi di particelle e solventi che è in grado di disperdere.
- **GRAFITE [Linyi-Gelon] [CAS N°. 7782-42-5]:** Si tratta di grafite naturale di alta qualità con un alto livello di grafitizzazione. Essa è ottimizzata per le batterie al litio con buone prestazioni durante i ciclaggi. Dalla valutazione della distribuzione della taglia delle particelle fornita dal produttore, risulta che il 90% delle particelle ha un diametro inferiore a $28 \div 32 \text{ }\mu\text{m}$ e il 10% inferiore al $10 \div 13 \text{ }\mu\text{m}$. La polvere ha una densità apparente di $1,10 \div 1,20 \text{ g/cm}^3$ e una densità di bulk di $1,60 \div 1,65 \text{ g/cm}^3$. L'area superficiale specifica è di $2,5 \div 3,5 \text{ m}^2/\text{g}$. La quantità di impurezze come Fe, Cr, Zn e Ni è inferiore a 5 ppm per il ferro e minore di 2 ppm per i restanti metalli. La capacità è testata attorno a $360 \div 370 \text{ mAh g}^{-1}$, una *cycle life* di 500 cicli ed una efficienza al primo ciclo superiore all'88%.

2.1.3 Preparazione dello slurry (inchiostro) e del nastro elettrodico

L'inchiostro è stato preparato sospendendo il materiale attivo in acqua ed aggiungendo una serie di additivi per conferire ad esso, una volta asciugato, una serie di proprietà quali aderenza al collettore, plasticità e omogeneità. In più, nel nostro caso, poiché il LiFePO_4 è un materiale isolante, è necessario inserire nella sospensione anche il carbone per garantire conducibilità elettrica all'elettrodo.

La miscelazione "intima" delle componenti avviene in un primo step, con diversi passaggi al setaccio prima dei singoli componenti e poi della miscela solida partendo da dimensione della maglia di $700 \text{ }\mu\text{m}$, fino al setaccio con maglia più fine di alla dimensione di $250 \text{ }\mu\text{m}$. La miscela viene poi ulteriormente mischiata in un gira-giare con delle sferette di vetro, nella quantità di 10% in peso del peso complessivo della miscela, per

circa 2 ore. Nella formulazione dello slurry è importante mantenere la percentuale di materiale attivo la più alta possibile, per poter avere un elettrodo ad alta densità energetica.

La sospensione ben miscelata viene poi depositata su un foglio sottile di materiale conduttivo, attraverso la tecnica del *doctor blade*. Nella tecnica, la sospensione viene stesa sul substrato conduttivo, dal lato in cui scorrerà la lama che è collocata in posizione perpendicolare al supporto ad una altezza definita. La lama viene fatta scorrere lungo il foglio a velocità e distanza dal foglio costanti. La sospensione spinta dalla lama si deposita sul substrato per formare uno strato sottile che verrà poi fatto essiccare.

Nel caso di utilizzo del sistema manuale (8Path Applicator), le prove sono state effettuate con tre altezze: 9 Mils, 11 Mils e 14 Mils che corrispondono rispettivamente a 228,6 μm , 279,4 μm e 355,6 μm .

Nel caso di utilizzo del *Tape Casting Film Coater* (sistema automatico) le stese sono state tutte realizzate fissando l'altezza del blade a 330 μm . L'altezza dei nastri catodici dopo l'asciugatura è stata calcolata con un misuratore elettronico di spessore (Defelsko 6000).

I nastri vengono asciugati all'aria e poi conservati in una camera climatica per almeno 24 ore prima di preparare i catodi o gli anodi per la verifica elettrochimica del funzionamento.

I nastri catodici vengono realizzati su fogli di alluminio dallo spessore di 10 μm mentre quelli anodici su fogli di rame da 35 o 10 μm .

2.1.4 Montaggio della cella elettrochimica e profili di carica e scarica per lo studio del comportamento elettrochimico

Per la caratterizzazione elettrochimica vengono utilizzate coin cell. Dai nastri elettrodici vengono ritagliati con la fustella dischi dal diametro di 12 mm e pesati. Al peso dell'elettrodo tagliato viene sottratto il peso del supporto di alluminio. In questo modo si determina il peso del coating. Nota la percentuale di materiale attivo, si ricava la quantità in milligrammi del materiale attivo presente sull'elettrodo. L'elettrodo così tagliato viene inserito in una cella a bottone del tipo 2032. Nella Figura 1 è riportato lo schema in cui sono visibili le componenti della cella. In una prima fase di studio, gli elettrodi vengono testati vs litio.

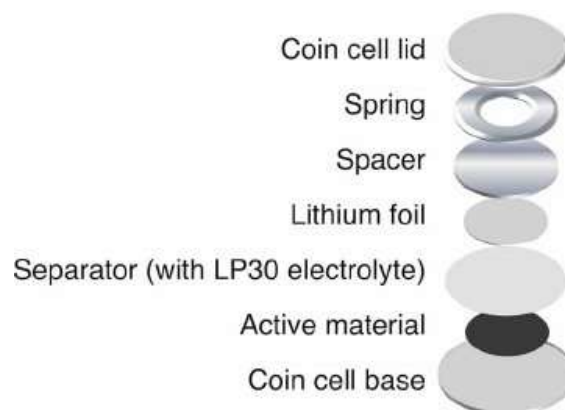


Figura 1: schema di montaggio cella a bottone tipo 2032. [3].

I programmi utilizzati per il test elettrochimici sono stati due:

- **TEST 1:** (Catodo) Consiste in cicli di carica e scarica alla corrente $C/10$. I limiti di sicurezza sono 4,2 V in carica e 2,5 V in scarica.
- **TEST 2:** (Catodo) I cicli di carica avvengono a corrente $C/10$ mentre le correnti di scarica sono $C/10$, $C/5$, $C/2$, C e $2C$ e $5C$. I limiti di sicurezza sono 4,2 V in carica e 2,5 V in scarica.

- **TEST3:** (Anodo) Consiste in cicli di carica e scarica alla corrente C/10. I limiti di sicurezza sono 1,4 V in carica e 0,005 V in scarica.

2.2 Ottimizzazione delle proprietà meccaniche del nastro catodico e delle proprietà elettrochimiche

Tutte le attività di quest’anno hanno avuto come finalità la realizzazione di catodi a base di LiFePO₄ con solvente acquoso. Il principale obiettivo è stato quello di conferire ai nastri catodici delle soddisfacenti proprietà meccaniche, un buon carico di materiale attivo e con un buon comportamento elettrochimico.

2.2.1 Abbassamento della tensione superficiale

Il fenomeno di cracking e di propagazione delle crepe che si verifica nel processo di essiccazione di coating prodotti con solvente acquoso è in parte generato dall’aumento della tensione capillare durante il processo di asciugatura. La tensione superficiale dell’acqua, infatti, è piuttosto alta (72,88 mN/m) rispetto anche all’NMP (40,8 mN/m). Insieme all’azione dei disperdenti, in questa sezione di attività si è tentato di ridurre la tensione superficiale del solvente acquoso aggiungendo una percentuale di alcool isopropilico (IPA) (23,0 mN/m) che dovrebbe portare ad una maggiore bagnabilità del solvente. Per lavorare è stata scelta la proporzione 80% H₂O e 20% IPA, sulla base del lavoro di Z. Du *et al.* [3] il quale dimostra che tale rapporto è quello che ha conferito al nastro elettrodico migliore stabilità meccanica ed elettrochimica. Il sistema chimico usato nell’articolo citato è diverso ma non dissimile dal nostro.

Tabella 1: composizione percentuale della fase secca e rapporto liquido secco utilizzate per la preparazione degli slurry.

MATERIALE	wt %
C	15,1 %
m.a.	75,4 -75,5 %
CRILAT	3,8 - 4,0 %
Plastificante	4,0 %
Disperdente	1,7 - 2,0 %
Rapporto liquido/secco	3,2 - 3,5/1

Tabella 2: modalità di inserimento dei componenti e condizioni di agitazione dello slurry per le due ricette testate.

Ricetta 1		Ricetta 2	
solvente Disperbik 2015 PEG 300 CRILAT 7829		solvente Disperbik 2015 LiFePO ₄ /C	
	ancoretta magnetica 5'		ancoretta magnetica 24h
LiFePO ₄ /C		PEG 300 CRILAT 7829	
	1' @1000 rpm		2' @1000 rpm
LiFePO ₄ /C		solvente	
	2' @1000 rpm		
solvente			

Sono state provate due ricette, che differiscono tra loro principalmente per l'ordine di aggiunta degli ingredienti ma non per la composizione della fase secca, le cui percentuali sono riportate nella Tabella 1. Le due diverse modalità di inserimento sono invece riportate nella Tabella 2. La ricetta 1 è stata eseguita aggiungendo prima tutte le fasi liquide e poi la fase solida costituita dalle polveri del carbone e del materiale attivo. La ricetta 2 è invece pensata per "massimizzare" l'azione del disperdente sulla polvere allungando i tempi di miscelazione della polvere con il disperdente e la totalità del solvente fino a 24h [4]. Solo dopo questo tempo sono stati aggiunti i restanti additivi. In entrambi i casi, alla fine delle miscelazioni si aggiunge il solvente nella quantità adeguata a conferire allo *slurry* la corretta viscosità per la realizzazione della stesa. Entrambe le ricette sono state provate sia usando solo H₂O come solvente sia con la miscela 80% H₂O e 20% IPA. In tutte le ricette la quantità di solvente è quasi 3,5 volte superiore in peso alla fase secca. Ciò comporta che durante l'asciugatura la variazione di volume tra lo *slurry* umido e asciutto sia considerevole. Le foto al microscopio ottico delle stese catodiche lo confermano: per tutte e quattro le combinazioni sono piuttosto evidenti la presenza di diverse crepe e una scarsa adesione al substrato. Nella ricetta 1 si nota inoltre una notevole disomogeneità della superficie caratterizzata da una evidente granulosità. In generale la ricetta 2 fornisce risultati migliori e, tra i due solventi, l'H₂O è decisamente il solvente migliore rispetto alla miscela H₂O-IPA perché il coating presenta molto meno crepe.

