

Ricerca di Sistema elettrico



Studio di materiali avanzati per le batterie Litio ione e sviluppo di tecniche di manufacturing (LA1.11)

A.Celeste, M. Tuccillo, M. Paolacci, S. Brutti, L. Silvestri, P. Reale,
A. Santoni, A. Aurora, M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro,
G. Sico, R.Chierchia, N. Lisi, P. P. Prosini e M. Di Carli

Studio di materiali avanzati per le batterie Litio ione e sviluppo di tecniche di manufacturing

A. Celeste*¹, M. Tuccillo*¹, M. Paolacci*¹, S. Brutti*¹, L. Silvestri*², P. Reale*², A. Santoni*²,
A. Aurora*², M. Montanino*², A. De Girolamo Del Mauro*², G. Sico*², R. Chierchia*², N.
Lisi*², P.P. Prosini*² e M. Di Carli*²

*¹ Dipartimento di Chimica presso l'Università "La Sapienza"

*² ENEA-Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e l'energia, sviluppo economico sostenibile

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *tema di ricerca 1.2*

Linea di attività: *1.11*

Responsabile del Progetto: Margherita, Moreno, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Mariasole Di Carli, ENEA

Mese inizio previsto: 1.1.2022

Mese inizio effettivo: 1.1.2022

Mese fine previsto: 30.6.2023

Mese fine effettivo: 30.6.2023

Indice

1	RISULTATI ATTESI.....	4
2	RISULTATI OTTENUTI	5
3	PRODOTTI ATTESI	25
4	PRODOTTI SVILUPPATI	26
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	27
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	28
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	29
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE	33
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE	34
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE.....	35

1 Risultati attesi

1.1 Studio di ossidi lamellari sovrastechiometrici in litio dopati con il ferro

- Capacità da parte dei materiali di mantenere capacità specifiche di almeno 100 mAh/g a 400 mA/g ed efficienza Coulombica >90% quando sottoposti a test in celle a litio a diversa densità di corrente.
- Calcolo del coefficiente di diffusione del Li, mediante misure di voltammetrie cicliche tra 2-4.8V effettuate a diverse velocità di scansione (0.05-0.1-0.3-0.5-0.7-1 mV/s).
- Analisi post-mortem sugli elettrodi dopo 1 e 50 cicli di carica/scarica per valutare l'impatto dell'aggiunta del Fe sulle proprietà elettrochimiche.

1.2 Nanofili di silicio per CVD

- Crescita mediante CVD di nanofili di silicio coperti da carbone su supporto di carbon paper.
- Ottimizzazione dei parametri sperimentali di flusso, pressione, temperatura e tempo per governare lo spessore del conseguente strato di carbonio.
- Studio della copertura con carbonio attraverso spettroscopia di fotoemissione elettronica (XPS), tramite il rapporto tra i segnali di fotoemissione C1s/Si2p.
- Indagini SEM e XPS post mortem per verificare la natura e la distribuzione dei prodotti di decomposizione all'interfase in confronto a nanofili di silicio puri, non ricoperti.

1.3 Elettrodi compositi basati sul grafene

- sviluppo di materiali attivi nanocompositi e nanostrutturati a base di carbonio in forma di grafene 3D o carbon nanowalls prodotto mediante pirolisi del metano, e con tecniche di tipo deposizione chimica da fase vapore con l'ausilio di un plasma.
- fabbricazione dell'elettrodo per applicazioni come anodi o catodi a base di silicio e zolfo, rispettivamente in accumulatori di tipo ionico.
- testing in batterie a bottone su scala di laboratorio

1.4 Separatori polimerici per elettrofilatura

- Preparazione di separatori prototipali mediante metodica di elettrofilatura.
- Caratterizzazione della microstruttura mediante SEM per stimare la distribuzione del diametro delle fibre e misurare lo spessore della cross-section.
- studio dell'effetto del processo di riduzione dello spessore per RollPress a freddo (20-60 μ n).
- Valutazione delle prestazioni elettrochimiche delle membrane di maggior interesse come separatori nelle semi-celle LFP/Li e analisi EIS per valutare la resistenza ionica e la resistenza al trasferimento di carica.

1.5 Manufacturing

Produzione elettrodi attraverso due diverse metodologie e validazione in semi cella con 10 cicli di carica e scarica a C/10 e C/20.

2 Risultati ottenuti

2.1 Studio di ossidi lamellari sovrastechiometrici in litio dopati con il ferro

Tabella 1. Elenco dei campioni analizzati.

Nome campione	Rapporto molare Li/Mn/Ni/Fe	Stechiometria
LRLO_pristine	1/0.5/0.1/0	$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$
Fe-LRLO_01	1/0.5/0.1/0.025	$\text{Li}_{1.23}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.123}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$
Fe-LRLO_02	1/0.475/0.1/0.025	$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.595}\text{Ni}_{0.125}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$
Fe-LRLO_03	1/0.45/0.1/0.025	$\text{Li}_{1.27}\text{Mn}_{0.57}\text{Ni}_{0.13}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$
Fe-LRLO_04	1/0.5/0.125/0.025	$\text{Li}_{1.21}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.15}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$
Fe-LRLO_05	1/0.475/0.125/0.025	$\text{Li}_{1.23}\text{Mn}_{0.585}\text{Ni}_{0.155}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$
Fe-LRLO_06	1/0.45/0.125/0.025	$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.565}\text{Ni}_{0.155}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$

La tabella 1 riassume i materiali dopati ferro oggetto di studio. I materiali sono stati sintetizzati a partire dal composto con stechiometria $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.625}\text{Ni}_{0.125}\text{O}_2$ [1] e ne sono state variate le quantità di manganese e nichel e ne è stato aggiunto il ferro.

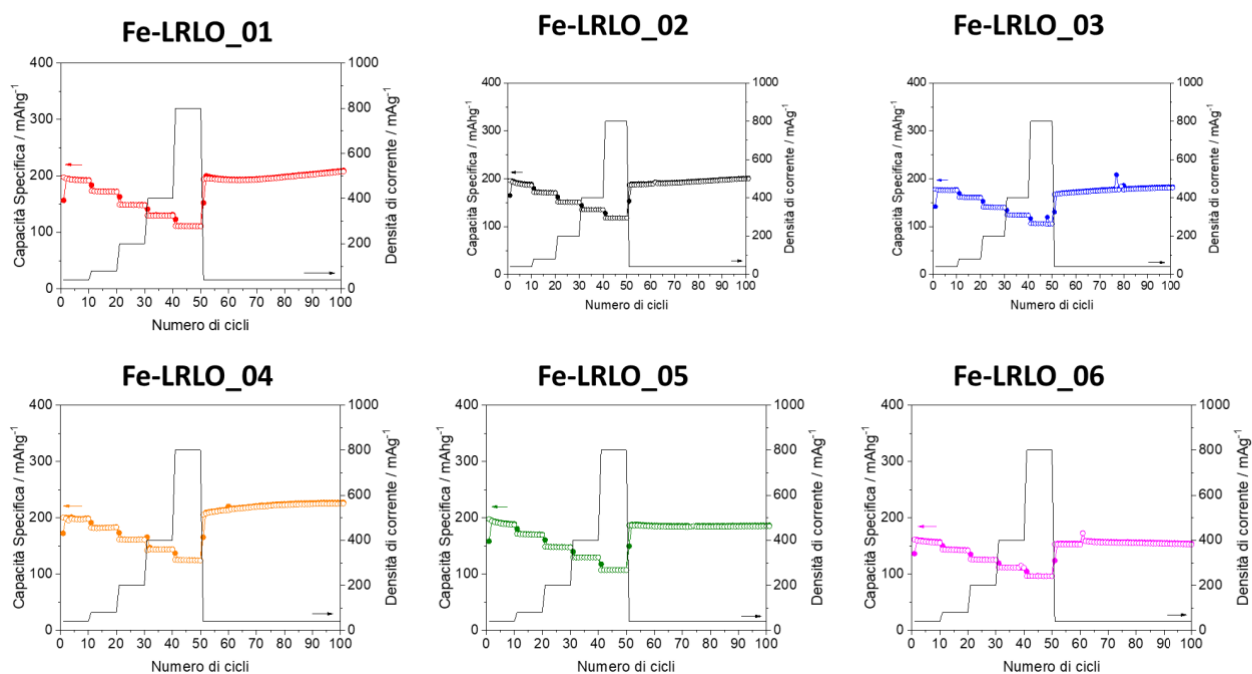


Figura 1. Capacità specifica vs numero di cicli ottenuti in cella a litio tra 2-4.8V a diverse densità di corrente (da 40 a 800 mA/g) per i campioni LRLO dopati con il ferro.

La Figura 1 riporta i risultati ottenuti dai test elettrochimici, per i 6 materiali dopati con il ferro. I test sono stati effettuati mediante ciclagioni galvanostatiche in celle a litio, utilizzando un range di potenziale tra 2 e 4.8V e variando la densità di corrente da 40 mA/g (corrispondente a C/10) fino a 800 mA/g (corrispondente a 2C). Dai grafici in Figura 1, si nota che, per tutti i campioni, la capacità specifica si mantiene stabile nel corso della ciclazione e che l'efficienza Coulombica si avvicina al 99%. Come riassunto nella tabella 2, tutti i materiali possiedono una capacità specifica intorno ai 200 mAh/g a C/10, ad eccezione dei campioni Fe-LRLO_03 e _06; e che riescono a mantenere una capacità specifica maggiore di 100 mAh/g a 1C.

Tabella 2. Capacità specifiche espresse in mAh/g ottenute alle diverse densità di corrente.

Nome Campione	C/10 (40 mA/g)	C/5 (80 mA/g)	C/2 (200 mA/g)	1C (400 mA/g)	2C (800 mA/g)	C/10 (40 mA/g)
Fe-LRLO_01	193.42	172.45	148.53	129.67	111.02	197.27
Fe-LRLO_02	189.37	170.66	150.88	135.27	117.99	192.57
Fe-LRLO_03	176.08	160.6	140.32	123.93	105.85	175.39
Fe-LRLO_04	197.63	182	160.98	143.62	124.65	219.31
Fe-LRLO_05	190.66	170.26	147.89	129.60	107.28	184.58
Fe-LRLO_06	157.58	142.66	125.57	111.96	96.32	154.87

Mediante misure di voltammetria ciclica a diverse velocità di scansione, è stato calcolato il coefficiente di diffusione del litio. In Figura 2, vengono riportati i voltammogrammi e il fit ottenuto per il campione Fe-LRLO_01 come esempio delle misure effettuate. Mediante l'utilizzo dell'equazione di Randles-Sevcick,[2] abbiamo ottenuto i valori riportati nella tabella in Figura 2c. Tutti i campioni mostrano valori nello stesso ordine di grandezza. Valori più bassi sono stati ottenuti per i campioni Fe-LRLO_02, _05 e _06.

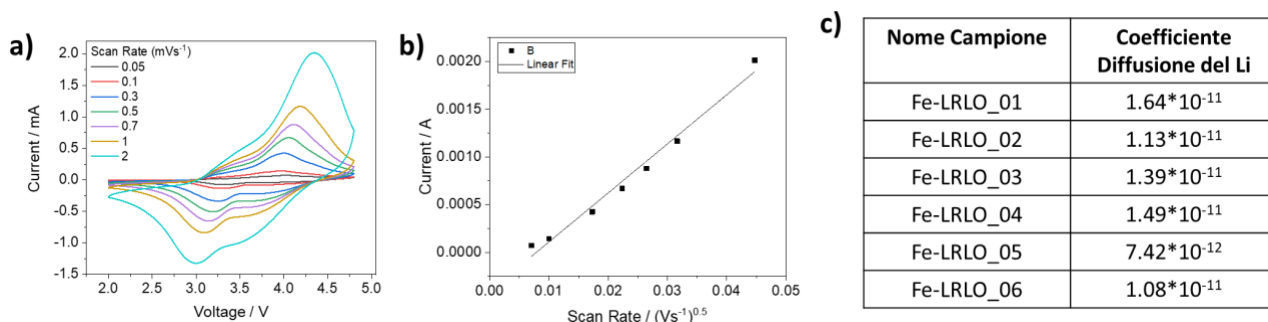


Figura 2. a) voltammogramma e b) fit lineare ottenuto da cicli di voltammetria a diversa velocità di scansione del campione Fe-LRLO_01 e c) tabella riassuntiva dei valori dei coefficienti di diffusione del litio calcolati per tutti i campioni.

