



Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione semi-industriale di stese elettrodiche

A. Aurora, M. Di Carli, A. Masci, P.P. Prosinì

PREPARAZIONE SEMI-INDUSTRIALE DI STESE ELETTRICHE

Aurora Annalisa, Di Carli Mariasole, Masci Amedeo, Prosini Pier Paolo (ENEA)

Settembre2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

| | |
|--|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI..... | 6 |
| 2.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DELLA CELLA..... | 6 |
| 2.1.1 <i>Il procedimento</i> | 6 |
| 2.1.2 <i>La strumentazione</i> | 8 |
| 2.2 LA SCELTA DEI MATERIALI ANODICI E CATODICI..... | 9 |
| 2.2.1 <i>Materiali per il catodo</i> | 9 |
| 2.2.2 <i>Materiali per l'anodo</i> | 11 |
| 2.3 PREPARAZIONE DELLE STESE ELETTRODICHE..... | 11 |
| 3 RISULTATI..... | 13 |
| 3.1 CATODO..... | 13 |
| 3.1.1 <i>Scelta dei Materiale Attivo</i> | 13 |
| 3.1.2 <i>Valutazione del Supporto</i> | 14 |
| 3.1.3 <i>Sequenza di inserimento additivi e ottimizzazione della ricetta</i> | 16 |
| 3.1.4 <i>L'effetto della calandratura</i> | 20 |
| 3.1.5 <i>Nastri catodici realizzati con un doppio strato</i> | 20 |
| 3.2 ANODO..... | 23 |
| 4 CONCLUSIONI..... | 24 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 25 |

Sommario

L'obiettivo di questa attività è realizzare stese elettrodiche omogenee, esenti da crepe, ben adese al collettore e con una buona attività elettrochimica. Gli aspetti della produzione che sono stati affrontati sono stati vari ed hanno riguardato diversi aspetti come la natura del collettore, la composizione degli slurry e il tipo di materiale attivo.

I maggiori sforzi sono stati indirizzati nel conferire maggiore adesività del *coating* sul supporto cercando di modificare l'area superficiale attraverso supporti goffrati o sui quali sia stata indotta chimicamente una asperità con un attacco chimico. Quest'ultimo ha mostrato certamente i risultati migliori, ma è stato importante dosare i tempi di attacco chimico per non assottigliare troppo il substrato.

A seguito di un comportamento reologico discontinuo e disomogeneo della sospensione, una parte del lavoro è stata concentrata nel tentativo di contenere o eliminare questo inconveniente e di migliorare quindi omogeneità e riproducibilità allo *slurry*. Abbiamo lavorato sulla miscelazione delle componenti nella fase *wet* e sulla sequenza di addizionamento delle varie componenti chimiche. I migliori risultati sono stati ottenuti miscelando tra loro tutte le fasi liquide da una parte e quelle solide (LiFePO₄ e Carbone SuperP) dall'altra per poi unirle insieme nella fase finale. In questo modo, lo *slurry* ottenuto è risultato estremamente compatto e la stesa, di conseguenza, più omogenea. L'ordine di miscelazione ha evidenziato miglioramenti dal punto di vista elettrochimico e la stesura dello *slurry* è risultata molto più semplice ed efficace.

Il passaggio delle stese nella calandra per ridurre la porosità iniziale da 60% al 30% non ha fornito i risultati sperati. Sebbene l'aspetto finale fosse soddisfacente, le prove elettrochimiche hanno mostrato che questo abbassamento della porosità induce una perdita di capacità. La riduzione della dimensione dei pori impedisce all'elettrolita di entrare negli stessi, riducendo la quantità di materiale attivo che effettivamente viene coinvolto nei processi di carica e scarica.

Sono anche state realizzate delle stese sovrapponendo due strati, effettuando, cioè, più passaggi con il *doctor blade* sulla stessa stesa. Sono state provate diverse combinazioni, dall'usare la stessa composizione per entrambi i passaggi di deposizione al provare a realizzare il primo strato con una miscela che avesse un eccesso di colla rispetto alla composizione solitamente usata ed un secondo strato con la composizione usuale. Nel primo caso, gli *slurry* sono risultati estremamente fragili, pieni di profonde crepe e quindi poco adesi. Nel secondo caso, l'eccesso di colla aumenta la resistività del *coating* e quindi si è provato a realizzare il primo strato con solo C e colla. In questo modo si sono ottenuti i risultati migliori ma la fase di ottimizzazione è ancora in corso.

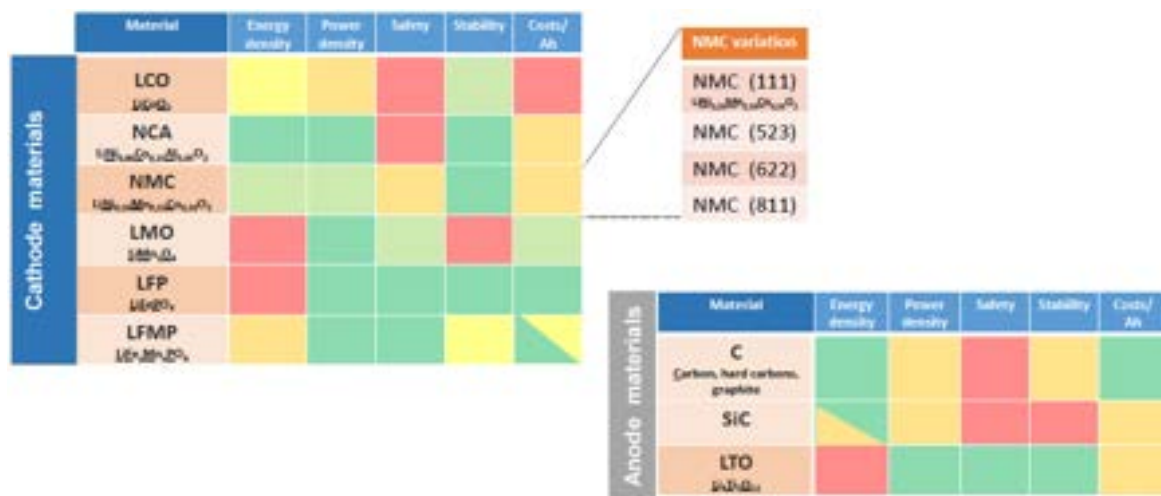
Per quanto riguarda le stese anodiche, nel corso delle attività del PAR 2017 abbiamo realizzato dei nastri confrontando due tipi di grafite e valutando se necessaria la presenza o meno del disperdente. Nel complesso la realizzazione dei *coating* si è rivelata più semplice rispetto alla produzione di catodi, ottenendo buoni risultati già dalle prime prove sia dal punto di vista elettrochimico che di adesività.

1 Introduzione

L'obiettivo di questa attività è quello di realizzare stese elettrodiche per batterie al Li-Ione utilizzando una attrezzatura semi-automatica per una produzione di taglia semi-industriale e di sviluppare quindi un processo di preparazione di stese elettrodiche, anodo e catodo, che sia semplice, scalabile ed economico.

L'attenzione è stata focalizzata sulla preparazione di elettrodi a base di LiFePO_4 come materiale attivo e sull'utilizzo di leganti idrosolubili. L'aspetto innovativo del lavoro svolto è certamente nello sforzo di usare materiali che siano eco-compatibili e l'utilizzo di solventi acquosi è certamente un primo passo in questa direzione. La prospettiva di scale-up, infatti, non può prescindere dal fatto che sia necessario puntare su materiali a basso costo, di facile reperibilità ed ecologici. Gli elementi principali che costituiscono una batteria agli ioni litio sono: (a) il catodo, costituito da un sale di litio e che rappresenta la fonte di ioni litio durante il funzionamento della cella; (b) l'anodo che è tipicamente costituito da un materiale carbonioso (grafite o carbone) ed è il "luogo" in grado di intercalare litio ovvero di catturarlo all'interno della propria struttura a potenziali molto negativi, fino ad un massimo di un atomo di litio ogni 6 atomi di carbonio; (c) l'elettrolita che assicura il trasporto ionico tra i due elettrodi.