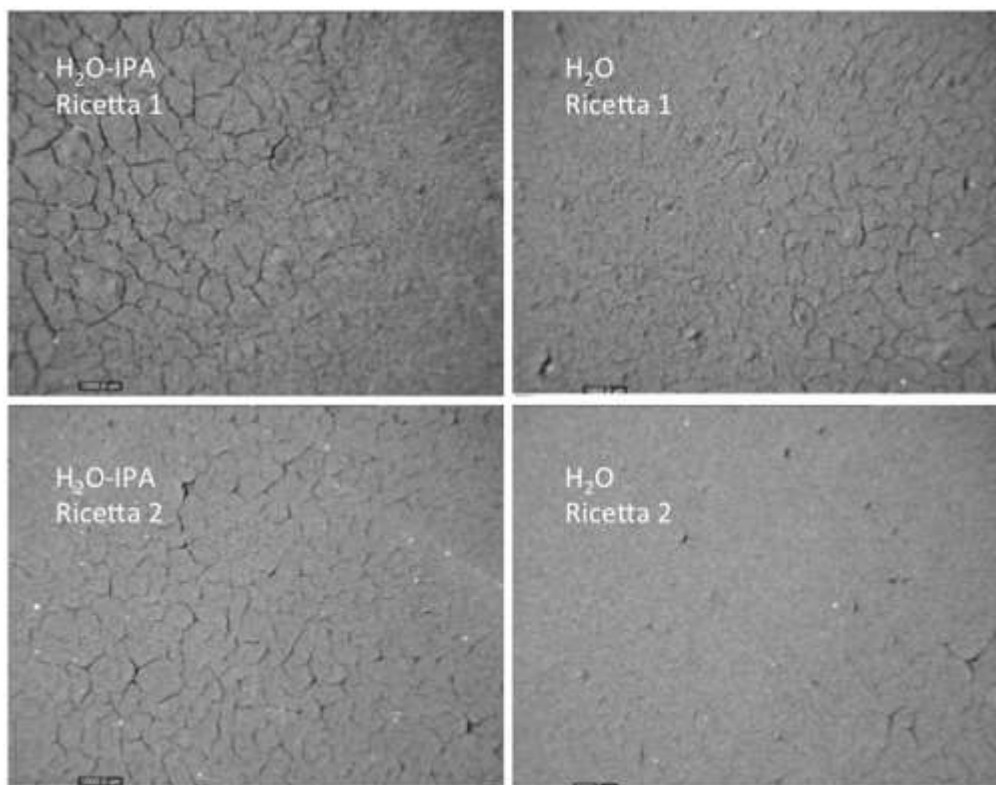


Figura 2: immagini al microscopio ottico di diverse formulazioni e ricette. Lo spessore finale dell'elettrodo è di 50 μ m.

Per ogni ricetta sono stati realizzati dei coating a diverse altezze iniziali (9 MILS, 15 MILS e 20 MILS). In figura 2 sono riportate le stese ottenute utilizzando lo spessore da 9 MILS; tutti gli elettrodi presentano uno spessore finale di 50 μ m. Gli elettrodi preparati utilizzando coating di spessore maggiore di 9 MILS hanno presentato crepe diffuse su tutta la superficie della stesa. I coating realizzati utilizzando lo *slurry* preparato con la ricetta 1 continuano ad essere più granulosi e disomogenei rispetto a quelli ottenuti con la ricetta 2.

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata su tutti i campioni, ad eccezione del campione ottenuto con ricetta 2 e miscela di solventi H₂O-IPA in quanto l'elettrodo si presenta così poco adeso al substrato che

non è stato possibile ricavare un dischetto per montare la cella elettrochimica. Le celle sono state esaminate utilizzando la sequenza di scarica e carica denominata TEST 1.

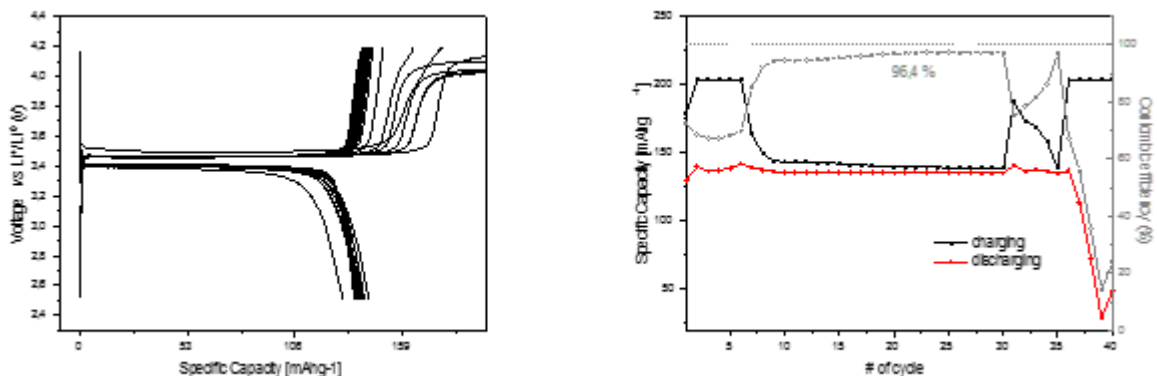


Figura 3: profilo di tensione (sinistra) in funzione della capacità specifica e (destra) andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli del campione realizzato con il solvente H₂O-IPA e usando la ricetta 1. In figura è riportato anche l'andamento dell'efficienza Coulombica (linea tratteggiata).

In Figura 3 sono riportati i profili mostrati dall'elettrodo preparato con la stesa con IPA-H₂O/Ricetta 1. Il processo di carica nei primi cicli mostra un comportamento irregolare, probabilmente dovuto alla presenza di reazioni parassite, che tende a sparire nei cicli successivi. La cella mostra per oltre 20 cicli una capacità specifica stabile a 140 mAhg⁻¹. L'efficienza Coulombica è del 96,4 %, considerando nel calcolo solo l'intervallo di cicli in cui il sistema mostra una discreta stabilità.

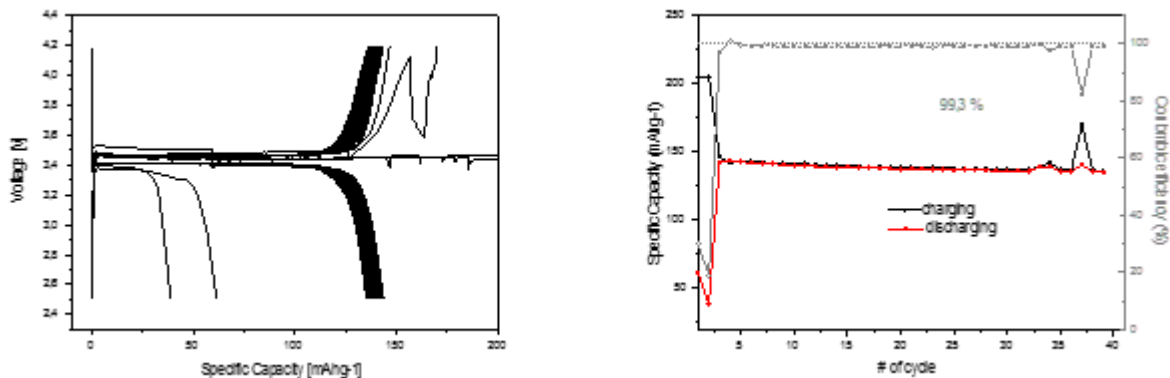


Figura 4: profilo di tensione (sinistra) e andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (destra) del campione realizzato con il solvente H₂O e usando la ricetta 2. In figura è riportato anche l'andamento dell'efficienza Coulombica (linea tratteggiata).

Il comportamento elettrochimico del sistema con H₂O/Ricetta 2 è certamente migliore. Anche in questo caso nei primi cicli di si osserva un comportamento irregolare che tende a sparire nei cicli successivi. La cella mostra un andamento stabile e l'efficienza Coulombica supera il 99%.

Ad esclusione dei cicli iniziali la cui anomalia è da attribuirsi a tracce di umidità presenti nell'elettrodo, l'andamento è certamente più stabile. Anche in questo caso la capacità specifica si attesta attorno a 140 mAhg⁻¹.

Nel complesso, tuttavia, le differenze tra i campioni non sono eclatanti: il rapporto in peso tra il solvente aggiunto e la fase solida si aggira tra i 3,5 e 3,2. Ciò fa supporre che la più bassa tensione superficiale che si dovrebbe creare con l'aggiunta di IPA di fatto non procura alcun vantaggio consistente sul nostro sistema come anche il diverso ordine dei componenti non modifica drasticamente il risultato finale. Su questo punto

si può affermare che, indipendentemente dal solvente, la ricetta 2 conferisce allo slurry un livello di omogeneità superiore, consentendo di ottenere dei coating meno granulosi e più omogenei.

Sono state condotte numerose prove, oltre a quelle di cui sono stati mostrati i risultati, in cui si è provato ad aggiungere IPA in diverse fasi di preparazione dello slurry: sia all'inizio, sia nel processo intermedio sia nello stadio finale di "aggiustamento" della viscosità, con l'obiettivo di interferire meno possibile sull'azione delle componenti dello slurry. Anche in tutti questi casi, la quantità di solvente rispetto alla fase solida non cambia di molto il risultato finale: la superficie delle stese si mostra comunque piena di crepe e la stesa presenta scarsa adesione al substrato.

Nell'obiettivo generale di ridurre il numero di componenti, sono stati realizzati una serie di tentativi togliendo dalla formulazione il PEG300. Avendo dato dei risultati migliori rispetto alla ricetta 1, si è scelto di seguire la ricetta 2. In questo caso in particolare, la quota di PEG è stata interamente sostituita in peso dal CRILAT 7829. IL PEG è un plastificante molto diffuso quando si lavora in ambienti acquosi, ma ha un intervallo di stabilità elettrochimica piuttosto limitato. Nel caso del LiFePO_4 , in cui si lavora tra i 2,5 e i 4,2 V vs $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$, la presenza del PEG in nessun modo inficia il processo elettrochimico. Se invece si vuole estendere l'esperienza del solvente acquoso a materiali, come ad esempio il $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, il cui intervallo di lavoro è tra 3,0 fino a 4,8 V, il PEG purtroppo si decompone già a 4,5 V deteriorando il sistema. Per questa ragione è interessante verificare materiali alternativi al PEG per poterlo sostituire.

Tabella 3: composizione percentuale della fase secca e rapporto liquido secco utilizzate per la preparazione degli slurry eliminando il PEG ed aumentando il CRILAT.