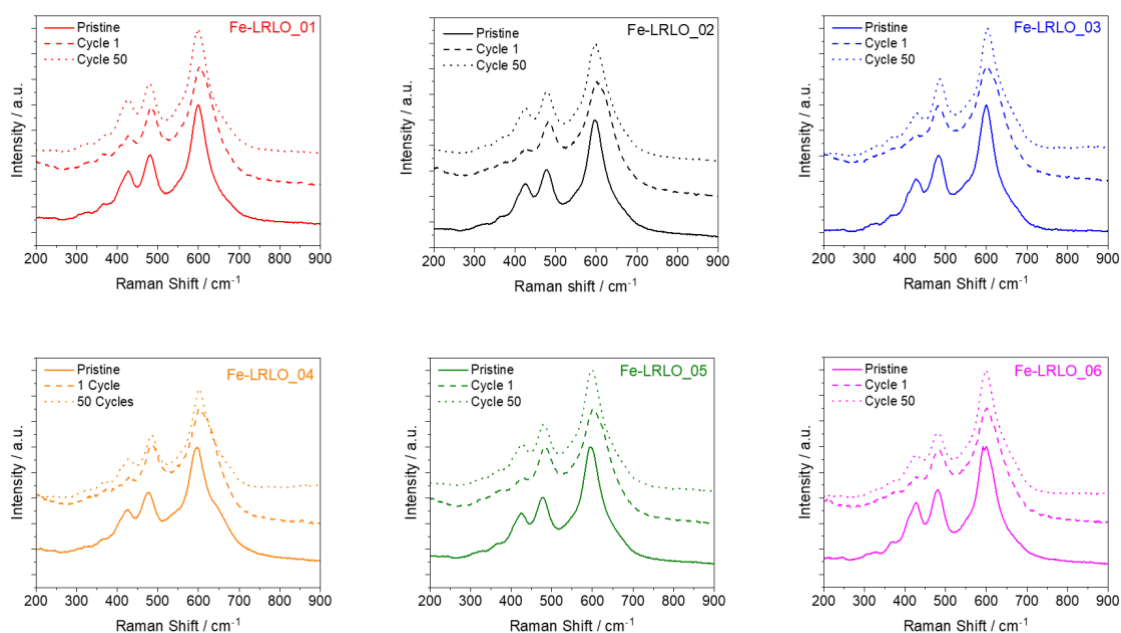


Figura 3. Spettri Raman acquisiti sugli elettrodi di LRLO dopati con il ferro nello stato iniziale, dopo 1 ciclo e dopo 50 cicli di carica/scarica a 40 mA/g tra 2-4.8V in cella a litio.

La serie dei 6 campioni dopati con il ferro sono stati, inoltre, analizzati mediante spettroscopia Raman. La Figura 3 mostra il confronto degli spettri ottenuti per il campione prima della ciclazione, dopo 1 e 50 cicli. Lo spettro Raman è caratterizzato dai modi vibrazionali associabili alla fase monoclinica e alla fase romboedrica di cui questi materiali sono costituiti. Come si può notare dalla Figura 3, tutti i campioni mantengono inalterata la loro struttura dopo 50 cicli, segno di una maggiore resilienza strutturale di questi materiali rispetto al materiale non dopato.

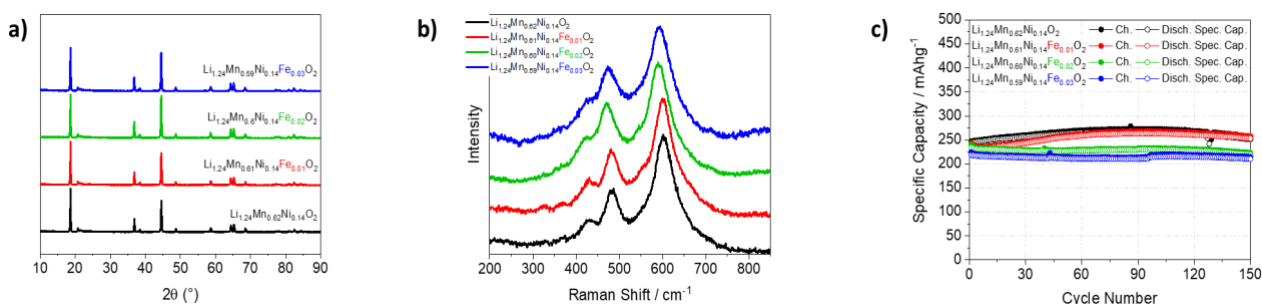


Figura 4. a) diffrattogrammi, b) spettri Raman e c) capacità specifica vs numero di cicli ottenuti per i campioni LRLO dopati con diverse quantità di ferro, $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.62-x}\text{Ni}_{0.14}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (con $x=0, 0.01, 0.02$ e 0.03).

Infine, vengono riportati i risultati ottenuti su un'ulteriore serie di Li-rich la cui stechiometria è stata variata mediante aggiunta progressiva di quantità diverse di ferro. L'obiettivo è stato quello di verificare l'influenza della quantità di ferro sulle performance elettrochimiche del materiale Co-free. Le figure 4a e 4b mostrano i diffrattogrammi e gli spettri Raman ottenuti per i 4 campioni analizzati. L'aggiunta di ferro non modifica la struttura lamellare dei Li-rich. In Figura 4c, è possibile apprezzare

le differenze in termini di performance elettrochimiche ottenute in semi-cella a litio. In questo caso, sono state condotte delle ciclazioni galvanostatiche tra 2 e 4.8V, con una densità di corrente pari a C/10 (circa 40 mA/g). Dal confronto con il materiale privo di ferro, si nota che l'aggiunta di 0.01 di ferro non altera particolarmente la performance in cella. Si nota un profilo attivato con un leggero aumento della capacità specifica durante i primi cicli, per poi stabilizzarsi intorno ai 250 mAh/g. Nel caso, invece, dei campioni con 0.02 e 0.03 di ferro, la capacità scende leggermente (230 mAh/g per 0.02 e 215 mAh/g per 0.03). Nonostante questo, entrambe le ciclazioni risultano più stabili fino a 150 cicli. Anche per questi campioni l'efficienza Coulombica si mantiene intorno al 97%.

2.2 Nanofili di silicio per CVD

Nanofili di silicio coperti con carbonio sono stati cresciuti per CVD su substrati di carbon paper con la morfologia desiderata (Fig.5).

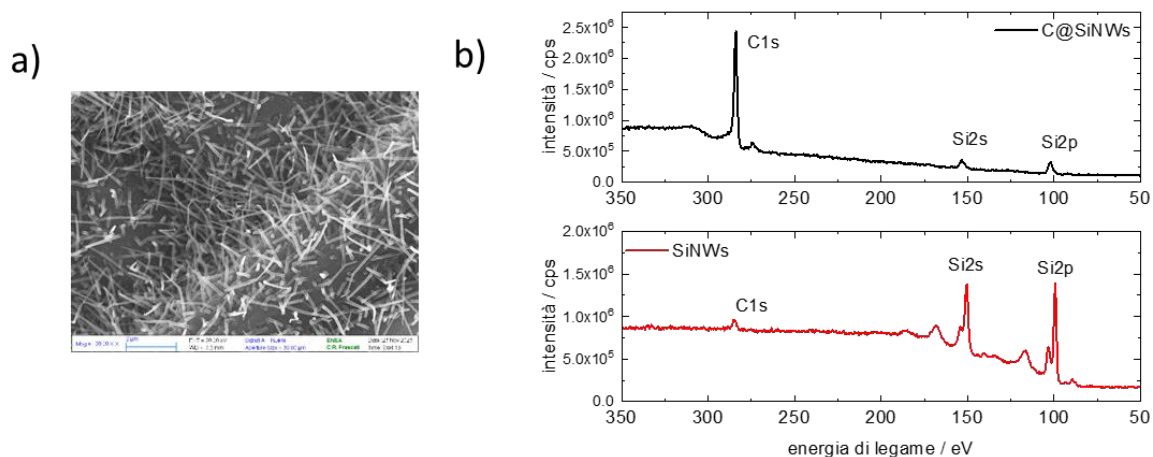


Figura 5. a) Immagine al microscopio elettronico a scansione di nanofili di silicio cresciuti su carbon paper e coperti con carbonio e b) spettri di fotoemissione di nanofili di silicio tal quali (SiNWs) e coperti da carbone (C@SiNWs).

L'indagine al microscopio elettronico a scansione (fig. 5a) evidenzia l'ottenimento di una fitta copertura del substrato, con nanofili di diametro 70-100nm e lunghezza intorno al micrometro. L'avvenuta deposizione del carbonio è verificata e quantificata con esami di spettroscopia di fotoemissione elettronica (fig.5b), l'unica tecnica sufficientemente sensibile a rilevare la presenza di pochi nanometri di carbonio. Forma e posizione del segnale di fotoemissione del carbonio 1s (C1s) consentono di distinguere la presenza di carbonio strutturale rispetto l'ubiquitario segnale dovuto alla contaminazione atmosferica.

La Figura 5b confronta lo spettro di fotoemissione dei nanofili coperti di carbonio (C@SiNWs) con quello di nanofili non ricoperti (SiNWs). L'accresciuta intensità del segnale relativo al livello C1s a 285eV indica l'avvenuta deposizione di carbonio e l'analisi delle componenti mostra anche un lieve contributo a più basse energie di legame, attribuibile alla formazione di un sottile strato di carburo di silicio all'interfase. I segnali relativi al silicio sono invece marcatamente più deboli. I nanofili di silicio tal quali mostrano sempre una certa ossidazione superficiale che era stata attribuita all'esposizione all'aria, così il segnale Si2p dei SiNWs è un doppietto con un picco a 99eV (Si⁰) ed uno a 103eV (SiO₂). I nanofili coperti con carbonio mostrano inaspettatamente di essere analogamente ossidati, poiché il debole segnale del silicio rilevato risulta largo e complesso e la sua decomposizione mostra contributi ad energie di legame tipiche dell'SiO₂, ma anche di ossidi del silicio a stato di ossidazione inferiore. Evidentemente l'ossidazione avviene nel corso della crescita, ben prima dell'esposizione all'aria, sintesi e per questo al momento si sta procedendo con una completa rivalutazione della procedura.

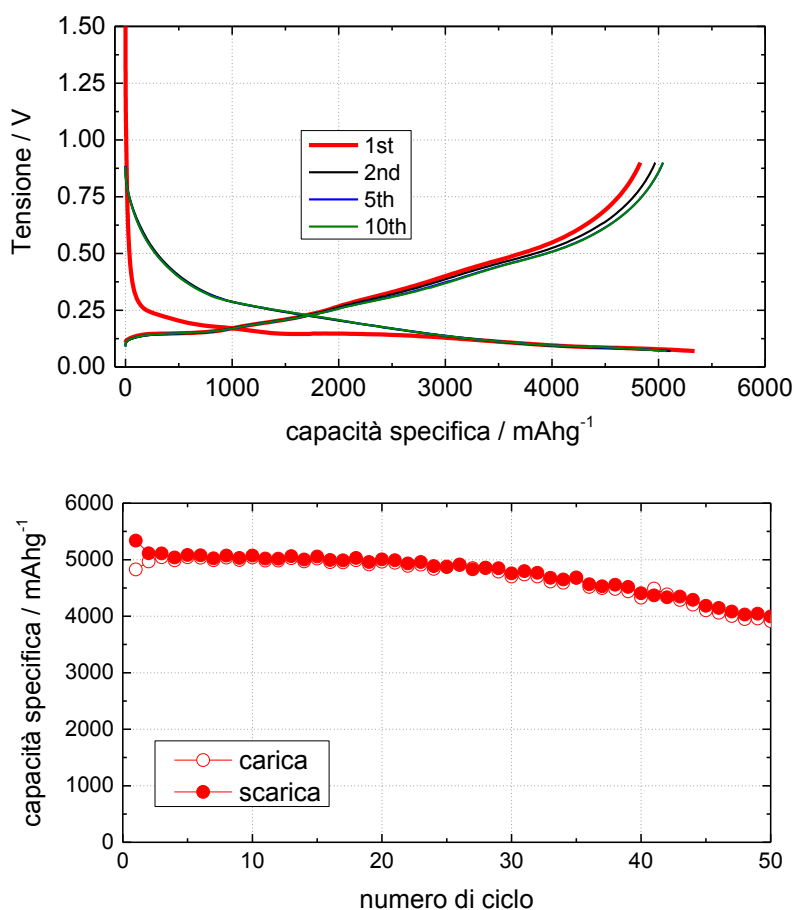


Figura 6. Ciclazioni galvanostatiche di elettrodi C@SiNWs in celle al litio. Elettrolita: LiPF₆ 1M EC:DMC (1:1). Corrente: C/5=840mA/g. Intervallo: 0.07-0.9V.