Tra i sali di litio più comunemente utilizzati a livello industriale, ci sono gli ossidi di manganese e cobalto, fosfati di metalli di transizione e cobaltiti e, tra questi, il LiFePO_4 (LFP). Nella grafica è possibile vedere un elenco dei principali sali utilizzati in ambito commerciale. Il colore della casella mostra gli aspetti positivi in il verde scuro, passando al verde chiaro fino al rosso che indica gli aspetti negativi. Indicazioni analoghe vengono fornite per l'anodo.



Il LiFePO_4 presenta diversi vantaggi per lo stoccaggio di energia grazie alla sua tensione operativa (3.4 V rispetto a Li^+/Li), al suo basso costo, alla sua compatibilità ambientale ed eccellente stabilità intrinseca [1,2]. L'anodo carbonioso, come risulta dalla grafica, è certamente il sistema con il miglior rapporto costi/densità di energia.

Un elettrodo, catodo o anodo che sia, è tipicamente costituito da un supporto sottile metallico, generalmente un foglio di alluminio o rame, sul quale viene depositata una sospensione che contiene tutti gli elementi che costituiscono l'elettrodo: materiale attivo, disperdente, legante, additivi conduttivi, plastificante. Una volta evaporato il solvente, resta una stesa compatta ed uniforme su un supporto

¹ Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S. and Goodenough, J.B. (1997) Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. Journal of The Electrochemical Society, 144, 1188-1194

² Zhang, W.J. (2011) Structure and Performance of LiFePO_4 Cathode Materials: A Review. Journal of Power Sources, 196, 2962-2970.

conduttore che può essere ritagliata della forma opportuna e usata come elettrodo. Gli obiettivi per realizzare un buon elettrodo viaggiano su due binari. Da una parte l'elettrodo deve avere un'alta densità energetica sia dal punto di vista gravimetrico che volumetrico. Dall'altra, non meno importante, le stese elettrodiche devono essere omogenee, compatte e adese al substrato. Entrambi gli aspetti contribuiscono a garantire funzionalità e durata del nastro elettrodico e il traguardo è proprio quello di combinare alte prestazioni elettrochimiche con alta resistenza meccanica. La sfida si complica quando si vuole il trasferire il processo produttivo sviluppato in laboratorio alla produzione dei nastri elettrodici per applicazioni semi-industriali. Il passaggio dalla *coin cell* alla realizzazione di un nastro elettrodico introduce nuove problematiche legate soprattutto alla necessità di dover gestire maggiori quantità di materiale e ottenere dei coating più estesi. Critici diventano quindi i processi di miscelazione, di deposizione e adesione al substrato e la fase di asciugatura. Materiali che mostrano risultati promettenti in scala-laboratorio, se provati in quantità maggiori, possono diventare ingestibili, rendendo fallimentare la realizzazione del nastro elettrodico.

Nel processo di scale up semi-industriale, l'ostacolo principale che abbiamo riscontrato e sul superamento del quale sono indirizzati i nostri sforzi, è il fatto che i nastri tendono a formare delle crepe una volta asciugati. La grossa variazione volumetrica causata dall'evaporazione del solvente, infatti, genera delle forze di trazione che il materiale elettrodico non riesce a contrastare e si spacca. Le strade percorribili per risolvere il problema sono diverse. Una tra tante è aggiungere additivi che contrastino la contrazione espandendosi in fase di essiccazione oppure riducendo la pressione capillare [3]. Importante è anche la modalità di miscelazione e di inserimento delle componenti.

Il lavoro sperimentale di questo laboratorio è stato, quindi, quello di ottimizzare tutti gli aspetti della preparativa, dalla composizione chimica dei costituenti, alla scelta della superficie del collettore, alla consistenza della sospensione etc. etc. con lo scopo di ottenere nastri elettrodici ad alto contenuto di LiFePO_4 ma che mostrassero resistenza a sollecitazioni meccaniche e compattezza.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Descrizione del processo di produzione della cella

2.1.1 Il procedimento

In questa sezione sono descritti i passaggi per la realizzazione di una "pouch cell". Il termine deriva dal fatto che i componenti della cella quali anodo, catodo, elettrolita e separatore, vengono chiusi in una sacca, *pouch* appunto, costituita da un materiale poliaccoppiato e poi posta sotto vuoto. Il processo di realizzazione della stesa elettrodica e, poi, della cella completa prevede una sequenza di passaggi che sono stati schematizzati nel diagramma seguente:

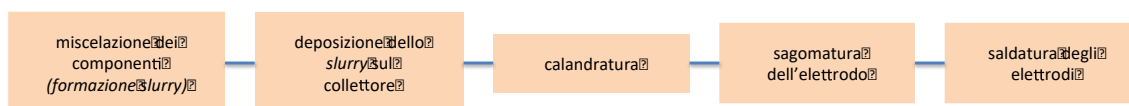


Figura 1: sequenza di passaggi necessari per la produzione di una pouch cell.

La produzione dello slurry - Con due procedimenti e materiali diversi per l'anodo e per il catodo, si prepara inizialmente l'inchiostro (o *slurry*) mischiando la grafite per il primo e il sale di litio per il secondo, con una serie di additivi chimici come il legante, il plastificante, il disperdente, il materiale conduttivo che insieme servono per "trasferire" il materiale attivo sul nastro elettrodico. La formulazione e il procedimento associato alla realizzazione di questo inchiostro come ad esempio, l'ordine di inserimento dei singoli

costituenti, la temperatura, la velocità e la tipologia di miscelazione, hanno un forte impatto sulla qualità finale dell'elettrodo e quindi sono gli aspetti fondamentali su cui lavorare per l'ottimizzazione delle stese.

Deposizione dell'inchiostro e sagomatura dell'elettrodo - Una volta preparato l'inchiostro e aver raggiunto la giusta viscosità, lo *slurry* deve essere depositato sul foglio conduttivo che fungerà da collettore di corrente e da supporto fisico dell'inchiostro. Per l'anodo si usa il foglio di rame, per il catodo il supporto generalmente è di alluminio. Lo spessore deve essere il giusto compromesso tra solidità e leggerezza per non abbassare la percentuale in peso di materiale attivo rispetto a quello complessivo dell'elettrodo. Lo *slurry* può essere depositato su uno o su due lati del collettore. Una volta depositato, l'inchiostro deve essere lasciato asciugare. Quando il solvente evapora, sul collettore resta un substrato solido contenente il materiale attivo. I tempi e le condizioni di asciugatura sono i principali parametri su cui si lavora per migliorare la compattezza e adesività del *coating* sul collettore. Dopo essersi asciugati, se necessario, i nastri elettrodici vengono compressi tramite una calandra per ridurre lo spessore e aumentare la densità energetica.

Il nastro elettrodico viene poi sagomato sulla base della geometria della cella che è stata progettata. Vengono usati degli stampi costituiti da lame piegate a definire la forma dell'elettrodo. È importante, nel disegnare la forma dell'elettrodo e quindi nel realizzare lo stampo, che venga prevista una piccola linguetta (o *tab*) per consentire la connessione elettrica (Figura 2a).

Assemblaggio delle componenti e chiusura della cella - Gli elettrodi, opportunamente sagomati, devono essere assemblati per costituire una batteria. In Figura 2 è schematizzata la disposizione delle componenti elettrodiche all'interno della pouch cell. Questo tipo di assemblaggio è realizzabile con nastri catodici con coating da entrambi i lati, detti bipolari, ma può essere realizzato anche con nastri con il coating da un solo lato anche se, in questo caso, esisterebbero superfici "non attive". Tra due elettrodi viene inserito il separatore (Figura 2b)) che verrà poi imbibito dell'elettrolita. Gli elettrodi vengono orientati tra loro in modo da consentire una agevole saldatura di tutti i *tab* anodici e catodici tra di loro. I *tab* vengono anche saldati alle linguette (solitamente di nichel o alluminio) per portare il contatto elettrico all'esterno della cella. Lo *stack* con i nastri elettrodici e le linguette saldate tra loro viene inserito all'interno della sacca, che viene chiusa lasciando una piccola apertura dal quale viene inserito l'elettrolita e dal quale viene effettuato il vuoto per rimuovere l'eccesso di aria e di elettrolita.