MATERIALE	wt %
C	14,6 %
m.a.	73,1 %
CRILAT 7829	7,1 %
Plastificante	0,0 %
Disperdente	5,2 %
Rapporto liquido/secco	3,2 - 3,5/1

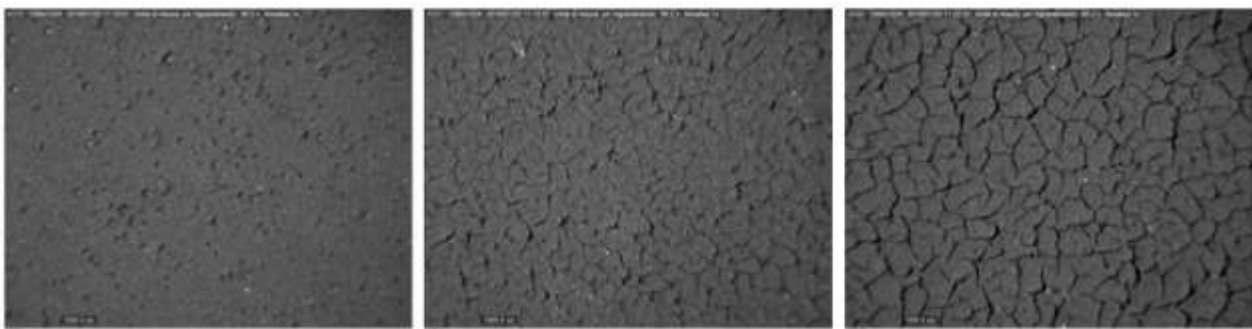
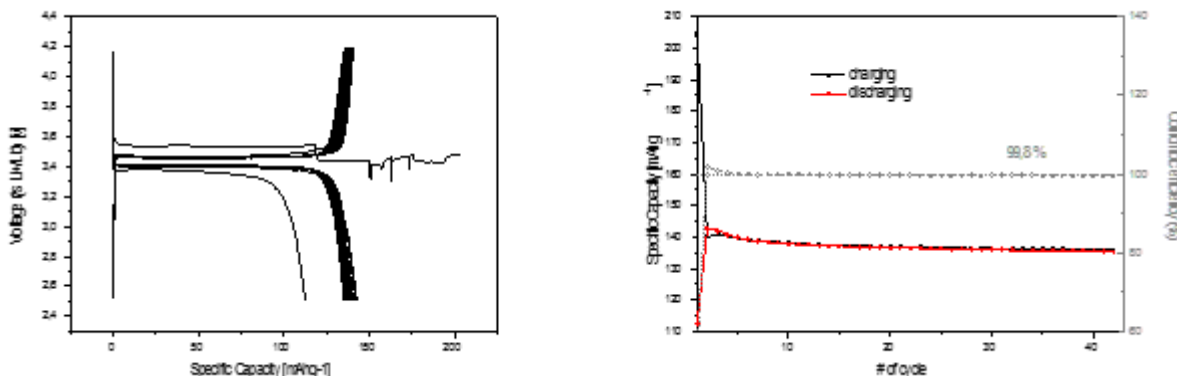


Figura 5: immagini al microscopio ottico di stese ottenute senza PEG a spessori di stesa crescenti (da sinistra verso destra, 9 MILS, 15 MILS e 20 MILS)

Gli elettrodi preparati senza PEG hanno mostrato una superficie omogenea e un numero di crepe che aumenta linearmente con l'aumentare dello spessore del deposito (Figura 5). Le prove elettrochimiche delle celle senza PEG sono molto buone e del tutto simili alla ricetta 2 con il PEG. Si può dire che l'assenza del PEG non inficia la stabilità della cella almeno fino ai 40 cicli provati. La capacità specifica iniziale è sempre 140mAhg^{-1} e dopo 40 cicli di carica e scarica mantiene il 96% del valore iniziale. Durante il primo processo di carica si riscontra la presenza di fenomeni parassiti che non si osservano nei processi successivi. Il problema di eliminare questa anomalia del primo ciclo verrà affrontato nei capitoli successivi. L'efficienza Coulombica è molto alta, 99.8%, e si mantiene tale per tutti i cicli testati.



1e del numero di cicli (destra) del campione realizzato con la ricetta 2 e sostituendo la quota di PEG300 con CRILAT.

Un'altra prova è stata quella di eliminare il disperdente dalla formulazione. In questo caso la miscelazione lunga 24h pensata per attivare il disperdente non ha molto senso e quindi si è seguito un protocollo che è molto comune per realizzare inchiostri per tecniche come il rotocalco in cui si parte miscelando le parti solide e poi si aggiunge il solvente solo dopo profonda miscelazione della fase solida. In questo caso la polvere LiFePO_4/C ed il collante sono state miscelate a secco fino a completa omogeneizzazione delle componenti e poi il solvente è stato aggiunto gradualmente, in piccole aliquote, fino a raggiungere la giusta viscosità. I risultati sono stati piuttosto scarsi perché, sebbene le crepe siano piccole e molto contenute, il nastro è risultato polveroso con perdita di materiale. La mancanza di crepe è certamente dovuta al fatto che è stata aggiunta la metà dell'acqua che è stata aggiunta nelle formulazioni precedenti e quindi la restrizione del volume, dovuta all'evaporazione del solvente, è stata certamente inferiore. Tuttavia, l'assenza di H_2O nella miscelazione iniziale forse non ha consentito al collante di agire in modo omogeneo e distribuito rendendo la copertura friabile e polverosa (Figura 7 a destra).

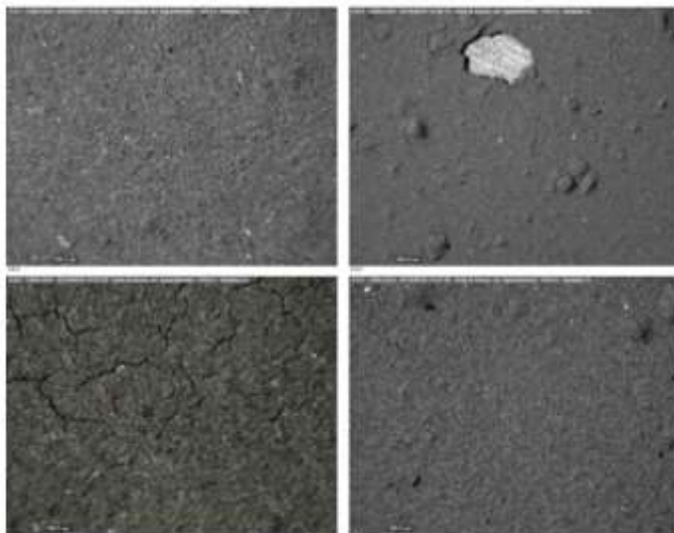


Figura 7: immagini al microscopio ottico di stese ottenute con il miscelatore ARE-250 [THINKI]. Si notano sia la presenza di crepe (foto in basso a sinistra) sia la scarsa adesione al substrato (foto in lato a destra).

Parallelamente, considerati i risultati positivi della ricetta 2, si è provato a modificare quest'ultima sostituendo la miscelazione soft di 24 ore con ancoretta magnetica, con la miscelazione tramite il miscelatore ARE-250 [THINKY] usando un tempo di miscelazione più lungo degli usuali 1-2 minuti sufficienti per una buona miscelazione.

Le immagini ottiche mostrano ancora un campione con crepe (Figura 7), comparabile con l'equivalente miscelato in ancoretta. Tuttavia, i risultati positivi ottenuti con questa prova consentono di avere una riduzione notevole della durata della preparativa e una notevole riduzione dello spreco di materiale. Il nuovo sistema di miscelazione con 40 min in ARE-250 [THINKY] è stato usato in tutte le prove successive in sostituzione della miscelazione di 24 h con ancoretta magnetica.

2.2.2 Riduzione della quantità di carbone nella formulazione dello slurry ed effetto della miscelazione

Un netto miglioramento della qualità dei nastri catodici è stato ottenuto con la riduzione della quantità di carbone nella formulazione dell'inchiostro. In particolare, la polvere iniziale è stata preparata con un rapporto tra materiale attivo e C di 7:1 quando nelle prove precedenti era 5:1. La conseguenza più evidente è che la quantità di acqua è stata ridotta di oltre il 50 %. Ciò ha comportato una serie di vantaggi: (i) la quantità di materiale, a parità di dosaggio delle altre componenti, è salita a circa l'80%; (ii) la variazione di volume a seguito dell'essiccazione del nastro è ridotta e quindi, non solo scompaiono le crepe, ma l'altezza finale del nastro rimane piuttosto alta; (iii) i nastri risultano avere un maggiore carico catodico. Anche l'adesione al substrato è migliorata in quanto, nell'operazione del taglio dell'elettrodo, il *coating* rimane compatto e adeso al collettore di alluminio.

Tabella 4: modalità di inserimento dei componenti e condizioni di agitazione dello slurry per la ricetta che prevede l'uso dell'ARE-250 [THINKY].

Ricetta 7:1	
H ₂ O Disperbik 2015 LiFePO ₄ /C	40' @ 2000 rpm
PEG 300	2' @1000 rpm
CRILAT 7829	2' @1000 rpm
H ₂ O	2' @1000 rpm

Tabella 5: composizione percentuale della fase secca e rapporto liquido secco utilizzate per la preparazione degli slurry aumentando il rapporto e il rapporto LiFePO₄/C a 7:1.

MATERIALE	wt %
C	11,4 %
m.a.	79,7 %
CRILAT 7829	3,6 %
Plastificante	3,7 %
Disperdente	1,7 %
Rapporto liquido/secco	1,2 /1

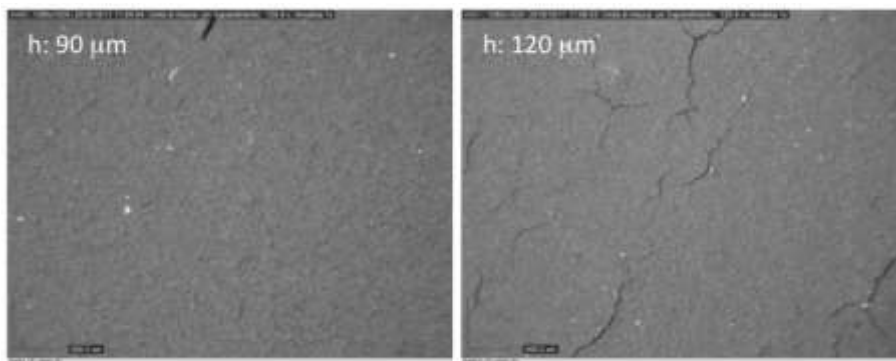


Figura 8: immagini al microscopio ottico di stese ottenute con Ricetta 7:1 a diversi spessori finali, dopo asciugatura. L'altezza del deposito è riportata in figura.

Come evidente in Figura 8, nonostante il maggior spessore finale del nastro (i precedenti si attestavano attorno ai 50 μm di spessore finale) il coating si presenta compatto e quasi privo di crepe. A spessori maggiori la stesa è meno compatta ma, in ogni caso, qualitativamente migliore delle prove precedenti.

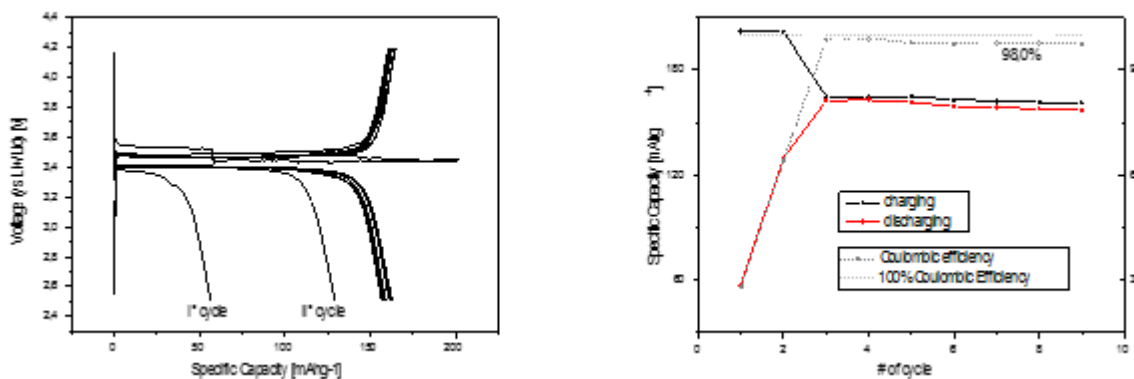


Figura 9: profili di tensione in funzione della capacità specifica (sinistra) e andamento della capacità specifica ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (destra) del campione realizzato con Ricetta 7:1.