Dalla Figura 6, si può notare che le prestazioni elettrochimiche in cella degli elettrodi coperti con carbonio appaiono più stabili di quelle degli elettrodi non coperti, ma ancora con il procedere della ciclazione si osserva una certa riduzione progressiva della capacità scambiata. La capacità scambiata risulta comunque superiore a 4Ah/g.

2.3 Elettrodi compositi basati sul grafene

Le deposizioni di carbonio sono state ottenute applicando condizioni ricche di metano, confrontando crescite con 5, 10 e 15sccm di metano diluito in 120sccm di He. Nella Figura 7, accanto ad uno schema dell'apparato sperimentale utilizzato una fotografia durante la deposizione. In Figura 8 il supporto utilizzato per la deposizione del carbonio sugli elettrodi, prima e dopo la crescita del materiale. Il processo consiste nel portare ad alta temperatura (>2000°C) un filamento di grafite (una colonnina da 3mm di diametro) col passaggio di una corrente (15V, 120A), e l'applicazione di una tensione costante di polarizzazione ad un sistema di griglie e supporti per substrati di crescita. La combinazione di emissione termoionica e tensione applicata a substrato e griglia genera un plasma stabile in condizioni di campo elettrico molto basso, col passaggio di correnti di diversi Ampere, a fronte di una tensione di polarizzazione inferiore a 30V.

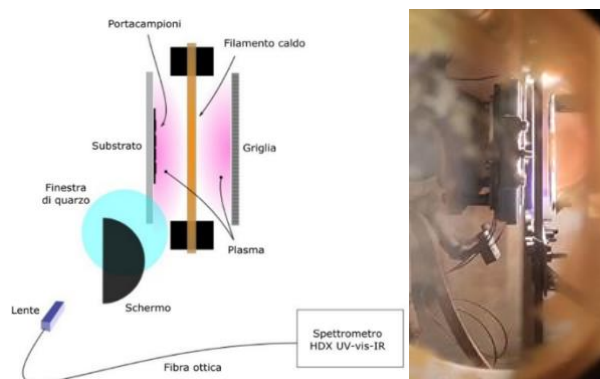


Figura 7. Schema del sistema di deposizione (al centro) ed il CVD durante le operazioni (a destra)



Figura 8. Il sistema di supporto degli elettrodi prima (a sinistra) e dopo la crescita (a destra)

Di seguito in Figura 9 e 10 riportiamo le micrografie degli elettrodi, prima della dispersione delle nanoparticelle di silicio e dello zolfo. In Figura 9 è visibile la tipica morfologia dei depositi, in una zona degli stessi dove questi sono più importanti. Possiamo notare come le fibre in certe condizioni possono passare da un diametro di 7mm fino a più di 40mm, che implica uno spessore (cilindrico) di circa 16mm. In Figura 10 vediamo la tipica morfologia del CNW carbon nanowall o grafene 3D.

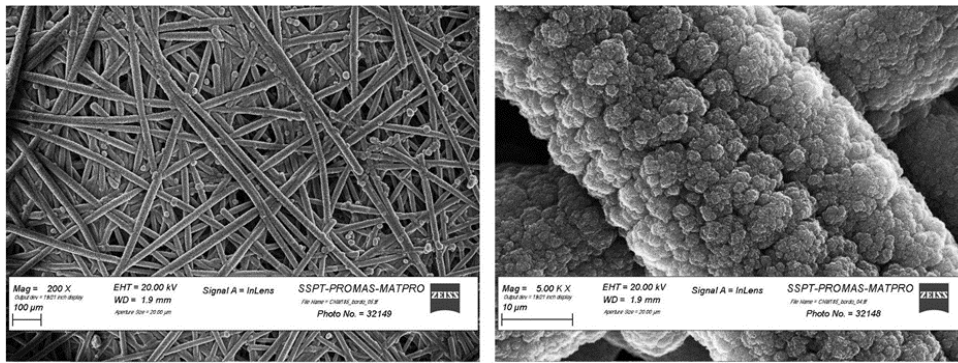


Figura 9. Micrografie SEM del campione cresciuto per 30' con 15sccm di metano. Le fibre passano da 7mm a più di 40mm

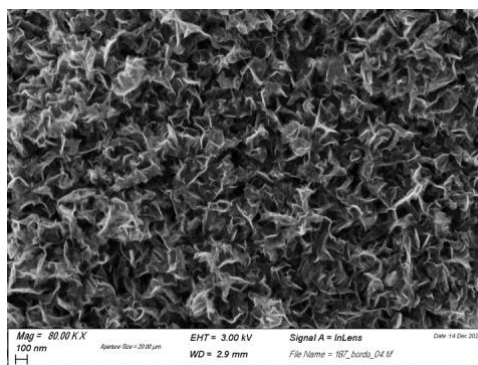


Figura 10. Micrografia ad alto ingrandimento dei depositi carboniosi

Infine, l'acquisizione di spettri di emissione ottica dal plasma durante la deposizione del materiale ha permesso di chiarire alcuni punti sul meccanismo di crescita. Un tipico spettro è riportato in Figura 11, con la linea di emissione H α fortemente saturata per permettere l'osservazione di linee più deboli. Come primo punto non sono visibili le linee di emissione dell'He, nonostante sia il costituente principale della miscela gassosa, questo significa che tutta l'energia del plasma è convogliata chimicamente sul metano. Infatti, come secondo punto osserviamo infatti solo linee di emissione dell'idrogeno e del carbonio atomici che risultano dalla dissociazione completa del metano. Infine, la presenza della banda di tipo "Swan" di emissione della molecola C $_2$, conferma che è in atto un meccanismo di sintesi omogenea di molecola a base C, che porta ai depositi di grafite.

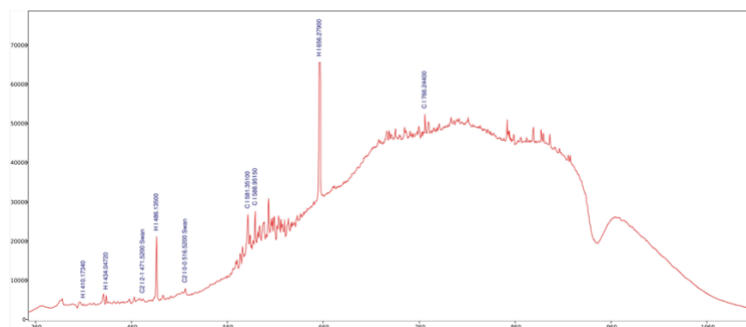


Figura 11. Micrografia ad alto ingrandimento dei depositi carboniosi

Elettrodi compositi a base di nanoparticelle di silicio realizzati su supporti a base di carbon paper e di schiuma di grafene sono stati caratterizzati elettrochimicamente. Sono state effettuate ciclazioni a C/20 sia sul supporto carbon paper che sul supporto funzionalizzato con silicio (CNW (60') + (Si) + 6' CNW) (Figura 12).

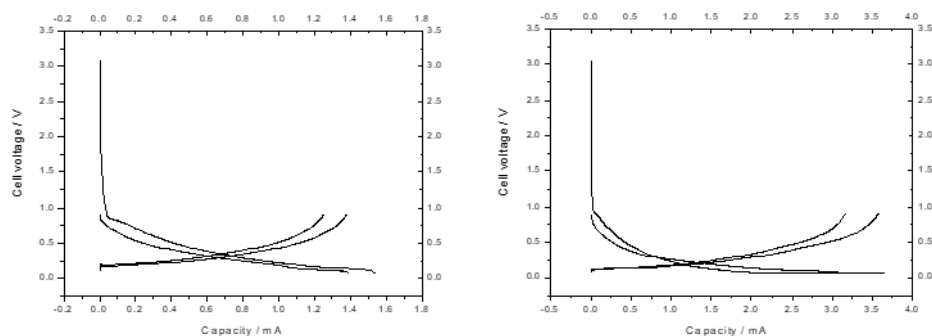


Figura 12. Primi due cicli C/20 su bianco (sn) e con silicio 0.5 mg (carbon paper (CNW (60') + (Si) + 6' CNW) (ds).

Dal raffronto tra le due figure è possibile osservare che il supporto ha una capacità al primo ciclo di 1.54 mA, quello contenente il silicio ha una capacità di 3.67 mA. In carica il supporto ha una capacità di 1.25 mA, mentre per il silicio è di 3.16 mA. La capacità irreversibile al primo ciclo (differenza tra la capacità in scarica e quella in carica) per il supporto è di 0.29 mA mentre per il silicio è di 0.51. Quindi entrambi i materiali presentano una propria capacità irreversibile. Al secondo ciclo la capacità irreversibile diminuisce sensibilmente per il supporto (0.01 mAh) e per il supporto funzionalizzato (0.03 mAh). Nei successivi cicli di carica e scarica la capacità si mantiene costante, almeno nei primi 10 cicli di carica e scarica (Figura 13).

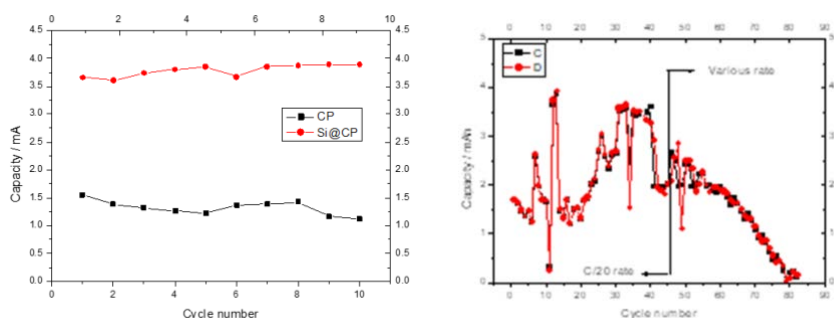


Figura 13. Capacità specifica in funzione del numero dei cicli (10) a C/20. Elettrodo nanocomposito senza silicio (nero) e con silicio (rosso) (sn). A destra cicli a rate costante C/20 fino al 45° ciclo seguiti dai successivi cicli a vario rate (0.1 C; 0.2 C; 0.5 C; 1C) dell'elettrodo composito a base di CP funzionalizzato con Silicio (ds).

La ciclazione è stata effettuata prima a C/20 rate e poi a vario rate pari a 0.1 C; 0.2 C; 0.5 C; 1C. Quando ciclata a C/20 l'andamento della capacità è altalenante. Poi quando si cambia il rate di scarica si assiste ad un rapido declino della capacità. L'Analisi elettrochimica è stata effettuata anche

sugli elettrodi compositi di grafene + CNW + (Si) + CNW. È stata effettuata su tali elettrodi una voltammetria ciclica a diverse velocità di scansione.

L'Analisi elettrochimica è stata effettuata anche sugli elettrodi compositi di grafene + CNW + (Si) + CNW. Sono state effettuate delle ciclazioni a C/20 sia sul supporto a base di grafene che sul supporto funzionalizzato con silicio (Figura 14).

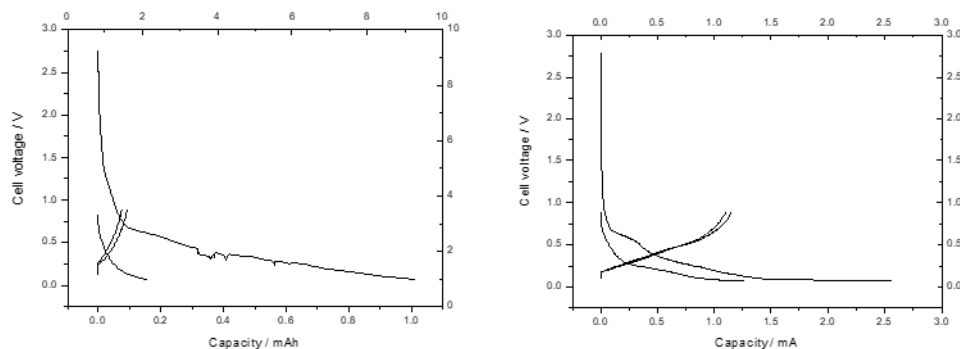


Figura 14. Primi due cicli del supporto schiuma di grafene + CNW -Si + CNW (sn) e supporto funzionalizzato con Silicio (0.8 mg) (ds) condotti a C/20.

Il supporto presenta una elevata capacità irreversibile al primo ciclo di circa 1 mAh e una capacità reversibile trascurabile nei cicli successivi. Il silicio supportato presenta una elevata capacità irreversibile di 1.25 mAh (da riferire principalmente al supporto 1mAh e 0.25 mAh al silicio) ed una capacità reversibile al primo ciclo di 1 mAh, che si mantiene, con una piccola diminuzione, anche al secondo ciclo. Considerando il peso del silicio (0.8 mg) la capacità specifica è di 1250 mAh per grammo.