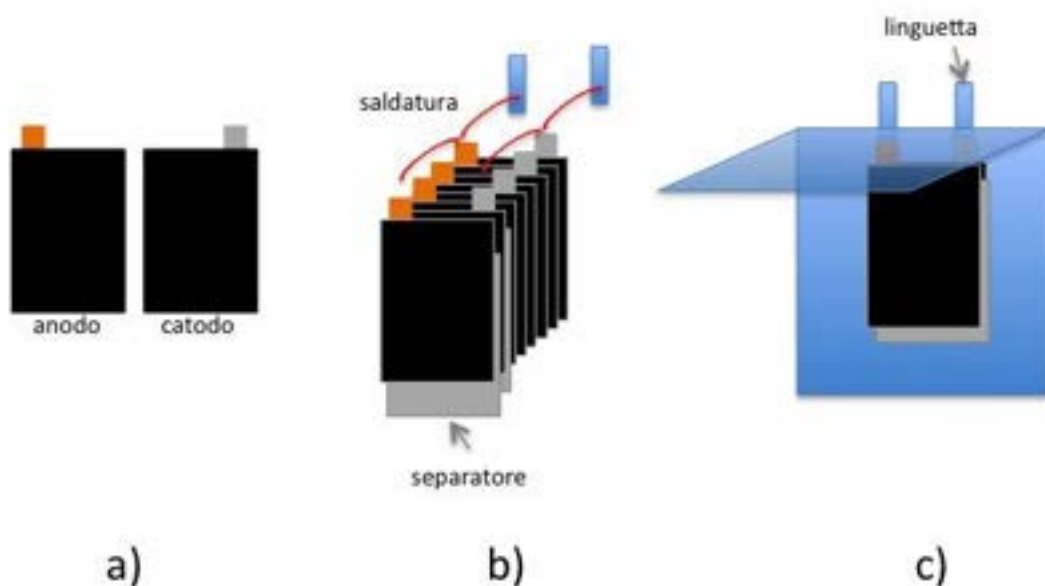


Figura 2: l'immagine mostra (a) elettrodo negativo ed elettrodo positivo; (b) visione di fronte di una batteria assemblata costituita da 4 anodi e 4 catodi con coating su entrambi i lati; c) collocazione dell'assembling anodo-separatore-catodo all'interno della pouch cell.

2.1.2 La strumentazione

I macchinari per la realizzazione della stesa elettrodica sono stati acquistati presso MTI Corporation, società che fornisce macchinari e materiali a supporto della produzione di batterie a media scala. Qui di seguito vengono descritte nel dettaglio le caratteristiche specifiche della strumentazione usata.

Mixer: La strumentazione consente di lavorare con volumi di materiale da 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.

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.

Coater: lo slurry viene steso sul collettore di corrente tramite la tecnica del *tape casting (o doctor blading)* e consente di realizzare coating dell’estensione di circa 15x25 cm che poi vengono successivamente sagomati nella forma richiesta (Figura 3). Il coater è dotato di un coltello che determina lo spessore dello slurry, la cui altezza è regolabile con due micrometri 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 +/- 1°C, può essere regolata fino a 200°C.



Figura 3: Compact Tape Casting Film Coater with Dryer, Vacuum Chuck & Adjustable Film Applicator usato per la realizzazione delle stese elettrodiche

Calander: Lo strumento è costituito da 2 cilindri in acciaio la cui distanza è regolabile tramite due micrometri da 0 fino a 1,2 mm, con una accuratezza di 0,01 mm e che hanno una velocità di rotazione regolabile. La larghezza massima dell’elettrodo è di 10 cm. I cilindri sono riscaldabili e raggiungono una temperatura di 80°C con una accuratezza di +/- 5°C.

Cutter: 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 fatto premere sul nastro catodico ricavando la forma dell'elettrodo desiderata (Figura 4).



Figura 4: (sinistra) stampo per anodo. Nella fessura c'è una lama in grado di sagomare l'elettrodo; (destra) nastro catodico sagomato.

Welder: Gli elettrodi vengono saldati tra loro e al tab con una saldatrice a ultrasuoni, ottimizzata dalla casa madre per fogli sottili di rame e alluminio. L'area della saldatura è di 4mm x 4mm. La frequenza ultrasuoni è modulabile fino ad un massimo di 40K Hz.

2.2 La scelta dei Materiali Anodici e Catodici

2.2.1 Materiali per il catodo

- **LiFePO₄** [CAS N°. 15365-14-7]: Sebbene ci siano materiali con più alta densità energetica, in rapporto ai costi delle materie prime e alla loro facile reperibilità, il LiFePO₄ è certamente un materiale di interesse commerciale nella produzione di batterie al litio. A ciò si aggiunge il fatto che è assolutamente stabile e non tossico. Nel corso delle attività sono stati usati due diversi tipi:
 - *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±0.2 g cm⁻³. La taglia media delle particelle è di 3-5 micron. I valori di D90, D50 e D10 sono rispettivamente 10±3, 1.7±0.5 e 0.5±0.2µm. (In altre parole possiamo dire che il 10% delle particelle nei campioni in esame 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.
 - *LiFePO₄ sintetizzato*. Il sale è stato ottenuto in laboratorio utilizzando una sintesi perfezionata nei nostri laboratori partendo dal precursore FePO₄ sintetizzato anch'esso in laboratorio per precipitazione (Report RDS_PAR2016_159). Le proprietà elettrochimiche sono state effettuate per valutarne le prestazioni e l'analisi ha permesso di verificare che la purezza del materiale è del 73,5%. Le prestazioni elettrochimiche non sono risultate molto elevate tuttavia, nell'ottica di "scalare l'intero processo di produzione del materiale sin dallo step di produzione del

materiale attivo, e per ragioni di continuità con il PAR 2016, si è pensato di provare ad usarlo nella realizzazione dei nastri catodici di questa attività.

- **PEG300** [CAS N°. 25322-68-3]: PEG è l'acronimo di Polietilen Glicole. Si tratta di un composto liquido non ionico, costituito da catene poliossidriliche 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. Ha una densità di 1.13 g ml⁻¹. Agisce come un tensioattivo ed è in grado di ridurre 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 SpA]**: è una dispersione acrilica con caratteristiche autoreticolanti a temperatura ambiente. Si tratta di un'emulsione in solvente acquoso con un contenuto solido pari al 44%. La densità a 23°C è 1,06g 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 autoreticolanti, 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 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 un polvere nera finemente suddivisa. Il suo utilizzo negli elettrodi è legata alla sua elevata superficie specifica ed alle dimensione 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 introdotto 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.

2.2.2 Materiali per l'anodo

- **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 Particle Size Distribution fornita dal produttore, risulta che il 90% delle particelle ha un diametro inferiore a $28\div 32\ \mu\text{m}$ e il 10% inferiore al $10\div 13\ \mu\text{m}$. 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 $2,5\div 3,5\ \text{m}^2/\text{g}$. La quantità di impurezze come Fe, Cr, Zn e Ni sono inferiori a 5 ppm per il primo e minore di 2 ppm per i restanti metalli. La capacità è testata attorno a $360\div 370\ \text{mAhg}^{-1}$ e con una *cycle life* di 500 cicli con efficienza superiore all'88%.
- **GRAFITE [Carlo Erba]**: Le uniche informazioni disponibili dal produttore è che la densità del materiale a $20\ ^\circ\text{C}$ è $1,9\text{-}2,3\ \text{g/cm}^3$.