La Figura 9 a sinistra mostra il profilo di tensione in funzione della capacità. I primi due cicli sono caratterizzati dalla presenza di fenomeni reazioni parassite che alterano il corretto funzionamento della cella. Dal 3° ciclo il profilo di potenziale risulta regolare e con una capacità specifica di 160 mAhg⁻¹, superiore rispetto agli elettrodi finora preparati. In Figura 9 a destra è riportata la capacità specifica e l'efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli. La perdita di capacità con il susseguirsi dei cicli appare contenuta, l'efficienza Coulombica mostra un valore intorno al 98%.

La diminuzione della quantità di carbone può avere come effetto quella di ridurre la conducibilità elettrica del *coating*. La limitazione della conducibilità è tanto più evidente quanto più si accelerano i processi di carica e scarica. Per questa ragione la cella è stata sottoposta a cicli galvanostatici a differenti correnti di scarica, al fine di valutarne l'effetto della corrente di scarica sulla capacità specifica della cella. Nel profilo di corrente la cella è stata caricata sempre con la stessa procedura per assicurare all'elettrodo sempre le stesse condizioni iniziali. La Figura 10 mostra i profili di potenziale a diverse correnti di scarica (sinistra) e i valori di capacità specifica per i processi di scarica per i singoli cicli (destra). Si osserva che la capacità diminuisce all'aumentare della corrente di scarica. A 5C la capacità specifica registrata è pari al 50% di quella che si osserva scaricando la cella a C/10 che comunque risulta essere un buon risultato. L'aumento della corrente di scarica comporta anche un abbassamento del potenziale medio e la variazione del profilo di potenziale. Nell'intervallo di intercalazione del Li il potenziale non rimane stabile ma si osserva una variazione di pendenza. Il processo è noto e dovuto a fenomeni di caduta ohmica legata a resistenza dell'elettrolita, del trasferimento di carica e dalla percentuale di intercalazione di Li [5]. Al 25° ciclo il valore di capacità specifica ottenuta a C/10 risulta inferiore del 2% rispetto a quello esibito al primo ciclo.

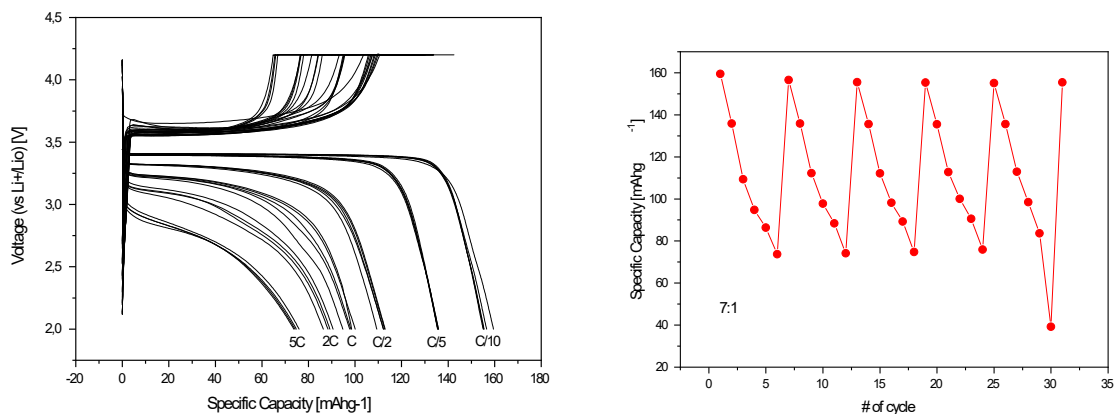


Figura 10: profili di tensione in funzione della capacità specifica (sinistra) e andamento della capacità specifica ed efficienza Coulombica in funzione del numero di cicli (destra) a differenti correnti di scarica pari a C/10, C/5, C/2, C e 2C e 5C del campione realizzato con Ricetta 7:1.

Considerato il buon risultato ottenuto con la riduzione del carbone nella formulazione sia in termini meccanici che elettrochimici, sono state effettuate una serie di prove atte ad ottimizzare lo slurry riconsiderando sia le ricette scartate in precedenza sia il ruolo degli additivi quali disperdenti e plastificanti.

L'osservazione generale che si può dedurre da tutte queste prove è che il fenomeno di cracking è sostanzialmente stato eliminato o ridotto in termini accettabili senza particolari differenze tra i vari campioni realizzati. Gli spessori finali sono tutti confrontabili tra loro e si aggirano attorno ai 90 μm . Qualche differenza è stata riscontrata a livello elettrochimico ed è in seguito descritta.

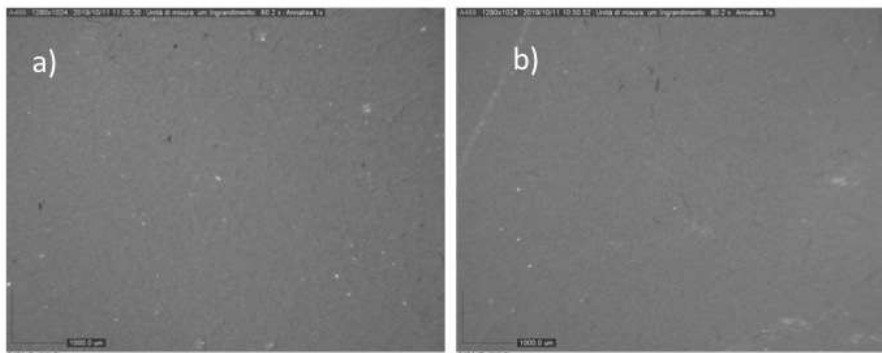


Figura 11: immagini ottiche di nastri catodici realizzati con a) Disperbyk 2015 e b) KD24

Una delle prove effettuata è stata quella di sostituire il disperdente, il Disperbyk 2015 (ByK), con il KD24 (CRODA). Il prodotto è stato selezionato perché solubile in soluzioni acquose e ottimizzato dalla ditta produttrice per polveri quali ossidi e carbone. È un disperdente di natura anionica dall'elevato peso molecolare. Da un punto di vista morfologico, la sostituzione del disperdente non ha alterato il risultato della stesa (Vedi Figura 11). Anche da un punto di vista elettrochimico non si osservano particolari variazioni: i profili di potenziale mostrano per i due catodi un andamento analogo (Figura 12). La differenza principale è nel plateau di intercalazione che nel caso del Disperbyk 2015 è più lungo e si riflette in una capacità specifica maggiore rispetto al campione con KD24.

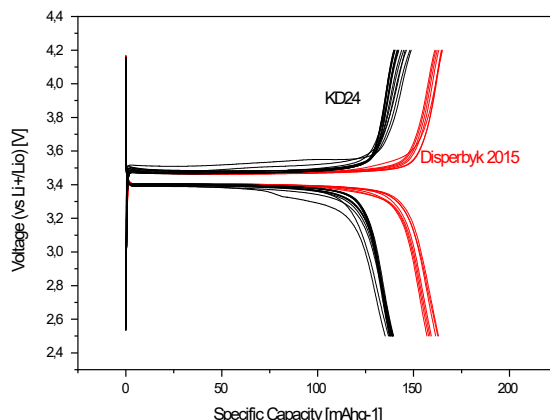


Figura 12: profili di tensione in funzione della capacità specifica di due nastri catodici realizzati con KD24 (nero) e Disperbyk2015 (rosso).

Un passo avanti è stato ottenuto riducendo ulteriormente la quantità di carbone e portando il rapporto in peso $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ a 9:1.

Tabella 6: composizione percentuale della fase secca e rapporto liquido secco utilizzate per la preparazione degli slurry aumentando il rapporto e il rapporto $\text{LiFePO}_4\text{/C}$ a 9:1.

MATERIALE	wt %
C	9,0 %
m.a.	81,2 %
CRILAT 7829	3,4 %
Plastificante	3,7 %
Disperdente (Disperbyk 2015)	2,7 %
Rapporto liquido/secco	0,9 /1

Ciò ha comportato un ulteriore aumento del carico di materiale attivo rispetto al peso totale dell'elettrodo. Il rapporto tra solvente e fase secca è rimasto uguale a quello degli inchiostri con rapporto $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ di 7:1. In questa prima prova, le quantità e la tipologia degli altri additivi sono state mantenute uguali per ridurre al minimo le variabili.

Le immagini al microscopio ottico in Figura 13 evidenziano ancora una volta che le crepe sono quasi del tutto assenti e i campioni sono confrontabili. Nella Figura 14 sono mostrati nel grafico di sinistra i profili di potenziale a diverse correnti di scarica del campione $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (9:1). La capacità specifica diminuisce all'aumentare della corrente di scarica fino a raggiungere il valore di 45mAhg^{-1} che rappresenta circa il 45% della capacità registrata a C/10. Nel grafico a destra sono riportati i valori di capacità specifica ottenuti a fine scarica e relativi ai nastri catodici $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (7:1) e $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (9:1). Nel caso di $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (9:1) il valore di capacità specifica risulta inferiore rispetto al $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (7:1). Per quanto riguarda la variazione dei valori di capacità all'aumentare della corrente i due campioni mostrano il medesimo andamento. Pertanto, all'aumento della percentuale di carbone nella stesa elettrodica si riscontra un incremento dei valori di capacità specifica ottenuta. Il campione $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (9:1), pertanto, mostra da un punto di vista elettrochimico di non risentire troppo della riduzione della quantità di carbone, ma rappresenta un buon passo avanti rispetto a tutte le prove effettuate in precedenza dal punto di vista della compattezza del substrato e di adesione al collettore.

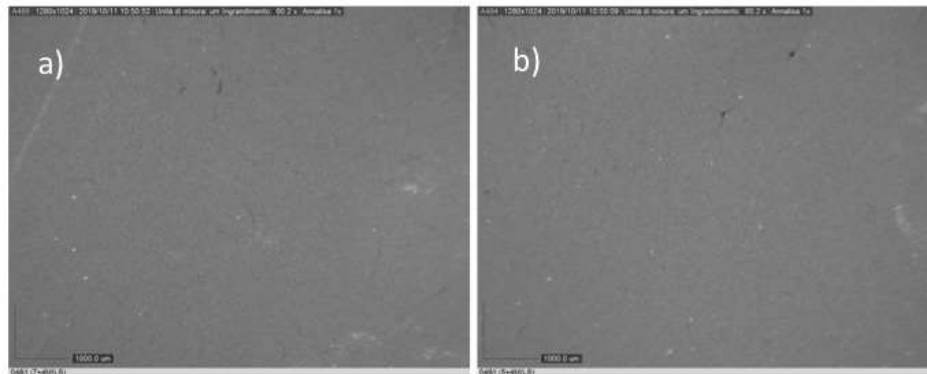


Figura 13: immagini al microscopio ottico di due campioni con miscela LiFePO₄:C di a) 7:1 e b) 9:1

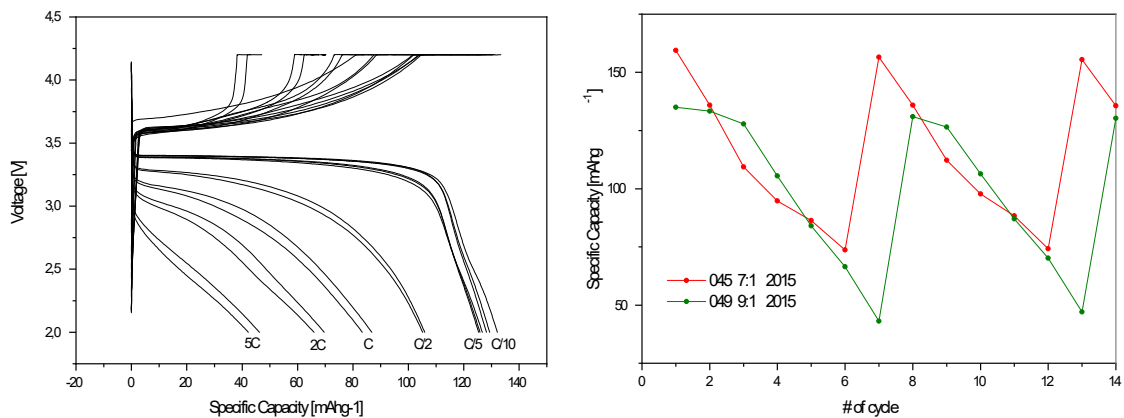


Figura 14: profili di tensione in funzione della capacità specifica (sinistra) e andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (destra) per il nastro elettrodotico con rapporto LiFePO₄:C 9:1 a differenti correnti di scarica pari a C/10, C/5, C/2, C e 2C e 5C.