La ciclabilità condotta a C/20 presenta un primo tratto in cui la capacità rimane fissa appena sotto 1 mAh. Poi dopo 20 cicli la capacità inizia ad aumentare raggiungendo dopo 32 cicli una capacità di 2.2 mAh, corrispondenti a 2750 mAh per grammo. Poi la capacità inizia a diminuire per annullarsi dopo 50 cicli (Figura 15).

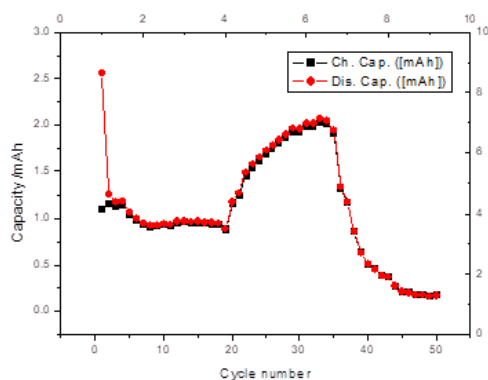


Figura 15. Capacità mAh dell'elettrodo composito su schiuma di grafene 60' CNW+Si+6' CNW condotti in funzione della ciclabilità a C/20.

2.4 Separatori polimerici per elettrofilatura

Le membrane prodotte mediante tecnologia di elettrofilatura hanno un formato A6 e sono state ottenute dal processamento di varie miscele binarie dei polimeri poliacrilonitrile (PAN) e policaprolattone (PCL) e dal nuovo step di pressatura a freddo sono state ottenute membrane di diversi spessori in accordo alla tabella 3.

Tabella 3. Separatori prodotti per elettrofilatura.

Denominazione	Composizione miscela	Membrane spessore S1 = 40 μm	Membrane spessore S2 = 60 μm	Membrane spessore S3 = 20 μm	Totale membrane
PAN100	PAN 100%	2	2	/	4
PAN90	PAN 90%-PCL 10%	2	2	2	4
PAN70	PAN 70%-PCL 30%	2	2	1	5
PAN50	PAN 50%-PCL 50%	2	2	1	5
<i>totale</i>					20

Sono state prodotte membrane con spessori specifici: 60-40-20 μm . Sono stati esaminati precisi rapporti di miscelazione tra PAN e PCL al fine di esplorare un range di miscelazione ampio (dallo 0% al 50% di PCL), ponendo l'enfasi sul PAN piuttosto che sul PCL per favorire la fabbricazione di separatori che mantenessero in primis la stabilità elettrochimica del PAN e acquisissero una microstruttura funzionale simile a quella del PCL, all'aumentare di quest'ultimo (Figura 16).

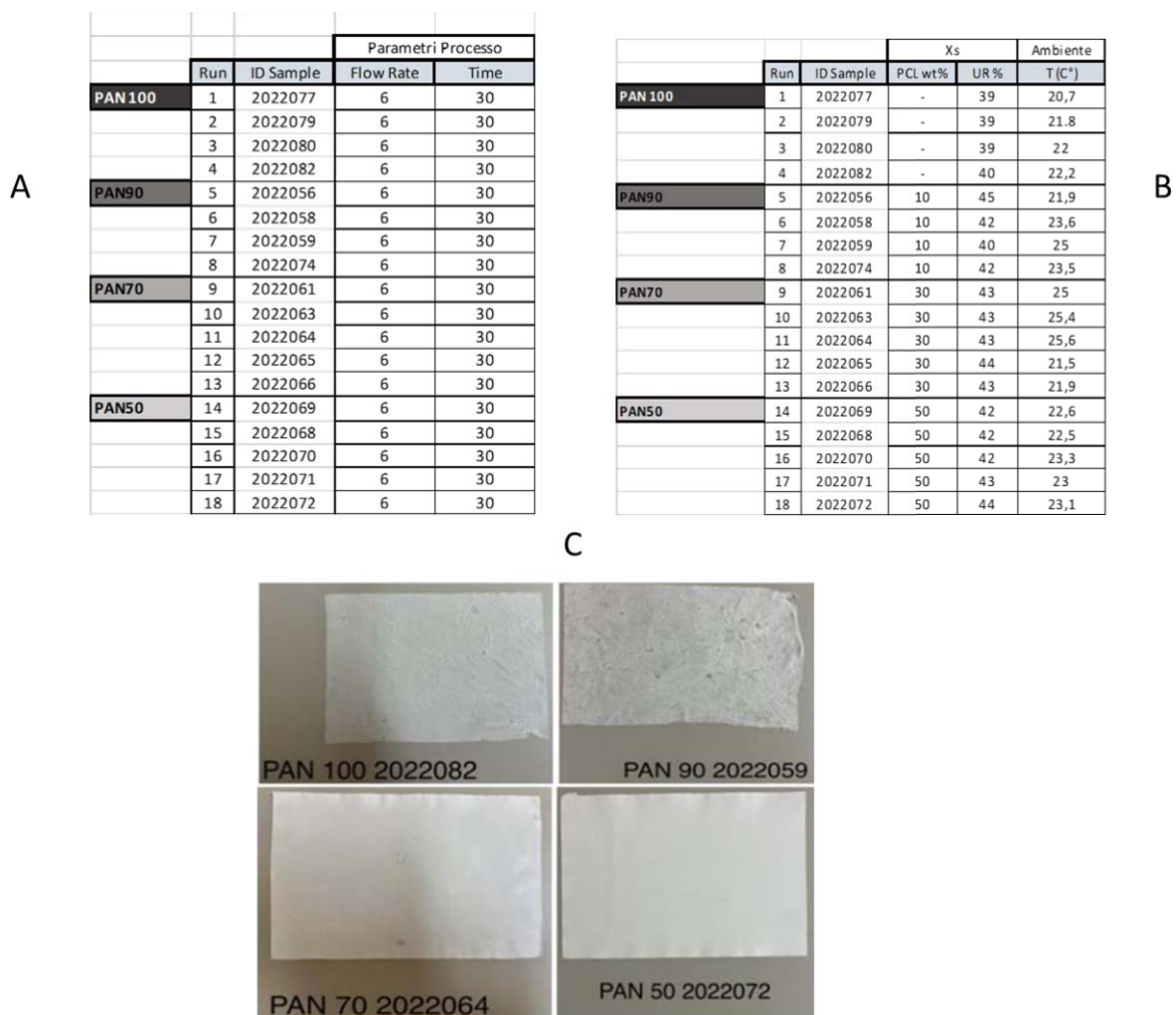


Figura 16. (a) Parametri di processo dei materiali selezionati per le successive analisi elettrochimiche; (b) Specifiche del rapporto PAN/PCL relativo ad ogni materiale, parametri di Temperatura ed Umidità relativa; (c) Foto di alcuni campioni elettrofilati.

La principale caratterizzazione microstrutturale per questi materiali è stata effettuata tramite SEM (scanning electron microscopy), la miglior metodica per l'immediata osservazione delle fibre micrometriche e sub micrometriche. Un repertorio esemplificativo delle osservazioni SEM condotte sui campioni di separatore è riportato nelle Figura 17a, dove viene mostrato il top e il bottom delle membrane in esame, e nella Figura 17b, dove è possibile osservare le cross section di questi materiali.

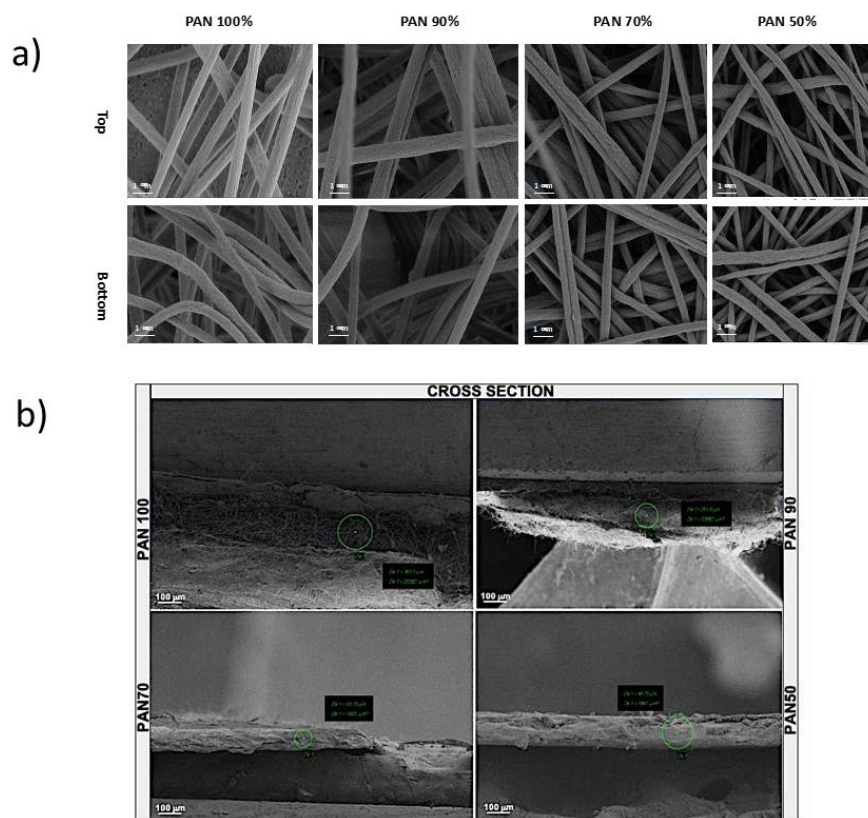


Figura 17. Micrografie SEM a) top e bottom – per campioni “PAN-PCL” a varie %wt e b) delle CS dei vari campioni “PAN-PCL”.

Lo spessore è stato misurato sulla “cross-section” di un tallone tagliato meccanicamente da ciascuna campionatura. La distribuzione delle fibre è stata stimata per ciascun campione dalle distribuzioni delle frequenze costruiti misurando il diametro di un certo numero (almeno 30) fibre rilevate sulle immagini top-view a più alta risoluzione (i.e. 5K X).

Le membrane elettrofilate nei diversi rapporti stechiometrici dei polimeri e nei tre differenti spessori dopo essere state laminate sono state valutate come separatori dal punto di vista delle prestazioni elettrochimiche.

Tutti i campioni testati hanno mostrato una resistenza compresa tra 700 e 1700 Ohm parzialmente comparabile a quella della fibra di vetro ed una conduttività specifica per tutti superiore a $1,6 \times 10^{-3}$ S. In particolare, i campioni PAN/PCL 70:30 a parità di spessore 60 μm , hanno mostrato più basse resistenze e migliori conducibilità rispetto al PAN/PCL 90:10 e PAN/PCL 50:50 (Figura 18).

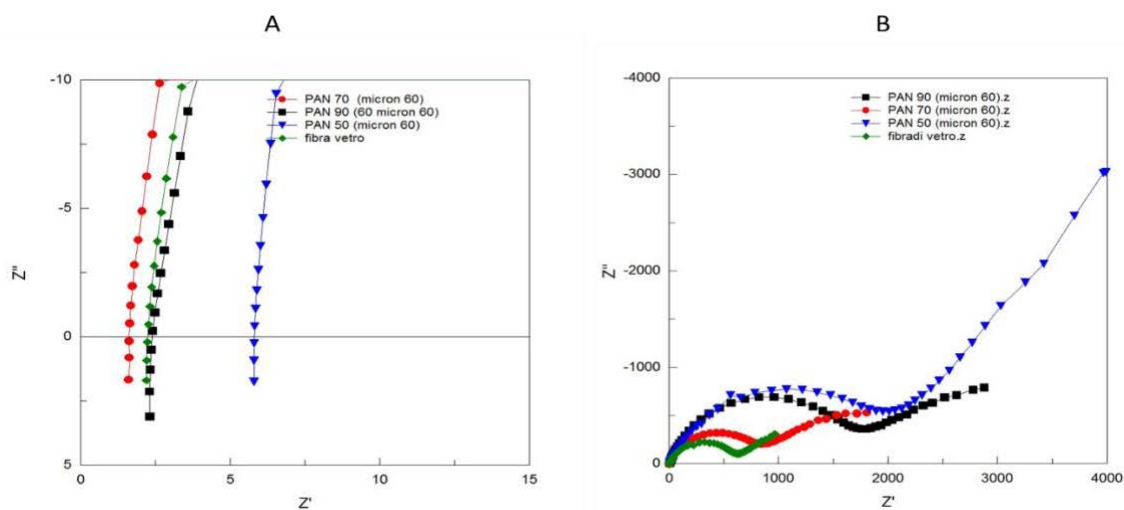


Figura 18. Spettroscopia di impedenza elettrochimica di una cella SS/separatore 60 μ /SS simmetrica (A) e Li°/separatore 60 μ /Li° (B).