2.3 Preparazione delle stese elettrodiche

L'elettrodo viene realizzato preparando una sospensione del materiale attivo al quale devono essere aggiunti una serie di additivi per conferire ad esso, una volta asciugato, 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 il quale, essendo un conduttore elettronico, consente a tutto il materiale attivo di essere "raggiunto dagli elettroni". Per questa ragione, il sale viene pre-miscelato con il carbone, in un rapporto in peso di 5:1 tra il LiFePO_4 ed il carbone. La miscelazione "intima" delle componenti avviene in in primo step, con diversi passaggi al setaccio prima dei singoli componenti e poi della miscela solida partendo da dimensione della maglia di $700\ \mu\text{m}$, fino al setaccio con maglia più fine di alla dimensione di $250\ \mu\text{m}$. 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. La Tabella 1 elenca i componenti della ricetta base che è stata utilizzata per ottenere le stese con relativi pesi. Nelle Tabella 2 e

Tabella 3 sono riportate nell'ordine le percentuali in peso e ai rapporti relativi tra le sostanze. Il solvente utilizzato è l'acqua. Il rapporto tra solvente totale (in peso) rispetto alla fase solida è variabile a seconda delle prove fatte ma oscilla grosso modo tra 1,5 e 2,5.

Nel caso di sospensioni come il CRILAT 7829, in tabella è riportato il peso della fase secca che corrisponde al 44% del peso totale della sospensione. La percentuale è stata verificata pesando il residuo solido dopo aver fatto evaporare una quantità nota di materiale.

Tabella 1

| Componenti | Peso (g) |
|-------------------|----------|
| Carbone (SuperP) | 0,45 |
| LiFePO_4 | 2,25 |
| PEG300 | 0,12 |
| Disperbik 2015 | 0,080 |
| CRILAT 7829 | 0,11 |
| H2O | |

Tabella 2

| Componenti | Percentuali in peso (%) |
|------------------|-------------------------|
| Carbone (SuperP) | 15,0 |
| LiFePO4 | 74,8 |
| Collante | 3,7 |
| Plastificante | 4,0 |
| Disperdente | 2,7 |

Tabella 3

| Componenti | Pesi totali (g) |
|----------------------|-----------------|
| MA/totale | 2,96 |
| MA/secco | 20,5 |
| MA/collante | 20,5 |
| MA/disperdente | 28,1 |
| MA/plastificante | 18,8 |
| CRILAT/plastificante | 0,9 |
| Plast./disp. | 1,5 |

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. Per questa ragione, nel corso delle attività, la composizione ha subito delle piccole variazioni, che sono state comunque descritte e spiegate nel corso di tutta l'attività, finalizzate a ridurre l'apporto complessivo degli additivi.

Per quanto riguarda l'aggiunta dell'acqua si è proceduto come segue. Si inizia versando in un becker 2/3 della quantità totale di solvente che è stata ottimizzata per poi aggiungere l'ultimo terzo alla fine della preparativa, dopo aver aggiunto il resto delle componenti, eventualmente scegliendo di diminuire o aumentare la quantità finale da aggiungere. In questo modo è sempre possibile aggiustare la consistenza dello slurry e raggiungere la viscosità ideale per una buona stesura dell'inchiostro che, come si vede dalla Figura 5b) deve poter "gocciolare" molto lentamente e non rimanere attaccato al cucchiaino. Come si vede dalle foto in Figura 5a) e c), lo slurry viene distribuito lungo la direzione di movimento del blade per evitare che si formino degli agglomerati di inchiostro all'inizio della stesura rendendo il coating non omogeneo. Per consentire una valutazione comparata dei coating, 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). La presenza di crepe rende difficile avere una misura reale dell'altezza del coating perché risulta un valore medio tra le micro-aree in cui c'è il deposito e zone in cui si misura solo lo spessore del substrato metallico. Per questo motivo i valori risultano molto variabili e non riproducibili anche misurando più volte sullo stesso punto.

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. L'altezza media delle stese dopo essiccazione si aggira attorno a 50 µm.

Per i dettagli di come vengono montate le *coin cell*, sulla tipologia di test a cui vengono sottoposte le celle e sui risultati si può consultare il *Report RdS_PAR 2017_Caratterizzazione chimico-fisica morfologica ed elettrochimica di stese elettrodiche*.

I nastri catodici vengono realizzati su fogli di alluminio dallo spessore di 10 μm .

I nastri anodi sono realizzati su fogli di rame dello spessore di 35 μm .



Figura 5: foto di alcuni momenti della preparativa: a) visione frontale del doctor blade; b) foto dello slurry che ne evidenzia la consistenza; c) modalità di distribuzione dello slurry sul foglio di alluminio prima dell'azionamento del doctor blade.

3 Risultati

3.1 Catodo

3.1.1 Scelta dei Materiale Attivo

Per ragioni di continuità con le attività precedenti del PAR 2016, inizialmente è stato usato il LiFePO_4 sintetizzato in laboratorio per la realizzazione dell'elettrodo. Il prodotto si è rilevato inadeguato probabilmente a causa dell'elevato grado di impurezze presenti nel campione (Report RDS_PAR2016_159). Le stese avevano un aspetto compatto, con crepe piccolissime e con una buona adesione al substrato di alluminio. Tuttavia, sebbene le prove elettrochimiche in Teflon effettuate in seguito alla sintesi del prodotto puro fossero soddisfacenti, la stesa catodica presentava delle curve di carica e scarica anomale che ci hanno costretto ad escluderlo. Visivamente le stese presentavano delle striature biancastre, probabilmente attribuibili alle impurezze presenti nella polvere di sintesi.

In particolare, attraverso i raggi X, è stata individuata la presenza di Li_3PO_4 i cui picchi caratteristici sono bene evidenti dal confronto degli spettri RX del LiFePO_4 prodotto in laboratorio (curva blu) con quello commerciale [3], a cui è imputabile il comportamento elettrochimico anomalo.

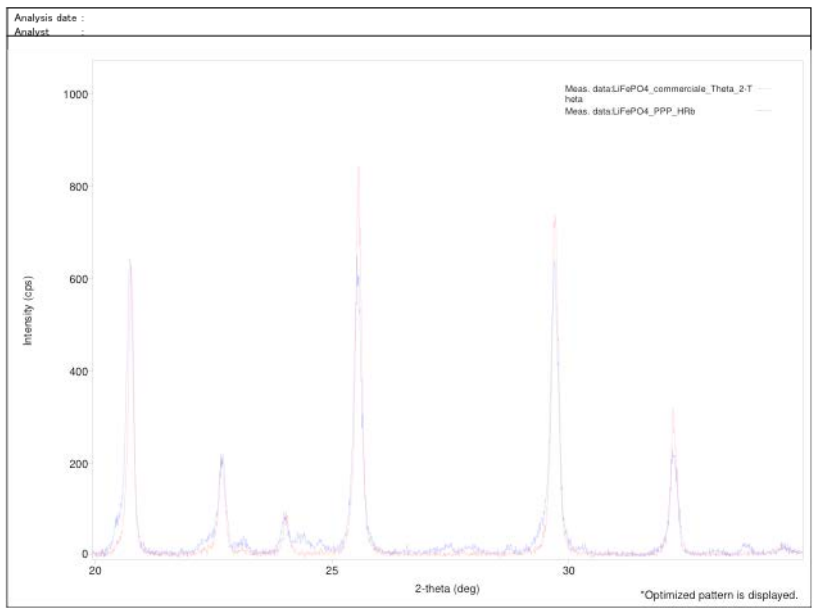


Figura 6: Raggi X a confronto del LiFePO4 commerciale e quello sintetizzato nel nostro laboratorio.