Con il cambio della formulazione, tuttavia, è stato necessario valutare nuovamente le ricette in precedenza escluse per cercare di ottimizzare ulteriormente le prestazioni dei nastri catodici nella nuova formulazione. In questa ottica, senza cambiare le quantità delle componenti dello slurry, è stato cambiato l'ordine e la modalità di inserimento degli ingredienti, nonché tempi e intensità della miscela LiFePO₄:C (9:1).

Tabella 7: modalità di inserimento dei componenti e condizioni di agitazione dello slurry per tre ricette in cui si è variato l'ordine di aggiunta dei componenti e l'intensità di miscelazione.

RICETTA a		RICETTA b		RICETTA c	
H ₂ O disperdente LiFePO ₄ /C		H ₂ O disperdente collante		H ₂ O disperdente LiFePO ₄ /C	
	Soft mixing 5'		Soft mixing 5'		Soft mixing 5'
collante	40' @2000 rpm	LiFePO ₄ /C	4' @2000 rpm	collante	40' @1000 rpm
H ₂ O	2' @2000 rpm	H ₂ O	4' @2000 rpm	H ₂ O	4' @2000 rpm

Le ricette a e c si differenziano dalla b per l'ordine di inserimento degli ingredienti. Nel caso della ricetta b l'idea è di inserire tutte le fasi liquide nelle operazioni iniziali e poi aggiungere le fasi solide. Le ricette a e c si

differenziano tra loro, invece, per l'intensità della miscelazione. Entrambe sono caratterizzate da un lungo tempo di miscelazione con l'ARE-250 [THINKY] ma differiscono perché nel caso della ricetta c la velocità di rotazione è la metà rispetto a quella delle altre ricette. In questo modo le temperature raggiunte in fase di miscelazione si abbassano e si limitano fenomeni di possibile decomposizione o alterazione degli elementi costituenti. In tutti e tre i casi, il PEG non è stato usato. L'indagine sopra descritta è stata portata avanti anche per cercare di ridurre i fenomeni indesiderati che spesso sono stati riscontrati durante i primi cicli nelle prove elettrochimiche.

In Tabella 8 sono riportati i principali parametri di valutazione dei profili elettrochimici mentre la Figura 15 mostra il confronto dei profili di scarica e carica dei nastri catodici ottenuti con le tre ricette. Per semplificare la lettura nella figura a sinistra è stato riportato solo il 10° ciclo.

Tabella 8: capacità specifica, Efficienza Coulombica e perdita di capacità percentuale (Fading) registrata al 10° ciclo per gli elettrodi preparati con le tre ricette riportate in Tabella 7.

	Ricetta a	Ricetta b	Ricetta c
Capacità specifica [mAhg ⁻¹]	122	125	130
Efficienza Coulombica [%]	98,9	99,0	98,9
Fading al 10° ciclo [%]	1,0	3,5	1,0

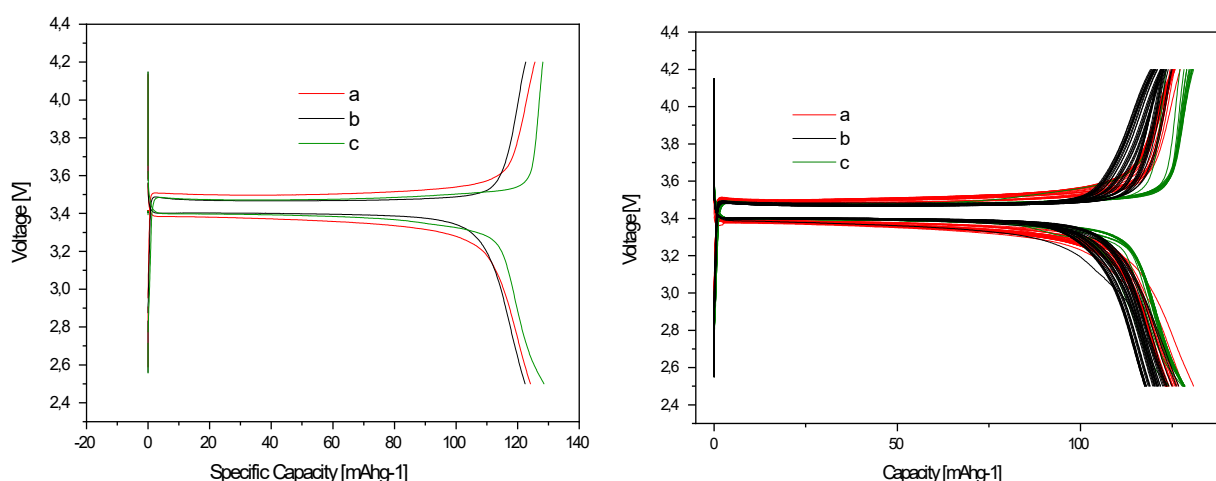


Figura 15: profili di tensione (registrati al 10° ciclo) dei nastri catodici realizzati con diverse ricette (sinistra) e profili di potenziale registrati nei cicli successivi (destra).

Dal punto di vista puramente meccanico, la ricetta a è migliore rispetto alla ricetta b perché l'elettrodo si presenta maggiormente adeso al substrato, l'altezza del coating dopo asciugatura è maggiore e l'elettrodo non rilascia polvere allo sfregamento. Insieme alla ricetta c, la formulazione richiede una quantità di acqua inferiore rispetto alla fase secca comportando la possibilità di poter realizzare le stese partendo da un'altezza del blade inferiore, dal momento che lo slurry ha una concentrazione di materiale attivo maggiore. Lo spessore inferiore di partenza riduce ulteriormente il fenomeno di "cracking". Infatti, le prove di realizzazione di stese con le ricette a e b partendo da 250µm sono tutte senza crepe (vedi descrizione sperimentale della procedura di coating nel paragrafo 2.1.3). La ricetta a, tuttavia, mostra nella ciclizzazione galvanostatica, una maggiore isteresi tra il plateau di carica e quello di scarica rispetto alle altre due (Figura 15), indicando una maggiore resistenza del sistema al passaggio di carica. Per quanto riguarda i dati in Tabella 8, la ricetta c mostra la più alta capacità specifica e la ricetta b un decadimento delle prestazioni più veloce delle altre due.

La ricetta c inoltre presenta un profilo di potenziale molto simile a quello teorico ascrivibile al LiFePO₄, con una lunga fase di intercalazione del litio rappresentato dal plateau a circa 3.4 V e con una discesa del

potenziale a fine intercalazione piuttosto ripida. Ciò non accade con le ricette *a* e *b* dove i profili sono meno “sharp” e si modificano nel corso della ciclazione, indicando elettrodi poco stabili, meno omogenei e con impurezze. Si può quindi supporre che la miscelazione ad alta energia che caratterizza le ricette *a* e *b* possa comportare la degradazione di alcuni dei materiali presenti nell’inchiostro (Figura 15, destra).

Sempre nell’ambito dei nastri elettrodici ottenuti con la ricetta *c*, è stato fatto un confronto tra campioni ottenuti con la miscelazione $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (9:1) e quelli ottenuti con $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (7:1) basato anche sull’influenza dei diversi disperdenti sin d’ora usati. In tabella sono riportati i valori di capacità specifica ed efficienza Coulombica a confronto per i vari nastri elettrodici testati. Dalla tabella è possibile osservare che la riduzione del quantitativo di carbone non produce variazioni significative sul comportamento elettrochimico. Neanche la presenza o l’assenza del disperdente sembra alterare le prestazioni, tuttavia la sua presenza è necessaria per garantire stabilità a sistema. Si intende proseguire questo aspetto sottoponendo le celle ad un numero di ciclazioni ben più lunghe per verificare l’effetto del disperdente sulla stabilità del coating.

Tabella 9: capacità specifica ed Efficienza Coulombica in funzione del rapporto $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ e della presenza e natura del disperdente.

Capacità specifica	9:1	7:1
2015	134	135
KD24	130	130
Senza disperdente	128	124,8

Efficienza Coulombica	9:1	7:1
2015	98,7	99,6
KD24	99,0	99,0
Senza disperdente	99,2	98,9

Il vantaggio maggiore ottenuto con la riduzione della percentuale di carbone nella formulazione dell’inchiostro è che i campioni $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (9:1), a parità di spessore del ricoprimento presentano un valore di carico di materiale attivo mediamente più alto rispetto agli elettrodi $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (7:1).

Dal confronto dei profili elettrochimici in funzione della capacità di carica-scarica di tutti i campioni che sono stati realizzati è possibile ricavare ulteriori informazioni. La formulazione usata negli esempi che seguono è la $\text{LiFePO}_4\text{:C}$ (9:1) senza utilizzo di PEG.

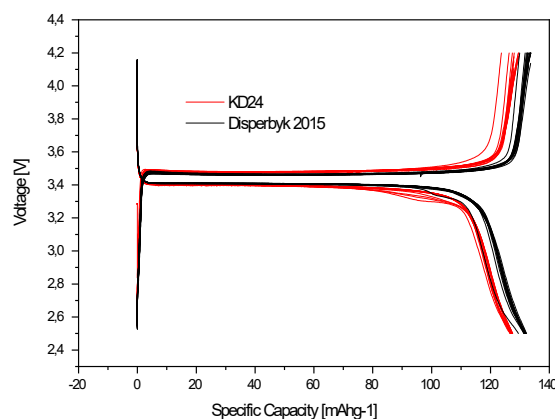


Figura 16: profili di tensione vs. capacità specifica di campioni realizzati con ricetta *c* con due diversi disperdenti.

La Figura 16 mette a confronto l'efficacia dei disperdenti Disperbyk 2015 e KD24, verificata su due nastri catodici ottenuti tramite la ricetta c. Nel caso del KD24 si osservano valori di capacità specifica inferiori rispetto al Disperbyk 2015. Inoltre, le curve relative al KD24 mostrano in scarica un'alterazione del profilo probabilmente causato da reazioni parassite. Questa ipotesi è confermata dal fatto che il fenomeno tende a scomparire nel tempo.