Sono stati confrontati anche i valori di conduttività specifica e resistenza al variare dello spessore per ciascun campione elettrofilato (Figura 19).

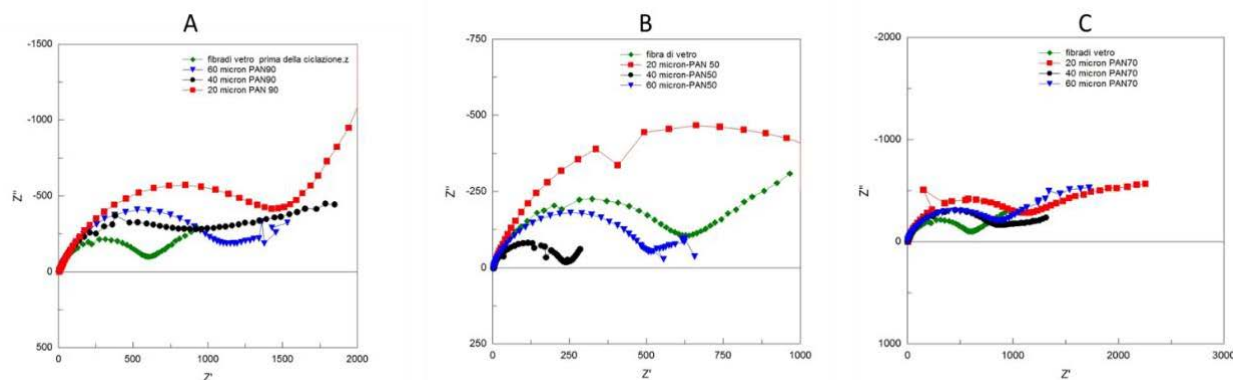


Figura 19. Spettroscopia di impedenza elettrochimica di una cella LFP/separatore/Li (A) PAN/PCL 90:10, (B) PAN/PCL 50:50 e (C) PAN/PCL 70:30 nei diversi spessori di laminazione 20, 40 e 60 μ n.

Non si osservano differenze sostanziali comparando i campioni rispettivamente a ciascun valore di spessore. Le conduttività specifiche dei campioni pressati a 40 e anche 60 micron risultano sostanzialmente comparabili con quella esibita dalla fibra di vetro presa come riferimento. La resistenza mostrata al trasferimento di carica da parte dei campioni ai più bassi spessori (20 micron) è invece significativamente più elevata (superiore a 100 Ohm) per le membrane elettrofilate indipendentemente dalla miscela dei polimeri.

Per studiare l'effetto della membrana PAN/PCL sulle fasi di trasformazione del Li/Li⁺ e la stabilità elettrochimica, sono state effettuate misure di voltammetria ciclica. Allo scopo, sono state preparate celle SS/separatore/Li° e la tensione è stata settata nell'intervallo da -1 V a 5 V rispetto a Li/Li⁺ alla velocità di scansione di 10 mV/s. Il profilo piatto della curva durante l'ossidazione conferma una stabilità elettrochimica dell'elettrolita fino a 5 V per la cella assemblata con il separatore PAN/PCL 70:30 60 μ n (Figura 20).

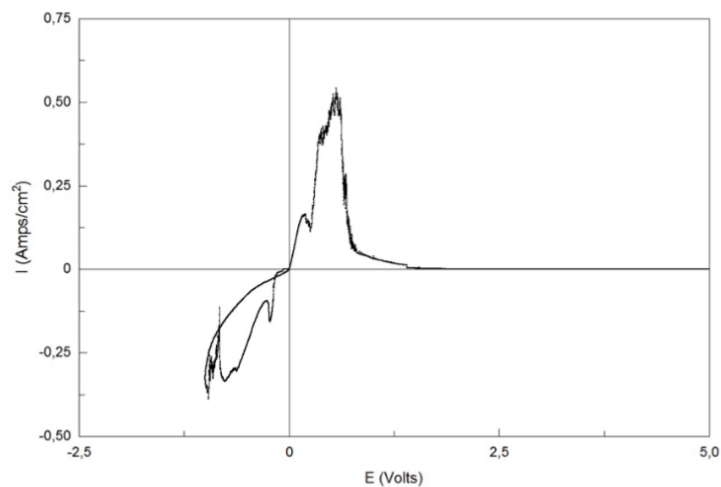


Figura 20. Voltammetria ciclica in una cella asimmetrica SS/ PAN/PCL 70:30 /Li°.

Per dimostrare l'applicazione pratica delle membrane PAN/PCL come separatori, sono state assemblate celle elettrochimiche su scala di laboratorio utilizzando LiFePO_4 come materiale catodico e litio metallico come anodo. La Figura 12 mostra i profili di tensione in funzione della capacità specifica delle celle realizzate con separatori elettrofilati PAN70/PCL30 laminati a $60\ \mu\text{m}$, PAN 50/PCL50 laminati a 60 e $40\ \mu\text{m}$, rispettivamente e fibra di vetro come confronto ed elettrolita LP30 ad una velocità di carica-scarica: C/10 per i primi dieci cicli (Figura 21).

Gli elettrodi assemblati con le membrane PAN/PCL 70:30 $60\ \mu\text{m}$ e PAN/PCL 50:50 $60\ \mu\text{m}$ e $40\ \mu\text{m}$ sono gli unici che hanno mostrato delle prestazioni elettrochimiche soddisfacenti con un'efficienza Coulombica del 99.7% ed un'alta capacità di scarica ai primi cicli $150\ \text{mAhg}^{-1}$, probabilmente ad indicare che il processo di laminazione ha compromesso in qualche modo la struttura delle membrane elettrofilate a differenti spessori e alle diverse composizioni di miscelazione.

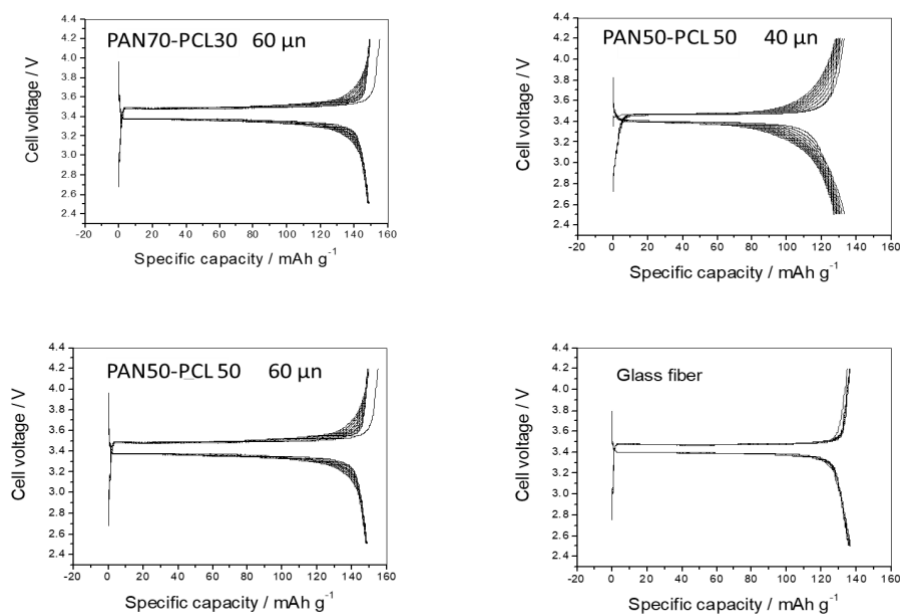


Figura 21. Profili di carica e scarica di elettrodi realizzati con LiFePO_4 vs Li utilizzando le membrane elettrofilate PAN70/PCL30 laminata a $60 \mu\text{m}$, PAN 50/PCL50 laminate a 60 e $40 \mu\text{m}$, fibra di vetro come confronto ed elettrolita LP30 in funzione della capacità specifica. Velocità di carica-scarica: C/10.

Sebbene molti dei profili delle celle assemblate con PAN/PCL 90:10 e anche PAN/PCL 70:30 e PAN/PCL 50:50 a $20 \mu\text{m}$ (non riportati) non siano stati ottimali i risultati indicano che l'approccio progettuale proposto può fornire uno strumento razionale per sviluppare membrane elettrofilate con microstruttura ottimizzata da utilizzare come separatori per batterie al litio. Poiché è stato riscontrato che, oltre alla composizione della miscela, il controllo della laminazione è un parametro fondamentale che influenza profondamente le proprietà microstrutturali delle membrane e quindi elettrochimiche, gli studi futuri dovrebbero concentrarsi sull'ottimizzazione della calandratura come parametro di processo vero e proprio. Merita di essere ulteriormente ottimizzato, poiché le prestazioni ottimali delle celle risultano dalla complessa interazione tra porosità percentuale, distribuzione della porosità, e rapporto PAN/PCL.

2.5 Manufacturing

L'attività sulle polveri catodiche commerciali si è basata sul test preliminare del materiale puro per definire un "bianco", senza interferenze di additivi conduttivi o leganti. Di seguito sono riportati i test galvanostatici più significativi effettuati sui materiali puri, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ e $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$.

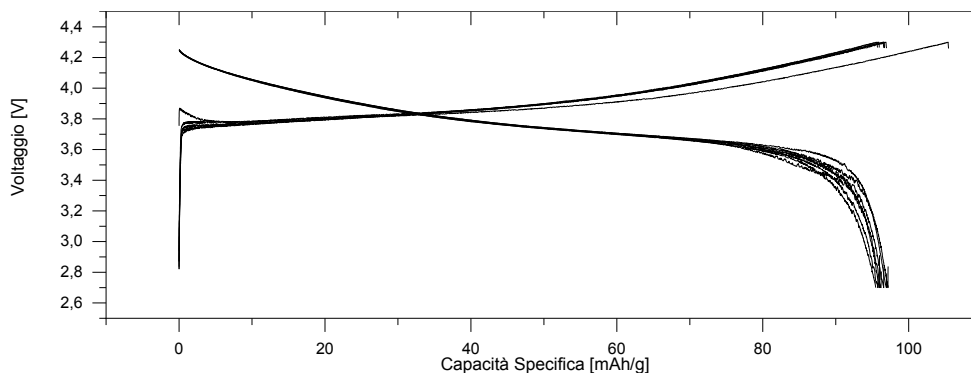


Figura 22. Profili di carica e scarica di elettrodi realizzati con $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$. Range di V: 2.8 – 4.3 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

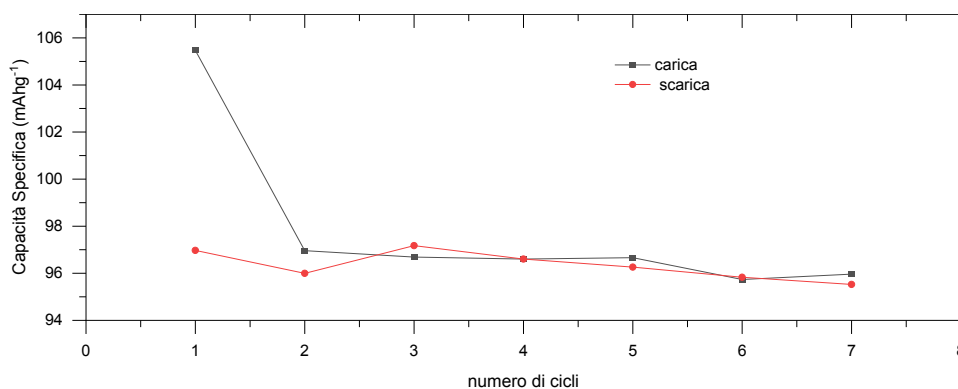


Figura 23. Andamento della capacità specifica rispetto ai cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$. Range di V: 2.8 – 4.3 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

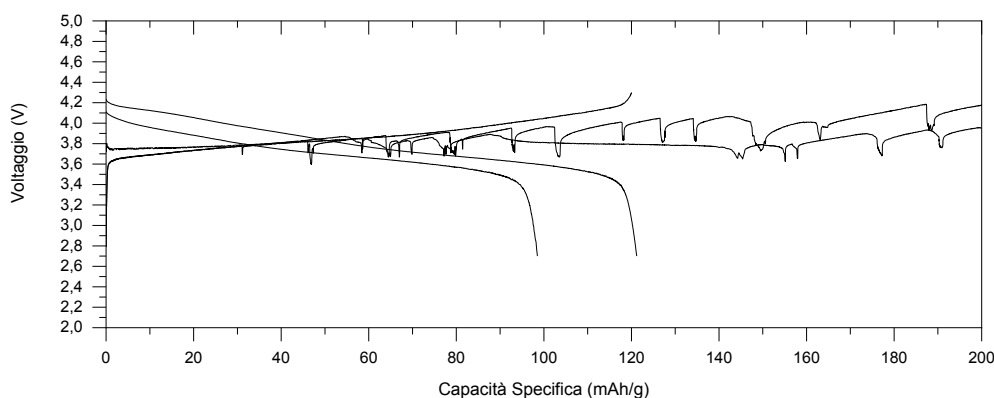


Figura 24. Profili di carica e scarica di elettrodi realizzati con $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$. Range di V: 2.8 – 4.3 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