3.1.2 Valutazione del Supporto

L’adesione dello slurry al supporto è un aspetto importante per la funzionalità dell’elettrodo e per la sua durata. Tale aspetto assume un ruolo cruciale nel momento in cui si realizza una cella più grande del formato *coin cell*, in cui è necessario garantire omogeneità e compattezza per un’ area più estesa.

Una maggiore adesività può essere ottenuta, oltre che con l’ottimizzazione della composizione chimica dello slurry, anche utilizzando supporti che presentino una maggiore area superficiale. Nell’ottica sempre di contenere i costi di produzione si è pensato di mettere a confronto elettrodi realizzati su fogli di alluminio con diverse superfici. In particolare, sono state messi a confronto stese catodiche su fogli di alluminio con superficie liscia e con una superficie “rugosa” (o goffrata). Entrambi i fogli hanno uno spessore di 10µm.

Dall’osservazione visiva emerge subito che entrambe presentano crepe uniformi su tutta la superficie di distribuzione del coating, di forma e dimensione simile in entrambe le stese. Tuttavia, la stesa su alluminio goffrato (Figura 7b)) è meno adesa rispetto a quella dell’alluminio liscio (Figura 7a)) e passando un dito su di esse si nota che il coating sulla superficie rugosa rilascia della polvere. Come si vede bene dalle foto, in quest’ultimo (stesa b)), è sufficiente maneggiare il foglio di alluminio perché subito ci siano dei distacchi di deposito.

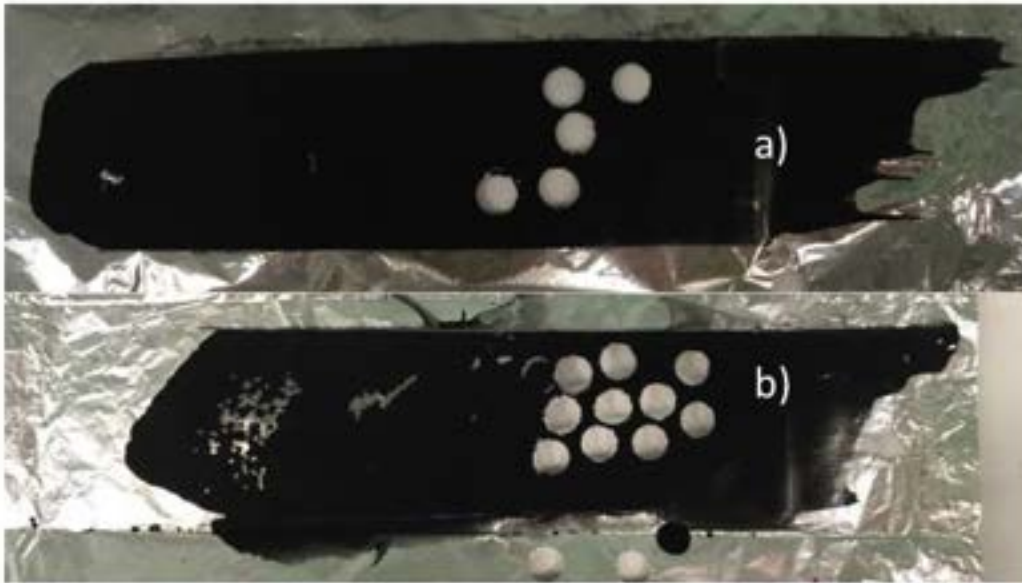


Figura 7: confronto di stese realizzate su collettore di alluminio con superficie (a) liscia e (b) goffrato.

I risultati elettrochimici e la misura dell'impedenza vanno nella stessa direzione dell'osservazione visiva. La stesa su superficie goffrata mostra una capacità specifica analoga a quella riscontrata con l'alluminio liscio come supporto ma il doppio della resistenza al passaggio di carica.

Procedendo in questa direzione, in una seconda fase dell'attività, i fogli di alluminio goffrato sono stati trattati chimicamente, ai fini di aumentare le asperità superficiale.

Il trattamento è consistito nel mettere il foglio di alluminio a bagno in una soluzione di NaOH per 10'. Il foglio è stato poi sciacquato per rimuovere i residui di soluzione e, successivamente, è stato immerso per altri 10' in una soluzione acquosa contenente acido formico. Il foglio è stato immediatamente risciacquato in acetone. Questo trattamento ha permesso di ottenere una migliore bagnabilità del foglio di alluminio. Di contro, poiché il trattamento corrode l'alluminio assottigliandolo, lo stesso procedimento è stato ripetuto dimezzando i tempi di immersione (5 minuti) ma anche in questo caso l'alluminio diventa sottile e ai limiti della maneggiabilità. Il trattamento è stato effettuato sia sul foglio di alluminio liscio che su quello goffrato e su entrambe poi è stato depositato il coating. Come per l'alluminio non trattato, si riscontra che la stesa catodica su alluminio rugoso è meno adesa e più propensa al distacco e allo sgretolamento mentre quella su superficie liscia mostra una maggiore compattezza e adesione. Nello schema è riportato in dettaglio l'attacco chimico effettuato:

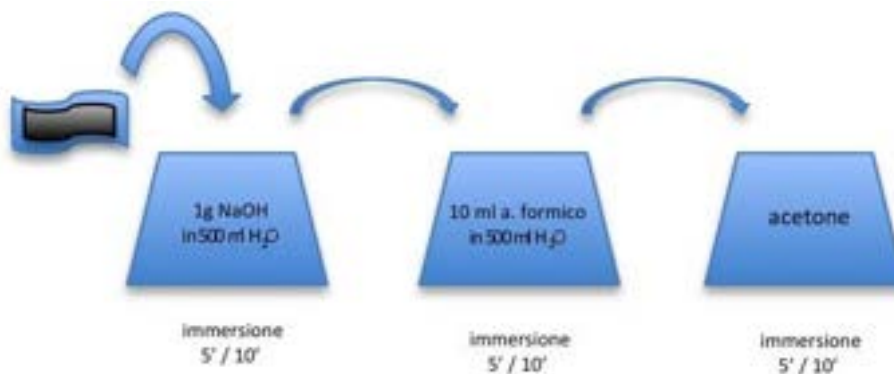


Figura 8: schema della procedura di attacco chimico dei fogli di alluminio per la realizzazione dei nastri catodici.

Il trattamento serve a rimuovere lo strato organico passivante che generalmente si trova sulla superficie dell'alluminio ai fini di proteggerlo dall'ossidazione. In più, l'attacco basico accelera la formazione dell'ossido di alluminio che poi dovrebbe essere rimosso parzialmente dal trattamento in acido formico. Lo scopo è di creare asperità sulla superficie del foglio di alluminio. Esami di microscopia elettronica a scansione (SEM) sono stati eseguiti al fine di determinare l'effetto del trattamento. Il risultato lo si vede in Figura 9 dove sono messe a confronto le immagini della superficie di alluminio prima e dopo l'attacco chimico.