Dal confronto dei profili di potenziale di un elettrodo ottenuto senza disperdente e con KD24 (Figura 17) si può osservare una sostanziale sovrapposizione. Le curve presentano il medesimo andamento, la presenza del KD24 comporta un aumento dell'isteresi tra il processo di carica e di scarica con una conseguente sovratensione di circa 0.1V.

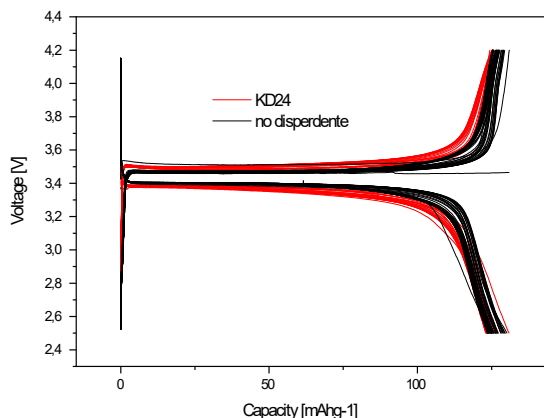


Figura 17: Profili di tensione vs capacità specifica di campioni realizzati con ricetta a con o senza disperdente.

2.2.3 Buone procedure per l'operatore

Come già accennato in precedenza, talvolta i primi cicli delle celle mostrano un andamento anomalo che è ragionevolmente attribuibile a tracce di umidità nell'elettrodo. Per protocollo, le stese, prima di essere usate per produrre l'elettrodo, sono lasciate asciugare a temperatura ambiente e poi collocate in camera secca per almeno 24 ore prima di essere montate nella cella, sempre in camera secca. Per questa ragione è stato difficile capire la fonte di queste tracce di umidità. Per risolvere questo problema sono state intraprese una serie di prove parallele. Lo stesso nastro catodico è stato testato prima e dopo essere stato essiccato in stufa alla temperatura di 150°C per 24h, ma nonostante ciò continuava a mostrare queste scariche anomale nei primi due cicli. Sugli additivi sono state effettuate prove termiche per escludere che il processo di essiccazione potesse alterarne la natura ma i più sensibili alla temperatura (PEG300 e CRILAT7829) sono risultati stabili almeno fino a 200°C, temperatura alla quale si esclude che la cella possa arrivare nelle condizioni di scarica e carica elettrochimica a cui è sottoposta. Dopo numerosi tentativi è stato verificato che la ragione del profilo anomalo è legata al mancato uso della mascherina durante il procedimento di montaggio della cella. Il vapore acqueo proveniente dalla respirazione veniva rapidamente catturato dai materiali anidri e dava origine alle anomalie registrate durante i primi cicli di carica e scarica. Per questo motivo è diventata buona pratica utilizzare mascherine protettive durante l'assemblaggio delle celle.

2.3 La realizzazione di un elettrodo catodico di 26 cm²

Alla luce delle considerazioni sperimentali fatte fino ad adesso, la ricetta denominata "c" è stata usata per realizzare un elettrodo di dimensioni superiori. Nello specifico sono stati utilizzati il *Compact Tape Casting Film Coater* e lo *Pneumatic Die Cutter* della MTI Corporation per produrre nastri catodici della dimensione di 57mm(L) x 44mm(W) (Figura).

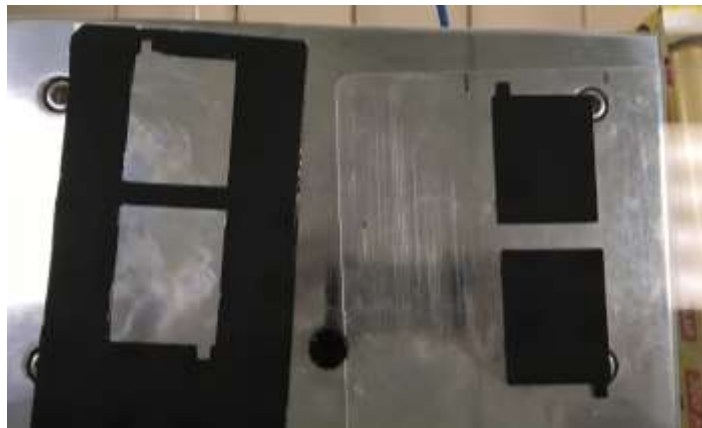


Figura 18: nastro catodico sagomato

L'inchiostro è stato realizzato nelle proporzioni riportate in Tabella 10.

Tabella 10: composizione percentuale della fase secca e rapporto liquido secco utilizzate per la preparazione degli slurry per la realizzazione degli elettrodi di dimensione di 57mm(L) x 44mm(W).

MATERIALE	wt %
C	9,3 %
m.a.	84,0 %
CRILAT 7829	3,7 %
Disperdente (Disperbyk 2015)	3,0 %
Rapporto liquido/secco	0,8 /1

La stesa è stata realizzata con la racla, posizionata all'altezza di 250 μm alla velocità di 50 mm al secondo. Il nastro ottenuto è stato inizialmente essiccato a temperatura ambiente e poi portato in camera secca per 24 ore. La stesa risulta ottenuta è risultata priva di crepe e con un'ottima adesione al portacorrente di alluminio. L'altezza media del coating dopo completa essiccazione era di 110 μm . A causa della maggiore estensione della stesa, tuttavia, l'altezza è piuttosto disomogenea ed è stato necessario un passaggio attraverso i rulli della calandra all'altezza di 120 μm ed alla temperatura di 40°C per omogeneizzare la stesa.

Da tre stese effettuate sono stati ricavati 6 elettrodi che, come mostrato in Tabella 11, hanno mostrato una variabilità di peso piuttosto ampia. Escludendo i catodi C1 e C6, i cui pesi si discostano molto dai valori degli altri, il carico medio è di 13,4 mg/cm^2 . Tra la testa e la coda delle stese si riscontra sempre un abbassamento dell'altezza dello strato essiccato anche del 30%. È la ragione per cui i catodi, nonostante la stessa formulazione e la stessa procedura di deposizione, differiscono molto in carico.

Tabella 11: peso del coating, del materiale attivo e del carico catodico (espresso come mg di materiale attivo per centimetro quadrato di elettrodo).

	Peso del coating	Materiale attivo	Carico
C1	374,4 mg	314,5 mg	12 mg/cm^2
C2	488,6 mg	376,8 mg	14,4 mg/cm^2
C3	413,5 mg	347,3 mg	13,3 mg/cm^2
C4	427,4 mg	359,0 mg	13,7 mg/cm^2
C5	441,8 mg	371,01mg	14,2 mg/cm^2
C6	172,0 mg	144,5	5,5 mg/cm^2

Per realizzare l'inchiostro per i 6 catodi sono state triplicate le quantità degli ingredienti rispetto alle prove effettuate fino ad ora.

Dal campione C2 è stato ricavato un elettrodo che è stato testato come catodo in una *coin cell*.

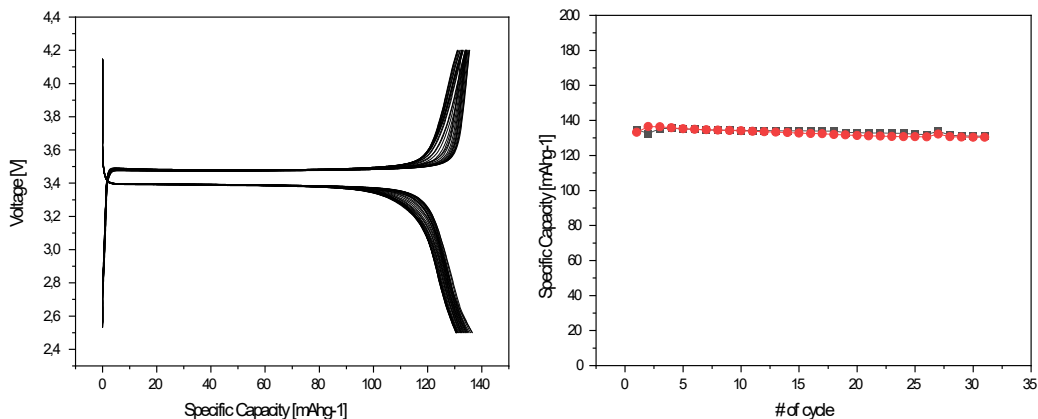


Figura 19: profili di tensione (sinistra) e andamento della capacità specifica in funzione del numero di cicli (destra) per una coin cell ottenuta ritagliando un elettrodo dalla stesa elettrodo denominata C2.

La Figura 19 riporta i risultati della caratterizzazione elettrochimica. La capacità specifica osservata è di 138 mAhg⁻¹, dopo 30 cicli si riscontra una diminuzione della capacità specifica pari al 4,3 % del valore iniziale. L'efficienza Coulombica è del 99,1 %.

2.3.1 Morfologia del nastro elettrodoico

La morfologia e la composizione del catodo C2 è stata valutata tramite Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) generando immagini a basso od elevato ingrandimento sia con elettroni secondari a bassa energia sia con elettroni retro-diffusi. Gli elettroni secondari vengono espulsi dalle bande di conduzione o valenza degli atomi del campione mediante interazioni di dispersione anelastica con gli elettroni provenienti dal filamento del microscopio. A causa della loro bassa energia, questi elettroni provengono da pochi nanometri al di sotto della superficie del campione.

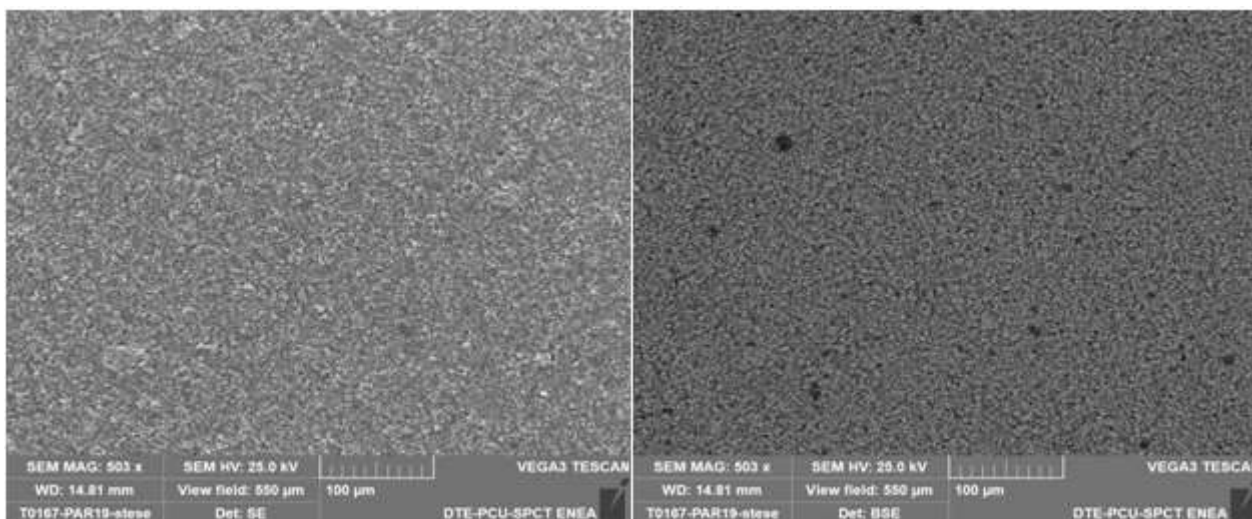


Figura 20: immagini SEM (500X) del catodo C1 realizzata con elettroni secondari (sinistra) e retro diffusi (destra).