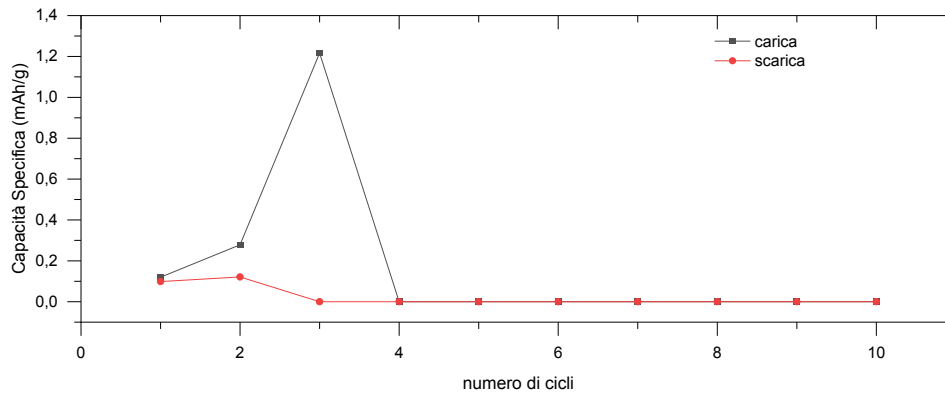


Figura 25. Andamento della capacità specifica rispetto ai cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$. Range di V: 2.8 – 4.3 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

Per quanto riguarda le stese catodiche con polveri commerciali l'attività è stata incentrata sull'ottimizzazione della polvere LiMn_2O_4 , per la realizzazione di elettrodi utilizzando la tecnica del *dr. Blade*. In particolare, si è lavorato sulla realizzazione di inchiostri a base acquosa, con l'utilizzo della CMC e/o SBR come binder. Le figure di seguito riportate mostrano i test galvanostatici più significativi effettuati sugli elettrodi a diverse formulazioni degli inchiostri montati su semicelle con contro-elettrodo di Li metallico

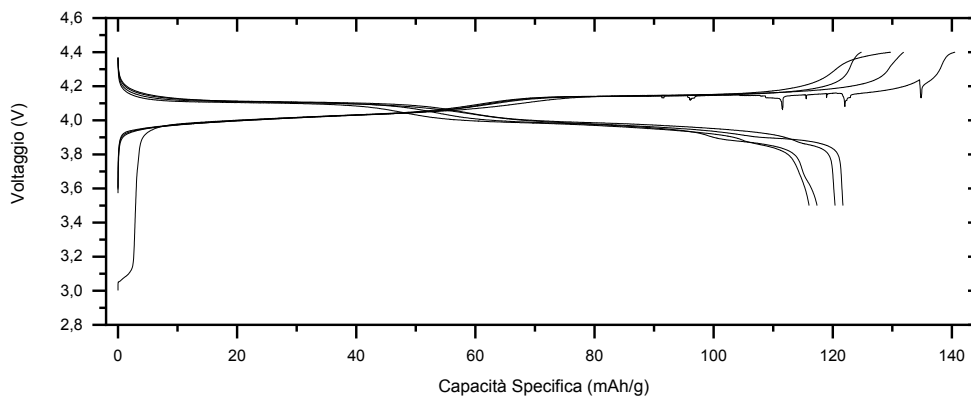


Figura 26. Profili di carica e scarica di elettrodi realizzati con LiMn_2O_4 realizzato con CMC:SBR = 1:1wt% in funzione della capacità specifica. Range di V: 3.5 – 4.4 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

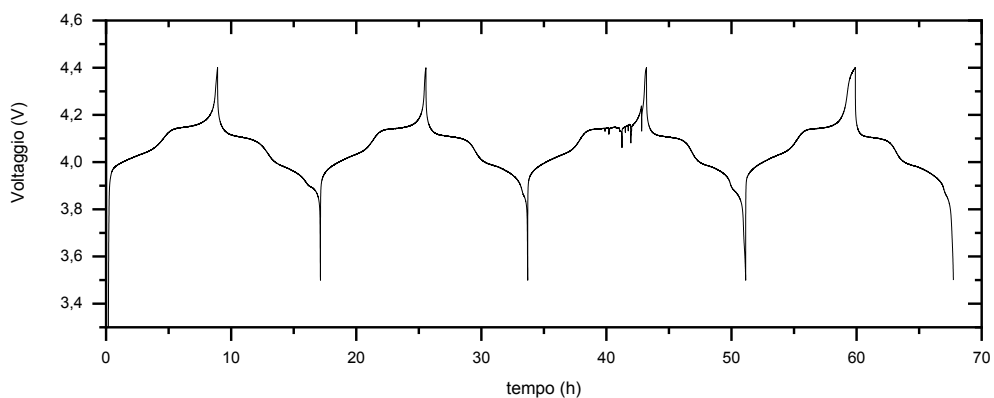


Figura 27. Profili di carica e scarica di elettrodi realizzati con LiMn_2O_4 realizzato con CMC:SBR = 1:1wt% in funzione del tempo. Range di V: 3.5 – 4.4 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

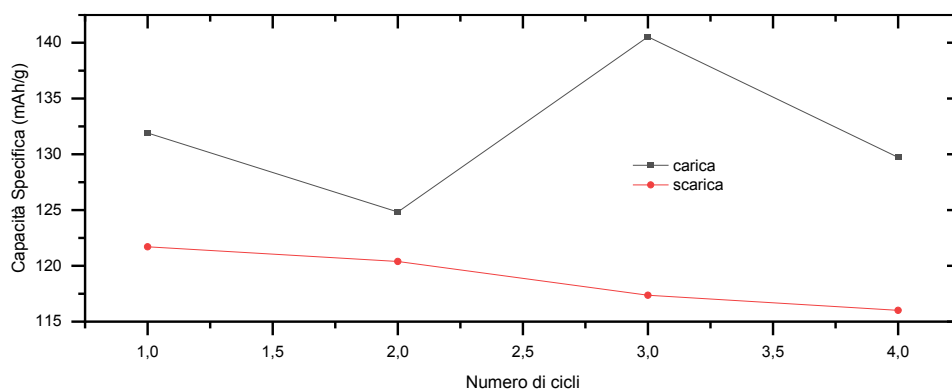


Figura 28. Andamento della capacità specifica rispetto ai cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con LiMn_2O_4 realizzato con CMC:SBR = 1:1wt%. Range di V: 3.5 – 4.4 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

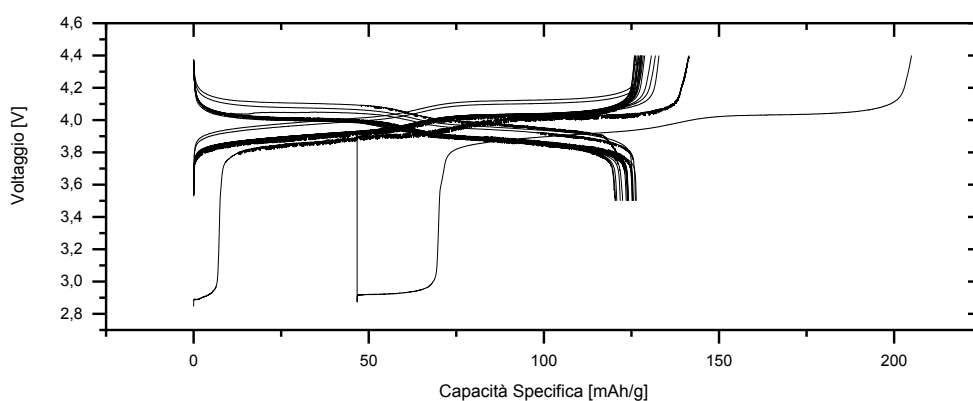


Figura 29. Profili di carica e scarica di elettrodi realizzati con LiMn_2O_4 realizzato con CMC 100% (ricetta 1) in funzione della capacità specifica. Range di V: 3.5 – 4.4 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

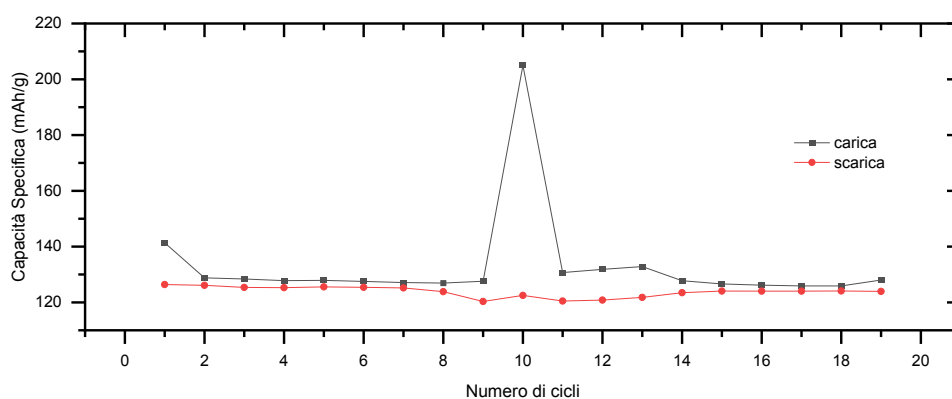


Figura 30. Andamento della capacità specifica rispetto ai cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con LiMn_2O_4 realizzato con CMC 100 % (ricetta 1). Range di V: 3.5 – 4.4 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

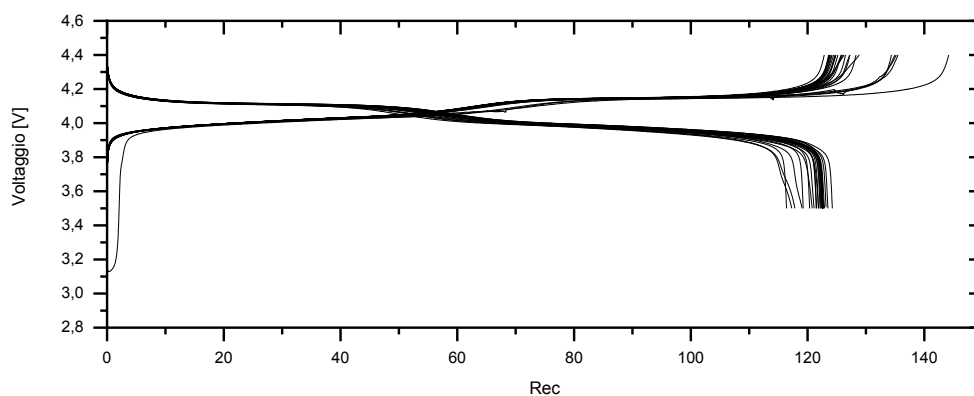


Figura 31. Profili di carica e scarica di elettrodi realizzati con LiNiMnO_2 realizzato con CMC 100% (ricetta 2) in funzione della capacità specifica. Range di V: 3.5 – 4.4 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10.

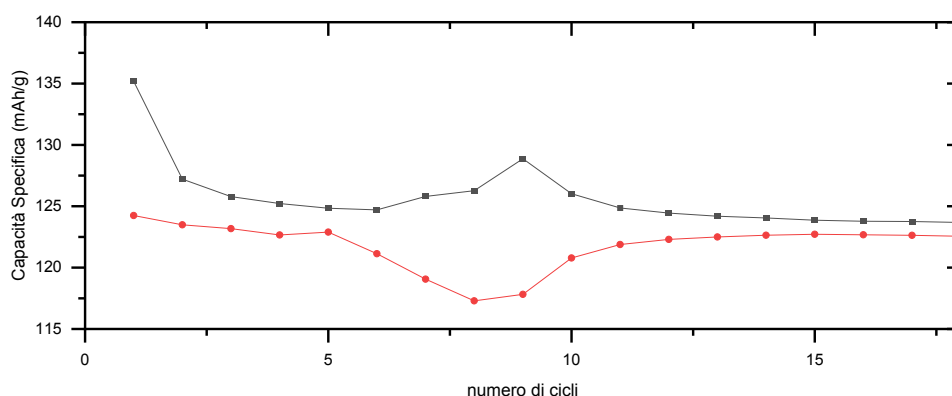


Figura 32. Andamento della capacità specifica rispetto ai cicli di carica e scarica di elettrodi realizzati con LiMn_2O_4 realizzato con CMC 100 % (ricetta 2). Range di V: 3.5 – 4.4 V vs Li. Velocità di carica-scarica: C/10. Insetto: dettaglio dell'andamento della capacità per i primi 18 cicli.