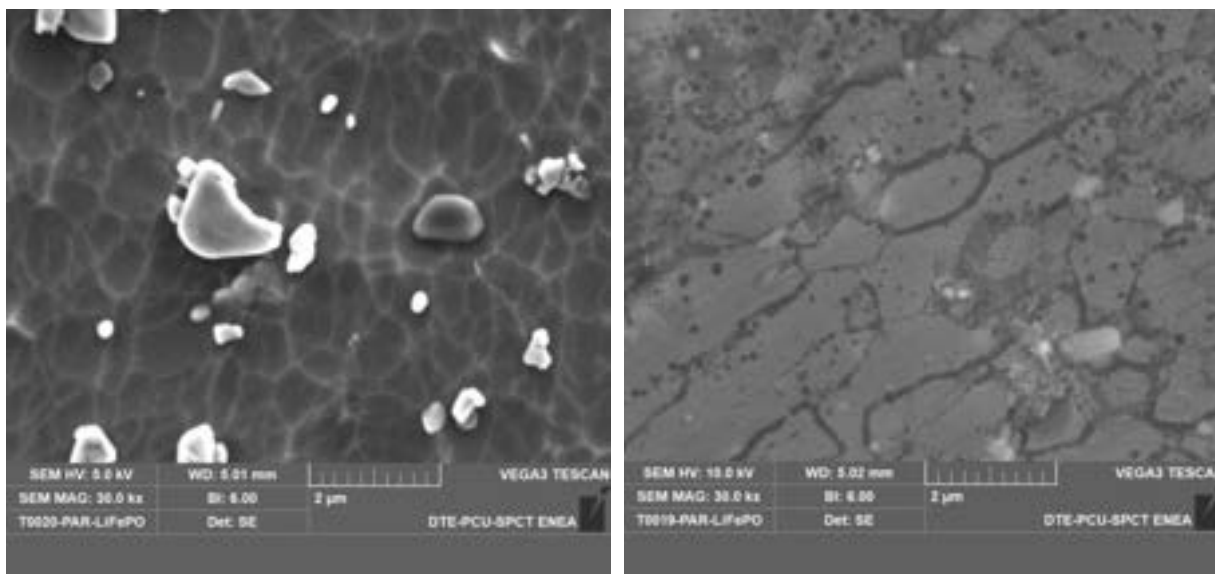


Figura 9: immagine al microscopio elettronico (elettroni secondari) della superficie di alluminio tal quale (sinistra) e di quello che ha subito l'attacco chimico (destra).

Il confronto delle immagini mostra come il trattamento (immagine a destra) evidenzia il bordo grano dell'alluminio senza però ottenere un incremento significativo dell' asperità superficiale dello stesso.

Una volta effettuato il coating sui due supporti, sui nastro elettrodi, visivamente, non si riscontra differenza tra la stesa su supporto con trattamento a 5' rispetto a quello più prolungato tuttavia la prova elettrochimica è a favore di un trattamento a tempi inferiori, forse anche per via del supporto meno "resistente". Infatti, le celle con attacco chimico per 10' non ciclanò. La direzione di lavoro è certamente quella di usare un supporto più spesso. Sono state fatte prove preliminari su alluminio con superficie liscia spesso 30µm e con tempi di immersione ancora minori nella soluzione basica per passare immediatamente alla neutralizzazione in acido formico, con risultati interessanti (in corso di caratterizzazione).

3.1.3 Sequenza di inserimento additivi e ottimizzazione della ricetta

L'ordine di miscelazione delle componenti dello slurry è importante per la realizzazione di una buona stesa. Come si nota dalla ricetta riportate in basso, il disperdente viene sempre aggiunto per primo per consentire alla fase solida costituita dalla miscela carbone-materiale attivo di miscelarsi intimamente nel solvente, minimizzando la formazione di agglomerati. Dopo una lieve miscelazione con l'ancoretta, viene aggiunta la polvere con il materiale attivo e poi, dopo una intensa miscelazione, si aggiunge ancora solvente fino a raggiungere una consistenza adeguata affinché la miscela possa essere facilmente stendibile sul supporto. Una volta raggiunta la consistenza corretta, si provvede ad aggiungere il plastificante ed il collante per conferire spessore e plasticità allo slurry una volta seccato.

Con questa procedura lo slurry appariva con una superficie liscia ma “a blocchi” di diversa consistenza, alcuni più liquidi e altri più “solidi”.



Figura 10: sequenza di foto che mostrano i vari stadi della preparazione ed in particolare l’aggiunta del solvente. Si osserva la disomogeneità della compattezza dello slurry costituito da due “blocchi” di diversa viscosità.

Nella sequenza di foto sopra riportate si vede la miscela nella prima fase di preparazione, in cui non è stato ancora raggiunta la consistenza adeguata (prima foto a sinistra) ma in cui si osserva che tutta la polvere è stata “bagnata” dal solvente. Una volta aggiunto il solvente nei due step successivi si osserva la miscela costituita da due fasi: quella più liquida sul fondo ed un blocco più solido.

Questa disomogeneità ha comportato che al momento della stesa, non si riuscisse ad avere un’altezza omogenea lungo tutta l’area di coating come mostrato in Figura 11.

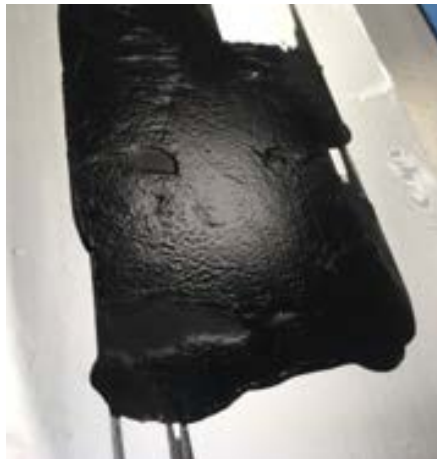


Figura 11: stesa elettrodoica appena realizzata in cui si evidenzia le presenza di discontinuità nello spessore.

Nell’immagine è evidente come ci siano delle aree ben definite che risultano più basse rispetto al resto della stesa. Queste due altezze sono espressione delle due fasi presenti nello slurry prima della stesura.

Qui di seguito è riportata la schematizzazione delle varie ricette provate per la realizzazione dell’inchiostro e che differiscono principalmente nell’ordine di aggiunta dei componenti.

| Ricetta 1 | |
|---|--------------|
| 2,7 g LiFePO ₄ /C 2 g H ₂ O 0,04 g Disperbik 2015 | 2' @2000 rpm |
| 2,0 g H ₂ O | 2' @2000 rpm |
| 1,0 g H ₂ O | 3' @2000 rpm |
| 1g di H ₂ O 0,25g CRILAT 7829 0,12g PEG 300 | |

| Ricetta 2 | |
|---|--------------|
| 2,7 g LiFePO ₄ /C 2 g H ₂ O 0,04 g Disperbik 2015 | 2' @2000 rpm |
| 2,0 g H ₂ O | 2' @2000 rpm |
| 1,0 g H ₂ O 0,24 g CRILAT 7829 | 2' @2000 rpm |
| 1g di H ₂ O 0,10g PEG 300 | 1' @2000 rpm |

| Ricetta 3 | |
|---|--------------|
| 2,7 g LiFePO ₄ /C 2 g H ₂ O 0,04 g Disperbik 2015 | 2' @2000 rpm |
| 2,0 g H ₂ O | 2' @2000 rpm |
| 1,0 g H ₂ O 0,10g PEG 300 | 2' @2000 rpm |
| 1g di H ₂ O 0,24 g CRILAT 7829 | 1' @2000 rpm |

Per ovviare alla formazione di più fasi, si è proceduto provando ad inserire collante e plastificante in due step diversi, anche invertendo l'ordine dei due additivi come evidenziato nelle ricette 2 e 3. In nessuno di questi casi si è ottenuto un risultato diverso da quello riportato nella foto precedente: lo slurry si presenta "a blocchi" di diversa consistenza con conseguenti stese ad altezze disomogenee. Cercando di ricavare gli elettrodi dalle aree più spesse del coating, sono state fatte delle prove elettrochimiche per verificare il funzionamento delle stese catodiche. Dal punto di vista elettrochimico non sono state riscontrate delle

evidenti differenze tra i coating effettuati seguendo le tre diverse ricette, indicando che da questo punto di vista l'ordine di inserimento degli additivi non influenza né capacità né profilo di carica/scarica. Tuttavia è importante, nell'ottica di realizzare celle di dimensioni maggiori, che le stese abbiano uno spessore omogeneo in tutta la loro estensione perché è un requisito cruciale per funzionalità e durata della cella.

| Ricetta 4 | |
|------------------------------|---------------------|
| 6 g H ₂ O | |
| 0,30 g CRILAT 7829 | |
| 0,04 g Disperbik 2015 | |
| 0,10g PEG 300 | |
| | ancoretta magnetica |
| 2,7 g LiFePO ₄ /C | |
| | 2' @2000 rpm |
| 1,0 g H ₂ O | |
| | 2' @2000 rpm |

Figura 12: schematizzazione della procedura di realizzazione dello slurry.