Gli elettroni retrodiffusi sono costituiti da elettroni ad alta energia originati dal fascio di elettroni, che vengono riflessi o dispersi indietro dal volume di interazione del campione mediante interazioni di dispersione elastica con atomi di campione. Poiché gli elementi pesanti (alto numero atomico) retro diffondono gli elettroni più fortemente degli elementi più leggeri (basso numero atomico), gli stessi appaiono

più luminosi. Pertanto, nell'immagine ad elettroni retrodiffusi sarà possibile osservare un contrasto di luminosità tra aree con diverse composizioni chimiche. La Spettroscopia a Dispersione di Energia (EDS) è stata infine utilizzata per mappare la composizione chimica del campione. La Figura 20 mostra le immagini a basso ingrandimento ottenute con elettroni secondari e retro-diffusi. Complessivamente il campione risulta compatto e non sono evidenti crepe nelle aree osservate. La superficie del campione si presenta piuttosto omogenea, anche se sono presenti alcuni punti vuoti di dimensione micrometrica, maggiormente evidenziabili nelle immagini ad elettroni retrodiffusi.

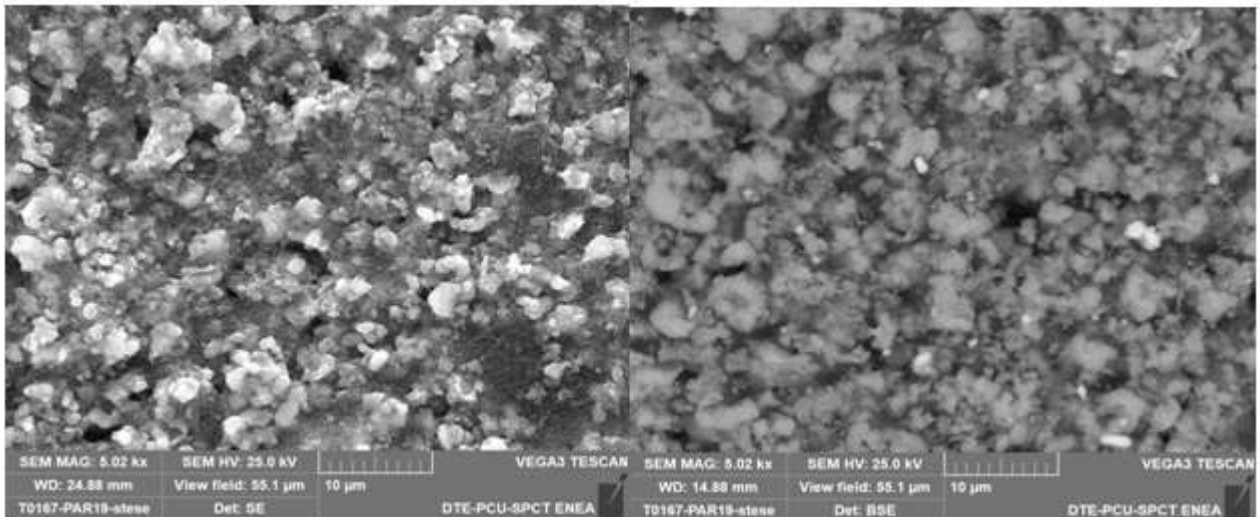


Figura 21: immagini SEM (5000X) del catodo C1 realizzata con elettroni secondari (sinistra) e retro-diffusi (destra).

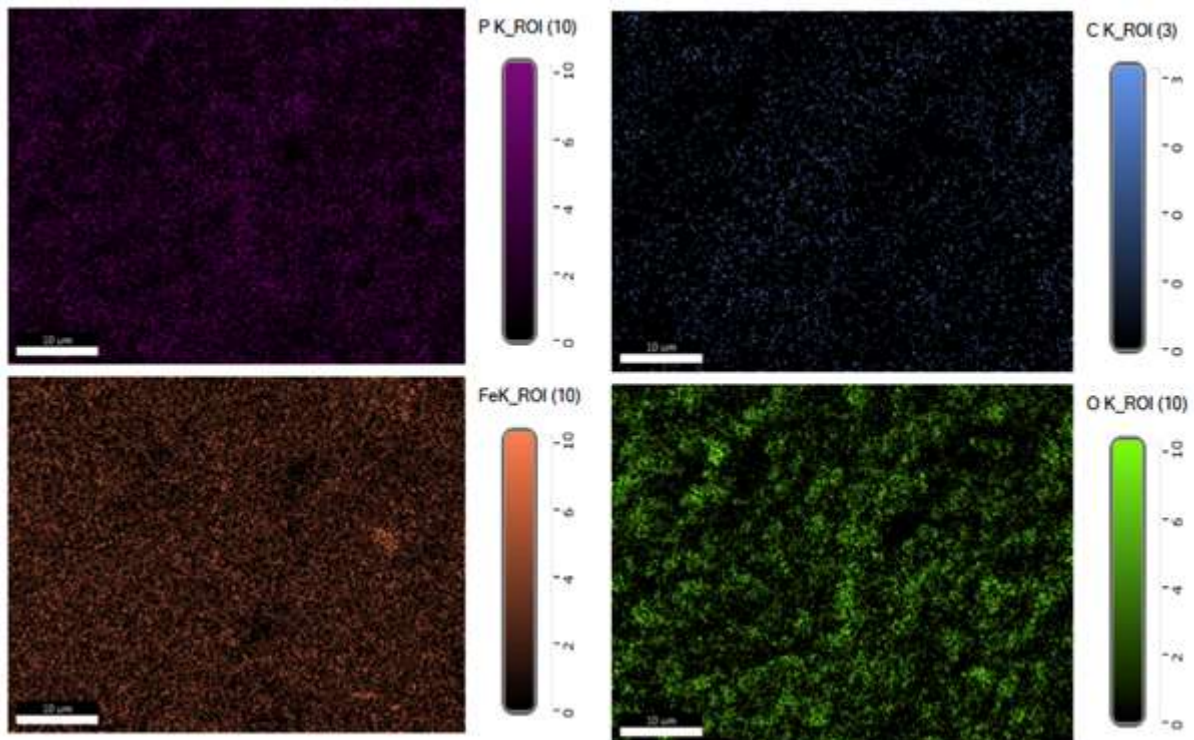


Figura 22: mappe EDS di un'area del catodo C2 registrata a 5000X. Gli elementi che sono stati mappati sono il potassio (in alto a sinistra), il carbonio (in alto a destra), il ferro (in basso a sinistra) e l'ossigeno (in basso a destra).

La morfologia del nastro elettrodico, quando osservata ad elevato ingrandimento, appare granulosa ma molto omogenea. Si riescono ad apprezzare i grani del materiale attivo che presentano una dimensioni che variano tra i 5 e i 20 μm (Figura 21). La mappatura EDS mostra un elettrodo abbastanza omogeneo, i cui gli elementi potassio, ferro e ossigeno (tutti ascrivibili al materiale attivo) sono uniformemente distribuiti all'interno dell'area mappata. Anche il carbonio (riconducibile al carbone utilizzato come additivo per aumentare la conducibilità elettrica dell'elettrodo) risulta uniformemente distribuito. Questi risultati sono indice della buona qualità della procedura di miscelazione ottenuta usando il miscelatore ARE-230.

2.4 Ottimizzazione delle proprietà meccaniche del nastro anodico e delle proprietà elettrochimiche

2.4.1 Prove preliminari:

L'ottimizzazione dell'anodo di grafite ha occupato la seconda parte delle attività di questo anno. L'inchiostro è stato realizzato aggiungendo alla polvere di grafite una piccola quantità di carbone al fine di rendere la pasta più conduttiva. La polvere è stata preparata miscelando le componenti con il ball-milling assiale per 2h con sfere di vetro. I singoli ingredienti e la miscela finale dopo ball-milling sono stati setacciati con setacci da 250 μm . L'aggiunta del collante conferisce compattezza e adesione dell'inchiostro al substrato. Nella Tabella 11 sono descritte le modalità di aggiunta dei componenti e di miscelazione adottate nella prima ricetta che è stata provata:

Tabella 12: modalità di inserimento dei componenti e condizioni di agitazione dello slurry per la preparazione dell'anodo di grafite. Prima prova.

H ₂ O	
0,70 g CRILAT 7829	
10,5 g Grafite/C 5%	
	10' @2000 rpm
H ₂ O	
	2' @2000 rpm

Nonostante l'alta energia della miscelazione, l'inserimento di tutti gli ingredienti insieme ha comportato una forte disomogeneità che si è riscontrata in un anodo polveroso, granuloso e non stendibile (Figura 23). In più, si è notato che nelle fasi finali del processo di miscelamento l'inchiostro subiva un surriscaldamento eccessivo.



Figura 23: anodo realizzato secondo la ricetta riportata in tabella 11.

Dalla foto della stesa risulta evidente che ci sono due grossi problemi: (i) la scarsa adesione dell'inchiostro al substrato e (ii) la granulosità e polverosità della stesa. Così come nel caso dei catodi, si è pensato di effettuare

una miscelazione più dolce e di aggiungere gli ingredienti dell'elettrodo in fasi separate. È stata quindi adottata la procedura riportata in Tabella 12.

Tabella 13: modalità di inserimento dei componenti e condizioni di agitazione dello slurry per la preparazione dell'anodo di grafite. Seconda prova.

H ₂ O CRILAT 7829	
	5' ancoretta magnetica
Grafite/C	10' @1000 rpm
H ₂ O	2' @1000 rpm

L'utilizzo di questa procedura ha comportato un netto miglioramento della qualità dello slurry rispetto alla prima prova, anche se le stese, come si può osservare in Figura 24, sono ancora insoddisfacenti nella maggior parte dei casi. L'adesione è pessima, lo slurry, durante la stesura, scivola lungo la superficie del rame e la lama si trascina via l'inchiostro, anche se si usano velocità basse di stesura e inchiostro molto liquido.



Figura 24: anodo realizzato secondo la ricetta riportata in tabella 12 su rame liscio.

Partendo dalla ricetta in tabella 12, sono stati preparati due tipi di inchiostro che sono stati poi depositati su due tipi differenti rame come substrato. I due inchiostri differiscono per la percentuale di carbone (5% o 2%) rispetto al peso della grafite e i due fogli di rame differiscono per rugosità e spessore: liscio con spessore di 35 µm uno (nel testo Cu-liscio) e rugoso con spessore di 10 µm l'altro; quest'ultimo è noto come rame cotto (nel testo Cu-cotto).

Nelle Tabella 13 sono riportate le percentuali in peso dei due inchiostri.

Tabella 14: composizione percentuale della fase secca e rapporto liquido secco utilizzate per la preparazione degli slurry anodici contenenti il 5 ed il 2% di carbone.