Usando la stampa rotocalco sono stati realizzati nastri catodici a base di Litio manganese ossido e litio ferro fosfato, previa formulazione di opportuni inchiostri, usando come legante carbossimetil

cellulosa e come conduttore elettrico carbone Super P. I catodi stampati rotocalco sono stati caratterizzati dal punto di vista elettrochimico attraverso cicli di carica e scarica a C/10 e 1C in semicella verso Litio (vedi Figure 22-32) per condurre studi di long life cyclability, anche ad alta velocità di ciclazione (Figure 33-34).

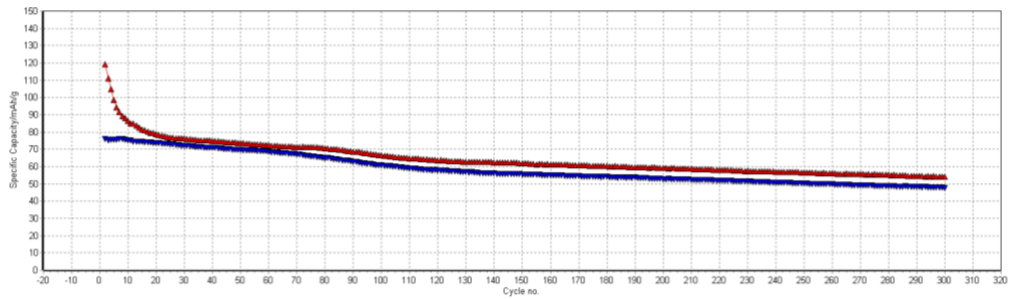


Figura 33. Cicli di carica e scarica a C/10 dell'elettrodo stampato a base di LMO nel tempo.

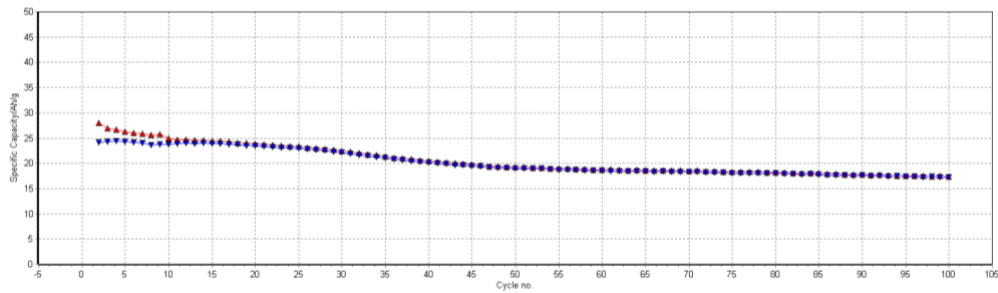


Figura 34. Cicli di carica e scarica a 1C dell'elettrodo stampato a base di LFP nel tempo.

3 Prodotti attesi

Nessun prodotto hardware/software atteso

4 Prodotti sviluppati

Non sono stati sviluppati prodotti hardware/software

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

5.1 Studio di ossidi lamellari sovrastechiometrici in litio dopati con il ferro

Per lo studio di ossidi lamellari sovrastechiometrici in litio dopati con il ferro rispetto a quanto dichiarato, sono stati riportati i risultati ottenuti su attività previste nella seconda parte e che riguardano la variazione delle quantità di ferro usato per il doping e relativa caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica mediante test in semicella a litio: capacità specifica, a 40 mA/g, intorno ai 200 mAh/g per almeno 100 cicli con efficienza Coulombica $\geq 90\%$.

5.2 Nanofili di silicio per CVD

Per lo studio dei nanofili di silicio per CVD rispetto a quanto dichiarato, non è stato possibile eseguire le analisi post mortem di elettrodi ciclati a causa di un imprevisto danno all'apparecchiatura XPS in concomitanza con la fine delle ciclazioni. La conservazione degli elettrodi per un periodo eccessivamente lungo ha fatto perdere significato alle analisi.

5.3 Elettrodi compositi basati sul grafene

I risultati non sono stati particolarmente incoraggianti dal punto di vista elettrochimico per quanto riguarda gli elettrodi compositi a base sia di carbon paper che schiuma di grafene. In entrambi i casi dei supporti la ciclazione galvanostatica ha causato la morte della cella. È stata raggiunta una buona capacità solamente nel corso della prima scarica, a causa probabilmente dell'aumento di volume subito, durante il ciclo di carica e scarica, l'elettrodo ha subito fratture e parziale polverizzazione causando perdite di contatto elettrico e interrompendo la vita della cella nel corso di pochi cicli. I risultati sembrano più promettenti per i campioni a base di nanostruttura Carbon NanoWalls dove è fatto depositare lo S mediante trattamenti termici.

5.4 Separatori polimerici per elettrofilatura

Per quanto riguarda la produzione delle membrane polimeriche da utilizzare come separatori in batterie al Litio, sebbene sia stato studiato un nuovo "step" di lavorazione per "roll pressing" a freddo, allo scopo di controllare lo spessore finale del separatore e ridurre la porosità complessiva senza "chiudere" la caratteristica porosità aperta delle membrane, sono state introdotte modifiche microstrutturali che hanno condizionato le prestazioni elettrochimiche in cella per molti dei campioni laminati soprattutto agli spessori più bassi 20 e 40 μm .

5.5 Manufacturing

Per quanto riguarda la linea di attività sul manufacturing è stato registrato un grosso ritardo nella consegna delle polveri benchmark per elettrodi catodici che non ha consentito di sviluppare una parte degli inchiostri programmati. Il ritardo in queste forniture non ha consentito di effettuare i cicli di carica e scarica a C/20. Inoltre, le polveri commerciali sono risultate avere caratteristiche insoddisfacenti, ed è stato così necessario prevedere trattamenti termici o condizioni di atmosfera particolare per il loro trattamento prima di poter pensare di costruire un elettrodo. La buona risposta elettrochimica delle polveri ha consentito di lavorare già fin dall'inizio con velocità C/10 e testare i materiali a velocità maggiori.

6 Sintesi delle attività svolte

6.1 Ossidi lamellari sovrastechiometrici in litio dopati con il ferro

Test elettrochimici su campioni di ossido lamellare sovra-stechiometrico in litio, privo di cobalto e dopato con il ferro. Caratterizzazione mediante diffrazione di raggi x, spettroscopia Raman.

6.2 Nanofili di silicio per CVD

La copertura dei nanofili di silicio con carbonio è stata prodotta mediante CVD. Caratterizzazione mediante SEM e XPS e valutazione delle prestazioni elettrochimiche in cella.

6.3 Elettrodi compositi a base di grafene

Test elettrochimici e caratterizzazione al SEM di elettrodi sviluppati su materiali carboniosi ricoperti di nanoparticelle di Silicio.

6.4 Separatori per elettrofilatura

Produzione per elettrofilatura di membrane polimeriche. Caratterizzazione al SEM e valutazione delle prestazioni elettrochimiche.

6.5 Manufacturing

Realizzazione di nastri catodici su base acquosa e valutazione delle prestazioni elettrochimiche. Stampa rotocalco per le stese catodiche a base di LFP, LMO e LMCO.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Ossidi lamellari sovrastechiometrici in litio dopati con il ferro

Per effettuare i test elettrochimici per quanto riguarda lo studio di ossidi lamellari sovrastechiometrici in litio dopati con il ferro, sono stati preparati gli elettrodi miscelando ai materiali sintetizzati, un carbone conduttivo e un polimero legante (PVdF) in rapporto in peso 80:10:10. Mediante l'aggiunta di N-metil-2-pirrolidone, è stato ottenuto un inchiostro che è stato poi steso su un foglio di alluminio (che ha la funzione di porta corrente) tramite doctor blade. In seguito a evaporazione del solvente, dalla stesa elettrodica ottenuta sono stati tagliati dischi di 10 mm di diametro. I dischi sono stati seccati in vuoto a 110°C e portati in una glovebox riempita con Ar per l'assemblaggio delle celle elettrochimiche. Le celle elettrochimiche usate per le misure elettrochimiche sono coin cell 2032, assemblate utilizzando i dischi preparati come elettrodo di lavoro, litio metallico come contro-elettrodo e LP30 (1M LiPF₆ in etilen carbonato e dimetil carbonato 1:1 v/v) come elettrolita. Come separatore, invece, è stato usato un disco di Whatman GF/D. Le ciclazioni galvanostatiche sono state effettuate con un galvanostato multicanale Maccor S4000, mentre per le voltammetrie è stato utilizzato un potenziostato Biologic VMP3. Tutte le misure sono state effettuate termostatando le celle elettrochimiche a 30°C in una camera climatica. La sintesi dei campioni dalla formula Li_{1.24}Mn_{0.62-x}Ni_{0.14}Fe_xO₂ (con x=0, 0.01, 0.02 e 0.03) è stata effettuata mediante self combustion reaction, a partire dai nitrati dei metalli corrispondenti, utilizzando come combustibile di reazione il saccarosio e come solvente di reazione l'acqua.[1] Le misure di diffrazione di raggi X sono state effettuate su SmartLab Rigaku con sorgente Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA). Mentre gli spettri Raman sono stati acquisiti con un Dilor Labram equipaggiato con una sorgente laser a 632.7 nm, un rivelatore CCD e Si come standard di calibrazione.

7.2 Nanofili di silicio per CVD

La crescita dei nanofili di silicio ha luogo in un forno tubolare a 620°C in flusso di Silano, quindi il tubo del forno viene evacuato e viene immesso il flusso di acetilene mentre la temperatura è stata innalzata a 770°C e la pressione aggiustata ad 8 Torr. La pirolisi viene condotta per un tempo di 15 min, in modo da avere una copertura dei nanofili con carbonio pari a circa 3 nanometri. Il raffreddamento è eseguito in atmosfera statica di acetilene per evitare l'ossidazione dei nanofili. La microscopia elettronica a scansione (SEM) è stata eseguita con un sistema HR-FEGSEM Leo 1525. L'indagine XPS è stata condotta utilizzando una sorgente PSP CTX-400 di fotoni non monocromatici a 1486.6eV (Al K α) e un analizzatore PREVAC EA15 in una camera ad ultra-alto vuoto. I dati di fotoemissione dei core levels sono stati acquisiti con step di 0.2eV ed una Pass Energy di 100 eV. Gli spettri sono stati analizzati utilizzando il software CASA XPS con background di tipo Shirley e forme di linea pseudo-Voigt. Per effettuare i test elettrochimici, gli elettrodi sono stati utilizzati tal quali, previo ulteriore essiccamento in vuoto a 110°C e portati in una glovebox riempita con Ar per l'assemblaggio delle celle elettrochimiche. Le celle elettrochimiche usate per le misure elettrochimiche sono coin cell 2032, assemblate utilizzando i dischi preparati come elettrodo di lavoro, litio metallico come contro-elettrodo e LP30 (1M LiPF₆ in etilen carbonato e dimetil carbonato 1:1 v/v) come elettrolita. Come separatore, invece, è stato usato un disco di Whatman GF/D. Le ciclazioni galvanostatiche sono state effettuate con un galvanostato multicanale Maccor S4000, a corrente pari a C/5=840mA/g, nell'intervallo di potenziale 0.07-0.9V. Tutte le misure sono state effettuate termostatando le celle elettrochimiche a 30°C in una camera climatica.

Le ciclazioni galvanostatiche sono state effettuate con un galvanostato multicanale Maccor S4000, a corrente pari a $C/5=840\text{mA/g}$, nell'intervallo di potenziale 0.07-0.9V. Tutte le misure sono state effettuate termostatando le celle elettrochimiche a 30°C in una camera climatica.

7.3 Elettrodi di grafene compositi

Per quanto riguarda elettrodi compositi a base di grafene nanostrutturato ricoperti con nanoparticelle elettrochimicamente attive (p.e anodi in Carbonio-Si) sono state effettuati dei test di deposizione del grafene, nanostrutturato ed in forma 3D, in spessori elevati ($>5\mu\text{m}$) con il fine di aumentare il peso e la superficie disponibile per l'ancoraggio di particelle anodiche ed eventualmente catodiche, senza compromettere la nano-strutturazione del materiale. I depositi sono stati effettuati su substrati elettro-conduttivi di carbon paper e su substrati sacrificali di schiuma metallica. I risultati elettrochimici non sono stati particolarmente incoraggianti in quanto in entrambi i casi dei supporti la ciclazione ha causato la morte della cella. È stata raggiunta una buona capacità solamente nel corso della prima scarica, a causa probabilmente dell'aumento di volume subito, durante il ciclo di carica e scarica, l'elettrodo ha subito fratture e parziale polverizzazione causando perdite di contatto elettrico e interrompendo la vita della cella nel corso di pochi cicli. Si è poi valutata la possibilità di utilizzare la stessa nanostruttura di carbonio e geometria di elettrodo per fabbricare catodi per batterie LiS (Litio-Zolfo) e sono stati effettuate alcune deposizioni di prova dello Zolfo. I primi risultati sono stati ottenuti con i campioni a base di nanostruttura Carbon NanoWalls dove è fatto depositare lo S mediante trattamenti termici. Per le caratterizzazioni elettrochimiche sono stati presi in considerazione i catodi la cui deposizione di zolfo è stata effettuata con la temperatura della sorgente a 320°C. Sono state eseguite analisi di impedenza, e le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate per ciclazioni galvanostatiche C/10.