Il risultato migliora notevolmente, anche dal punto di vista elettrochimico, procedendo con la miscelazione di tutti i liquidi e aggiungendo solo alla fine il materiale attivo (ricetta 4). In questo modo, come mostrato in Figura 13, lo slurry già dopo miscelazione appare con una sola consistenza, scompaiono "i blocchi" più compatti e le stese, di conseguenza, si presentano omogenee, con uno spessore uguale in tutta la loro estensione.

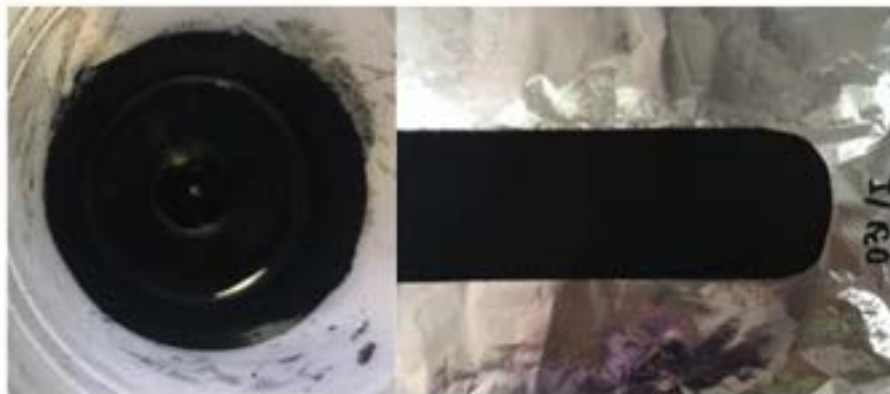


Figura 13: foto dello slurry realizzato con la ricetta 4 e della stesa che ne è stata ricavata

Nel tentativo di massimizzare la quantità di materiale attivo, si è provato a togliere il PEG dalla composizione, supportati dal fatto che questo plastificante non è stabile a voltaggi superiore a 4 V e che quindi il suo utilizzo non sarebbe estendibile a materiali che lavorano a voltaggi maggiori. Purtroppo, la qualità della stesa risente enormemente dell'assenza del plastificante come si può osservare dalla Figura 14 di seguito riportata.



Figura 14: stesa realizzate senza il PEG 300

Il coating è solcato da profonde scanalature che partono dalla superficie dell'alluminio. Le crepe si formano nel momento dell'essiccamento, quando il solvente evapora e il volume dello slurry si riduce drasticamente. La presenza di un plastificante conferisce alla miscela adeguata flessibilità e una deformabilità in grado di contrastare questa variazione di volume.

3.1.4 L'effetto della calandratura

Dopo l'essiccamento, le stese migliori sono state calandrate al fine di regolarizzare e uniformare la superficie dell'elettrodo e di aumentare la densità del materiale sull'elettrodo. La porosità dell'elettrodo è stata valutata con questa formula:

$$p = \frac{d_t - d_a}{d_t} 100 \quad (1)$$

dove: p è la porosità dell'elettrodo [espressa in %], d_a è la densità geometrica dell'elettrodo [espressa in g cm^{-3}] e d_t è la densità teorica dell'elettrodo [espressa in g cm^{-3}]. Come sono state calcolate le singole densità è riportato nel report *RdS_PAR2016_Studio chimico fisico, morfologico ed elettrochimico di elettrodi per batterie al litio ottenuti da stese acquose a base di poliacetati*.

La porosità iniziale dell'elettrodo è risultata in media attorno al 60%. Un valore piuttosto alto (probabilmente legato alla presenza dei solchi e crepe che determina un incremento degli spazi vuoti all'interno dell'elettrodo). Partendo dal valore dell'altezza misurata, il nastro viene calandrato a 60°C, per arrivare gradualmente all'altezza calcolata. La procedura prevede la compattazione in più passaggi, abbassando ad ogni passaggio la distanza tra i rulli di 10 μm per arrivare alla porosità finale valutata di circa il 30%.

Sebbene l'aspetto finale fosse soddisfacente, le prove elettrochimiche hanno mostrato che questo abbassamento della porosità induce una perdita di capacità specifica. Ciò è dovuto probabilmente al fatto che, diminuita la dimensione dei pori, l'elettrolita penetra più difficilmente all'interno di pori, riducendo la quantità di materiale attivo che effettivamente viene coinvolto nei processi di carica e scarica.

Sarà opportuno, quindi usare la calandra per il solo scopo di rendere omogenea la superficie, limitandosi a compattare il nastro elettrodico riducendo la sua altezza non oltre il 10% dell'altezza iniziale.

3.1.5 Nastri catodici realizzati con un doppio strato

Nell'ottica di aumentare l'altezza dell'elettrodo ma soprattutto la adesività del coating sul supporto di alluminio, si è pensato di provare a realizzare un nastro catodico sovrapponendo due strati: un primo strato

più sottile in cui sia presente, rispetto alla composizione usuale, una quantità superiore di colla. Questo strato, che deve essere il più sottile possibile, deve poter garantire l'adesività alla superficie del collettore e allo stesso tempo mantenere la conducibilità elettrica nonostante l'incremento della quantità di colla (CRILAT 7829) che è isolante. Il secondo strato, invece, da stendere sopra al precedente, è costituito dalla composizione solitamente utilizzata per i nastri catodici e quindi avere un alto contenuto di materiale attivo.

Il primo elettrodo che è stato realizzato è quello con la formulazione più semplice. Con il miscelatore Thinky, è stata preparata una miscela costituita da CRILAT e dalla polvere pre-miscelata di LiFePO_4 e Carbone Super P. Il rapporto in peso tra LiFePO_4 e C è 5:1 ed è quello usato in tutte le formulazioni finora descritte. Il rapporto in peso tra colla e polvere è 3:1, quindi con un eccesso di collante. Una quantità minore di colla rispetto alla formula produce una pasta troppo spessa non spalmabile. L'inchiostro è stato steso su un foglio di alluminio con un pennello e, dopo asciugatura, ha uno spessore di 20 μm . Lo strato risulta compatto e privo di crepe.

La percentuale di materiale attivo di questo primo strato è naturalmente molto bassa, per via dell'eccesso della colla, ed è stata calcolata essere 20,8% in peso. Su questo coating, a distanza di un giorno, è stato depositato l'inchiostro con la formulazione "tradizionale" con una percentuale di materiale attivo di 72,3% con il *doctor blade* all'altezza di 330 μm . L'altezza finale, dopo asciugatura, è di circa 90 μm . Facendo una media pesata del materiale attivo tra i due strati, la percentuale di LiFePO_4 è stata calcolata essere circa il 60%.



Figura 15: schematizzazione delle stese catodiche realizzate con due passaggi di deposizione dell'inchiostro.

Nonostante la maggiore affinità con il substrato, la stesa risulta ancora con crepe e si sbriciola con facilità. Dal punto di vista elettrochimico le curve di carica e scarica mostrano una notevole isteresi indicando una elevata resistenza elettrica. La ragione può essere attribuita alla scarsa conducibilità del primo strato costituito da due componenti isolanti in grande eccesso: LiFePO_4 e il collante. La quantità di carbone non è evidentemente sufficiente a contrastare la scarsa conducibilità elettrica degli altri due componenti.

Per questa ragione è stata effettuata una prova in cui il primo strato è stato realizzato miscelando soltanto carbone SuperP e colla. L'inchiostro ottimizzato è costituito da 3 parti di CRILAT 7829 e una di carbone SuperP ed è stato steso su un foglio di alluminio usando un pennello. L'altezza del monostrato asciutto è di 20 μm anche in questo caso (Figura 16). Per il secondo strato si è proceduto come nella prima prova, depositando l'inchiostro con la formulazione "tradizionale".