MATERIALE	C al 5% wt %	C al 2% wt %
C	4,6 %	1,9 %
Grafite	92,4 %	95,2 %
CRILAT 7829	3,0 %	2,9 %
Rapporto liquido/secco	0,5/1	0,5/1

Si osserva che il rapporto liquido secco è sostanzialmente uguale ma gli inchiostri con minor carbone sono risultati meno viscosi rispetto ai campioni al 5%. Complice anche la caratteristica della superficie del rame, con entrambi gli inchiostri, sul Cu liscio lo slurry “scivola” lungo la direzione di movimento della racla mentre nel substrato di rame rugoso ciò non accade e l’inchiostro rimane più adeso e compatto. Il Cu cotto, tuttavia, risulta essere più poroso e si nota spesso, subito dopo aver steso l’inchiostro, la separazione del solvente dalla parte solida.

Le stese sono state realizzate con la racla a due spessori piuttosto bassi: 50 μm e 70 μm . In via approssimativa sono gli spessori necessari per ottenere anodi che siano bilanciati con i catodi già realizzati. Diversamente dai nastri catodici, in cui l’obiettivo è produrre nastri molto spessi -con tutte le problematiche del cracking che comporta- nel caso degli anodi, al contrario, la difficoltà risiede proprio nel fatto che questi devono essere realizzati con spessori molto sottili. Come accennato prima, i nastri prodotti su Cu-cotto sono migliori di quelli realizzati su Cu liscio ma la loro rugosità (il cui massimo è tra i 50 e i 60 μm di spessore) determina che parte del rame si intraveda ancora dopo la deposizione sui coating a 50 μm , un po’ meno su quelli realizzati a 70 μm .



Figura 25: anodo realizzato secondo la ricetta riportata in tabella 12 su rame cotto.

Le prove effettuate sui quattro campioni sono riportate in Figura 26. Nel caso del campione carbone 5% su Cu liscio (in alto a sinistra) la cella non ha mostrato un funzionamento corretto: dopo aver effettuato alcuni cicli a bassa capacità (circa 50 mAhg^{-1}) la capacità è improvvisamente salita ai valori tipici della grafite (300 mAhg^{-1}) per poi tornare con la stessa imprevedibilità a bassi valori di capacità. Dopo circa 25 cicli la capacità è di nuovo aumentata ma i valori hanno iniziato a variare in maniera del tutto casuale. Questo tipo di elettrodo non risulta adatto all’uso in batteria. Nei restanti casi si osserva un valore iniziale di capacità specifica (300 mAhg^{-1}) che tende a diminuire in modo differente in base al tipo di elettrodo. La cella ottenuta con l’elettrodo di carbone al 2% su rame liscio (Figura 26 in alto a destra) mostra una rapida diminuzione dei valori di capacità, dopo 16 cicli smette di funzionare. Nel caso dell’elettrodo di carbone al 2% su rame cotto (Figura 26 in basso a destra) la perdita di capacità nel tempo risulta più contenuta, tuttavia dopo 40 cicli si è ridotta della metà rispetto al valore iniziale. La cella ottenuta con l’elettrodo di carbone al 5% su rame cotto mostra il migliore comportamento e risulta maggiormente stabile nel tempo. Dopo 50 cicli si osserva un valore di capacità specifica di 250 mAhg^{-1} (Figura 26 in basso a sinistra).

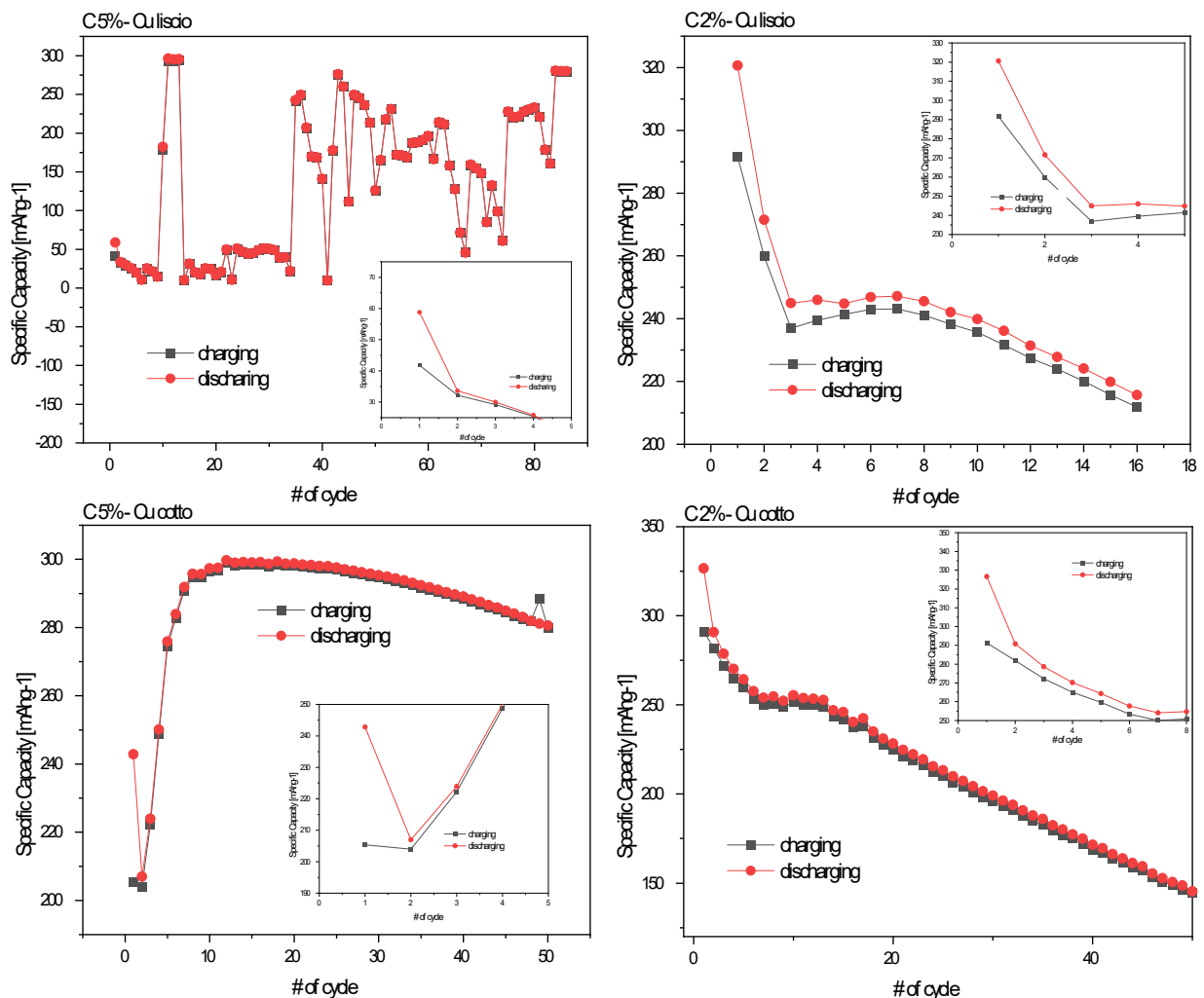


Figura 26: Profili di capacità specifica degli anodi testati in funzione del numero di cicli di carica e scarica. Nell'inserto, particolare dei primi cicli di carica e scarica.

3 Conclusioni

In questo anno di attività è stato affrontato l'obiettivo di trovare una formulazione adeguata per realizzare catodi a base di LiFePO_4 in un solvente acquoso. Il principale problema riscontrato è stato che inizialmente i nastri elettrodici si mostravano discontinui a causa di un massiccio fenomeno di cracking del coating e una scarsa adesione al substrato. Sono stati fatti numerosi tentativi con l'idea di migliorare questi aspetti, orientati sia a cambiare la formulazione degli inchiostri per modificare le caratteristiche reologiche sia con l'intervenire sul processo fisico di miscelazione.

Si è osservato che l'azione del disperdente è certamente valorizzata da una miscelazione dolce dell'additivo con la polvere di materiale attivo e che sostituire il solvente acquoso con la miscela IPA- H_2O nel tentativo di abbassare la tensione superficiale dell'acqua comporta soltanto un aumento delle variabili e nessuna soluzione sul fronte della qualità dello strato. C'è da dire che, nell'ottica della economicità del processo e della sua eco-sostenibilità, l'inserimento dell'alcool isopropilico allontana il lavoro dagli obiettivi preposti. Per questa ragione questa strada sperimentale è stata abbandonata al primo fallimento.

È stato individuato nell'ARE-250 [THINKY] usato a basse velocità un validissimo strumento per accelerare efficacemente i tempi della miscelazione meccanica.

Molta attenzione è stata data alla riduzione del carbone conduttivo. L'approccio si è rivelato il più efficace, dal momento che si è arrivati a ridurre la quantità di acqua di due terzi rispetto alle quantità usate inizialmente. Ciò ha comportato una sensibile riduzione della differenza volumetrica tra inchiostro umido e secco con grossi vantaggi:

- la riduzione del cracking in solvente acquoso;
- il miglioramento del carico di materiale attivo;
- maggiore adesione al substrato;
- maggiore compattezza e omogeneità del sistema con fine distribuzione di tutti i materiali.

Per quanto riguarda la componente catodica, l'obiettivo sarà riuscire a rendere i nastri elettrodi omogenei lungo tutta la loro lunghezza. Si è visto che c'è una forte differenza di spessore tra la testa e la coda della stesa che rende la produzione di catodi un processo poco riproducibile anche all'interno della stesa stessa.

La ricerca sperimentale si muoverà anche nella direzione di riuscire a conferire stabilità delle celle per renderle adatte a funzionare anche per un numero elevato di cicli.

L'attività sperimentale è proseguita con la realizzazione di anodi di grafite con carichi di materiale attivo tali da bilanciare i catodi qui realizzati con lo scopo di montare direttamente la cella completa e testarla. I risultati per gli anodi non sono ancora soddisfacenti tuttavia dalle prime prove si è riusciti ad individuare le criticità che devono essere superate come la compattezza del ricoprimento e la stabilità a lunghi cicli, lavorando sull'utilizzo di collanti di diversa natura, prevedendo l'eventuale uso di disperdenti e nuovi substrati.

4 Riferimenti bibliografici

1. S.F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, and M. Winter, "Low Cost, Environmentally Benign Binders for Lithium-Ion Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (2010), A320.
2. Z. Du, K.M. Rollag, J. Li, S.J. An, M. Wood, Y. Sheng, P.P. Mukherjee, C. Daniel, D.L. Wood III, "Enabling aqueous processing for crack-free thick electrodes", *Journal of Power Sources*, 354 (2017), 200-206.
3. C. Birkl, E. Mcturk, M. Roberts, P. G. Bruce, D. Howey, "A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015), 2271-2280.
4. W. Percher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, "Optimizing the surfactant for the aqueous processing of LiFePO_4 composite electrodes", *Journal of Power Source* 195 (2010) 2835-32843.
5. P.P. Prosini, *Modeling the Voltage Profile for LiFePO_4* , *J of Electrochemical Society*, 152 (2005) A1925-A1929