7.4 Separatori polimerici per elettrofilatura

Nell'ambito dell'attività sui separatori è stata dimostrata la fattibilità di una strategia valida per poter sviluppare una metodica di preparazione di separatori per LIB fatti di PAN-PCL prodotti per electrospinning, utilizzando il PAN per stabilizzare la microstruttura del PCL, al contempo controllando l'umidità relativa che è risultato essere il parametro di processo fondamentale – accanto alla composizione del blend - per questo sistema materiale. Le membrane ottenute per mezzo del processo di electrospinning sono state inserite all'interno di due fogli di Mylar®, dallo spessore di 100 μm ciascuno, e sottoposte al processo di roll-press a freddo. Il macchinario è stato impostato ad un valore di velocità 9 (revolution/time) e il campione di interesse è stato pressato, previa impostazione del GAP prestabilito per l'ottenimento di uno specifico spessore, per ben 2 volte consecutive. Al fine di individuare i parametri corretti, è stato svolto un complesso lavoro di calibrazione. Sono stati svolti test di caratterizzazione meccanica delle membrane prodotte mediante test di microtrazione: misure con il Microtest Deben 200M, sono stati ricavati i relativi moduli di Young per i materiali prodotti. Per i materiali prodotti è stata calcolata la permeabilità all'aria misurando la porosità tramite il densimetro Gurley. Le cross sections sono state valutate per mezzo di un calibro, di un microscopio ottico e tramite un microscopio elettronico a scansione (SEM). Al fine misurare la conduttività dell'elettrolita i separatori imbevuti di elettrolita liquido LP30 sono stati inseriti tra due dischi di acciaio inossidabile (SS/SS) e tra due di litio metallico (Li/Li) e sono state eseguite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica. Il separatore a base di fibra di vetro commerciale (GF/B Grade Whatman, Aldrich) è stato utilizzato come riferimento per

confrontare i risultati ottenuti con le membrane elettrofilate. Sono stati effettuati test elettrochimici per valutare le proprietà di tali membrane come separatori in semicella.

7.5 Manufacturing

L'attività di manufacturing è stata eseguita sia su materiali elettrodici, sia di sintesi che di provenienza commerciale, utilizzando la tecnica del *dr. Blade* e la tecnica di rotocalco. Le polveri commerciali ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ e $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$), così come giunte dal produttore, sono state testate in semicella tipo *coin cell* a velocità C/10 senza nessun trattamento preliminare. Gli elettrodi sono stati realizzati aggiungendo il 10% in peso di teflon per realizzare un elettrodo self-standing e con il 20% di carbone SuperP per assicurare la conducibilità elettrica. Gli additivi sono stati incorporati alle polveri con miscelazione manuale con mortaio. Tutte le polveri mostrano grande divergenza con le specifiche riportate nelle schede tecniche. Sebbene presentino profili di carica e scarica come attesi, i valori di capacità sono piuttosto bassi ma, soprattutto, non riescono ad arrivare a 5-6 cicli di carica e scarica. Nessun miglioramento è stato raggiunto miscelando insieme i materiali attivi con il carbone con setacciature graduali. Per quanto riguarda la produzione di elettrodi con la tecnica del *dr. Blade*, l'attività si è focalizzata sull'ottimizzazione delle stese con LiMn_2O_4 (anch'esso commerciale), partendo da un inchiostro con solvente acquoso e creando una sospensione con il materiale attivo e testando due tipi di binder, CMC e SBR, in vari rapporti relativi o ordine di inserimento dei componenti della miscela. Prima di procedere alla ottimizzazione dell'inchiostro, nell'obiettivo di creare slurry il più omogenei e stabili possibile si è cercato di individuare in modo qualitativo il disperdente ottimale. Sono stati provati quindi due disperdenti: Triton x-100 e Tween 20 nella quantità di una goccia in 20 ml di H₂O ed è stata inserita la polvere di LiMn_2O_4 nella quantità di una punta di spatola. A parità di intensità di sonicazione e di miscelazione, il Triton X-100 è stato valutato il più efficace nel mantenere gli agglomerati più grandi in sospensione, anche quando l'analisi è stata fatta dopo 10 min in cui mescolamento e sonicazione sono stati sospesi. Per lo studio di ottimizzazione dell'elettrodo, si è usato quindi Triton X-100 come disperdente e CMC e SBR come binder. I rapporti relativi tra materiale attivo, disperdente e binder complessivo sono rimasti inalterati. Nelle varie prove è stata fatto variare la composizione percentuale in peso tra CMC e SBR: 1:1; 1:0. Per il test con sola CMC, sono state provate due ricette che differiscono principalmente sull'ordine di inserimento delle componenti Triton X-100 e CMC. Nella formulazione dell'inchiostro l'obiettivo è stato quello di minimizzare la quantità di acqua per ridurre al minimo la variazione di volume che deriva dalla evaporazione dell'acqua in fase di asciugatura dell'elettrodo. Partendo da alcune considerazioni generali, possiamo dire che il LiNi_2O_4 mantiene le caratteristiche tipiche del materiale puro presentando due plateaux molto distinti tra loro a circa 4,0 e 4,2 V. Anche nel caso della stesa migliore, il materiale risulta molto instabile e a stento si raggiungono 20 cicli di carica e scarica a velocità C/10. Il campione migliore risulta il CMC 100% realizzato con la ricetta che prevede l'inserimento in diversi step dei vari additivi consentendo, in qualche modo, la "digestione" della sospensione con polvere attiva e disperdente" prima dell'aggiunta del legante. Il campione peggiore è quello realizzato con la presenza di SBR, il quale inficia certamente in modo negativo sulla stabilità del campione. Il degrado del campione avviene fin da subito e non raggiunge i 4 cicli. Avendo utilizzato però la

ricetta in cui CMC 100% è stato sostituito con CMC:SBR=1:1, ci si riserva la possibilità di fare ulteriori prove per imputare il mal funzionamento dell'elettrodo o alla composizione del binder o all'ordine di inserimento degli ingredienti. Per quanto riguarda la CMC, si è osservato che l'ordine di inserimento del disperdente e del binder è determinante per la funzionalità dell'elettrodo. La produzione di elettrodi per batterie al litio è stata provata anche per stampa rotocalco. Questa è l'unica tecnologia di stampa in grado di garantire contemporaneamente alta velocità e alta qualità. È stato ottimizzato un inchiostro a base di Litioferrofosfato (LFP) per la realizzazione di elettrodi a larga area (circa 20 cm²). L'inchiostro, preparato con e senza l'impiego di ball-milling (5 min), contiene il 15% di solido, costituito dal 88% di LFP, dal 6% di carbone Super P e dal 6 % di legante carbossimetil cellulosa (CMC). Il legante è stato scelto per la sua solubilità in acqua che viene usata come solvente principale, miscelata con isopropanolo (acqua/isopropanolo 85/15 wt/wt%) per migliorarne la stampabilità. La stampa è stata eseguita ad una forza di 500N e una velocità di 36 m min⁻¹. Per ottenere il mass loading desiderato (circa 1,5 mg/cm²) sono stati sovrapposti dieci strati di inchiostro, stampati nelle stesse condizioni, ottenendo elettrodi di area 4cm x 4 cm. Attraverso la microscopia a scansione elettronica (SEM) è stato effettuato uno studio statistico della omogeneità degli strati catodici prodotti. Questi elettrodi saranno studiati dal punto di vista elettrochimico, in semicella verso litio, nella prossima LA. È stato effettuato lo studio di inchiostri a base di ossido misto di litio (Litio Nichel Manganese Cobalto Ossido) ad elevate prestazioni. Le dispersioni sono state preparate in combinazione con carbone super P e legante CMC; le prove di preparazione degli inchiostri sono state fatte a diverso contenuto secco, a vari rapporti tra componenti, usando acqua e isopropanolo come solvente, a diversi rapporti. Con lo studio reologico degli inchiostri e attraverso la metodologia del Capillary Number (Ca) sono state fatte prove di stampa a diversi parametri. Tuttavia, gli elettrodi sin qui prodotti presentano scarse proprietà di omogeneità e difetti di stampa. Studi di long life cyclability sono stati condotti su elettrodi stampati a base di Litio manganese ossido (LMO) e di LFP, anche ad alta velocità di ciclazione. Tali studi servono a comprendere se gli strati elettrodici stampati siano stabili dal punto di vista elettrochimico nel tempo. Sono state inoltre effettuate prove di cicli di carica e scarica ad alte velocità (1C) per simulare ciò che accade in genere in ambito di dispositivi portatili sugli elettrodi a base di LFP. Gli elettrodi stampati risultano stabili per almeno cento cicli a dimostrazione dell'alta qualità di stampa. Una lieve perdita di capacità è osservabile oltre i cento cicli, dove permane comunque una buona stabilità fino a 400 cicli.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze

9 Pubblicazioni scientifiche

- A. Celeste, M. Paolacci, P. G. Schiavi, S. Brutti, M. A. Navarra, L. Silvestri, ChemElectroChem 2023, 10, e202201072.
- Silvestri, L.; Celeste, A.; Tuccillo, M.; Brutti, S. Crystals 2023, 13, 204.
- P. Reale et al. RdS/PTR/2020.
- P. Reale et al. RdS/PTR/2021.
- M. Di Carli, A. Aurora, A. Rinaldi, N. Fiaschini, P. P. Prosini. Batteries 2023, 9(4), 201; <https://doi.org/10.3390/batteries9040201>
- Montanino, M.; Sico, G. Gravure Printing for Lithium-Ion Batteries Manufacturing: A Review. Batteries 2023, 9, 535. <https://doi.org/10.3390/batteries9110535>
- Montanino, M.; Paoletti, C.; De Girolamo Del Mauro, A.; Sico, G. The Influence of the Gravure Printing Quality on the Layer Functionality: The Study Case of LFP Cathode for Li-Ion Batteries. Coatings 2023, 13, 1214. <https://doi.org/10.3390/coatings13071214>

10 Eventi di disseminazione

- First Symposium for YouNg Chemists: Innovation and Sustainability (SYNC), 20-23 Giugno 2022, Roma.
 - o Oral presentation: "Lithium Rich Layered Oxides as cathode materials for Lithium Ion Batteries". Celeste, A., Silvestri, L., Pellegrini, V., Brutti, S.
- 47th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2023), 22 – 27 Gennaio 2023, Daytona Beach (FL).
 - o Oral presentation: "Structure and Doping of Lithium Rich Layered Oxides as cathode materials for Lithium Ion Batteries". Celeste, A., Silvestri, L., Brutti, S.
- Giornate dell'Elettrochimica Italia (GEI2022), 11-15 settembre 2022, Orvieto
 - o Oral presentation: "Investigation of the effect of iron doping on electrochemical properties of Li-rich transition metal oxides" A. Celeste, S. Brutti, L. Silvestri
 - o Oral presentation: " Development of Co-free Li-rich layered oxide materials as positive electrodes in Li-ion batteries" A.Celeste, M.Tuccillo, A.Santoni, P.Reale, S.Brutti and L.Silvestri
- Second Italian Workshop on Energy Storage (IWES 2023), 25-27 Gennaio 2023, Bressanone (BZ)
 - o Oral presentation: "Effect of the Iron-Doping on the structure of Co-free Li-Rich Layered oxides (LRLO) for positive electrodes in Lithium-ion batteries" Tuccillo M., Celeste A., Silvestri L., Brutti S.
- Workshop ACTEA, 31 marzo 2023 ENEA C.R. Frascati
 - o Poster presentation: Lithium Rich Layered Oxides: "Doping strategies to improve the electrochemical performance as a cathode material" A. Celeste, M. Tuccillo, S. Brutti and L. Silvestri.
- LIMS 2022 - Luce, Imaging, Microscopia, Spettri di applicazione, ENEA – C.R. Frascati 19.20 maggio 2022
 - o Poster presentation: "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) for surface analysis" I. Ferrari, P.Reale, A. Santoni.