Figura 16: stesa effettuata con pennello della miscela Crilat 7829 e carbone SuperP per realizzare il primo di due strati.

L’osservazione visiva non evidenzia differenze con l’elettrodo precedente, che continua ad essere discontinuo, con crepe e con poca adesione al substrato. Dal punto di vista elettrochimico il comportamento è migliorato perché si è ridotta l’isteresi e quindi la resistenza al passaggio di carica del primo strato. Tuttavia, questo tipo di approccio non ha dato i risultati sperati. Il SEM conferma quanto osservato macroscopicamente, cioè che c’è una forte discontinuità tra i due strati depositati che è evidentemente responsabile della frantumazione del deposito più superficiale. Un miglioramento si potrebbe ottenere effettuando la seconda stesa quando ancora il primo strato non è completamente asciutto. Sono in corso alcune prove e la valutazione della loro qualità è in corso.

Nel corso del 2017 sono state fatte anche delle prove preliminari in cui si realizzava un primo coating con blade all’altezza di 330 μm e si lasciava asciugare. Il risultante strato, dell’altezza media di 50 μm circa dopo essiccamento, veniva ricoperto con un secondo strato, di formulazione identica al precedente, sempre usando il doctor blade all’altezza di 330 μm . I risultati sono stati abbastanza sconfortanti perché il coating complessivo risultava essere la “somma” delle crepe dei due strati. In Figura 17 sono riportate le foto di alcuni dei tentativi realizzati.



Figura 17: prove di stese catodiche con doppio strato

3.2 Anodo

Per la pouch cell, è stato deciso di realizzare un anodo di grafite su supporto di Cu e si è scelto di usare come binder il CRILAT 7829. La miscela anodica così concepita non era mai stata provata e quindi è stato necessario un lavoro di ottimizzazione della preparativa per la sua realizzazione. La ricetta con i tempi di miscelazione è qui di seguito riportata.

| | |
|---|---------------------|
| 4,6 g H ₂ O 0,09 g Disperbik 2015 | |
| | ancoretta magnetica |
| 2,7 g Grafite Carlo ERBA | |
| | 2' @2000 rpm |
| 1,5 g H ₂ O 0,49 g CRILAT 7829 | |
| | 2' @2000 rpm |

La stesa è stata realizzata su un foglio di rame usando il doctor blade all'altezza di 200 µm. Le stese sono risultate adese al substrato di rame, compatte e molto omogenee.

Considerato le buone proprietà meccaniche, è stata realizzata un'altra stesa usando la metà della quantità di CRILAT 7289 usata nella prova precedente e riducendo ulteriormente le componenti additive della miscela. Lo scopo è sempre quello di massimizzare il più possibile la quantità di materiale attivo nel coating, eliminando tutti quegli elementi che possono in qualche modo interferire con il suo comportamento elettrochimico.

| | |
|---|---------------------|
| 6 g H ₂ O 0,06 g Disperbik 2015 | |
| | ancoretta magnetica |
| 2,7 g Grafite Carlo ERBA | |
| | 2' @2000 rpm |
| 1,0 g H ₂ O 0,25 g CRILAT 7829 | |
| | 2' @2000 rpm |

L'elettrochimica, tuttavia, è piuttosto insoddisfacente con basse percentuali sia di efficienza coulombica che di capacità teorica in entrambi i casi (*Report RdS_PAR 2017_Caratterizzazione chimico-fisica morfologica ed elettrochimica di stese elettrodiche*). Ciò può essere dovuto all'interazione degli additivi presenti con la grafite.

Con la stessa modalità è stata realizzato un nastro anodico usando una grafite ad alta capacità (Linyi-Gelon). In questo caso, lo slurry risultante era poco maneggiabile e disomogeneo. Evidentemente la diversa morfologia della polvere iniziale non rende il protocollo di produzione adattabile a quest'ultima. Non è stato possibile realizzare una cella, neanche delle dimensioni di una *coin cell* al fine di confrontarla con le stese anodiche precedenti.

Per l'ottimizzazione della miscela, si è quindi partiti dalla formulazione più semplice possibile, eliminando i disperdenti e procedendo per aggiunte successive di solvente e colla, usando un mortaio.

La consistenza adeguata dello slurry è stata raggiunta con i seguenti rapporti relativi in peso:

1,36g di grafite (Linyi-Gelon)

0,6g di H₂O

0,1g CRILAT 7829

Per verificare la validità delle quantità, con gli stessi rapporti relativi è stato realizzato uno slurry usando il *mixer Thinky* e raddoppiando le quantità. La stesura è stata realizzata con un ottavino da 8 MILS che corrisponde a circa 200 μm di altezza. La stesa risulta di ottima qualità e il riscontro elettrochimico è anche molto interessante: la capacità specifica è prossima a quella teorica ed una efficienza coulombica poco sopra il 98%.



Figura 18: stesa anodica realizzata con grafite ad alta capacità (Linyi-Gelon)

Non è ancora stato chiarito se il miglioramento sia da attribuirsi all'assenza del disperdente (che in qualche modo altera l'elettrochimica del sistema chimico) o alla diversa natura della grafite. Indagini sono ancora in corso per valutare la ragione del diverso comportamento.

4 Conclusioni

In questo lavoro è stato affrontato il problema del trasferimento tecnologico dalla scala di laboratorio alla semi-automatizzazione nella produzione di una batteria al litio-ione con l'uso di materiale idrosolubili. L'aspetto innovativo del lavoro svolto è certamente nello sforzo di usare materiali che siano i più ecocompatibili possibile e l'utilizzo di solventi acquosi è certamente un primo passo in questa direzione.

L'ottimizzazione è stata condotta per la batteria a base di LiFePO_4 . La preparazione del materiale elettrodico è stata focalizzata sul tentativo di conferire ai nastri flessibilità, compattezza e adesione al substrato nonché una buona attività elettrochimica. Si è agito su vari aspetti del processo produttivo come sul miglioramento della superficie del collettore, sulle caratteristiche dei prodotti di partenza e sulla formulazione dell'inchiostro per la realizzazione del coating. Il grosso ostacolo è la formazione di crepe nel processo di asciugatura che è dovuto principalmente alla grossa variazione di volume che si verifica a seguito della evaporazione del solvente della miscela. Per la risoluzione del problema sono stati individuati diversi punti critici: la procedura di miscelazione che si è rivelata essere un aspetto cruciale per la buona riuscita di un elettrodo; un altro aspetto importante è stata la caratteristica chimico fisica del materiale attivo, sia anodico che catodico; l'interazione chimica della componenti della miscela tra di loro.

I prossimi obiettivi sono lo sviluppo di metodiche di realizzazione di elettrodi esenti dalle problematiche appena descritte. In particolare si pensa di modificare chimicamente la superficie del collettore di alluminio e di procedere con la stesa del materiale catodico immediatamente subito dopo il trattamento e di effettuare dei test realizzando inchiostri a diversa viscosità per trovare una correlazione con la formazione di crepe in asciugatura: stendendo il materiale molto fluido creando una pasta di materiale catodico da stendere mediante calandratura. La minore quantità di acqua nella pasta catodica dovrebbe ridurre il ritiro e la stesa a mezzo calandra dovrebbe consentire la deposizione di una maggiore quantità di materiale attivo.

5 Riferimenti bibliografici

1. Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S. and Goodenough, J.B., Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* (1997), 144, 1188-1194.
2. Zhang, W.J. Structure and Performance of LiFePO₄ Cathode Materials: A Review. *Journal of Power Sources* (2011), 196, 2962-2970.
3. Chenglin H., Huihua Y., Haisheng, F., Bin Y., Yaochun Y., Wenhui M., Yongnian D., Suppressing Li₃PO₄ impurity formation in LiFePO₄/Fe₂P by nonstoichiometry synthesis and its effect on electrochemical properties, *Materials Letters* (2011), 65 1323-1326.