

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

LMFPn oinarritutako formulazio katodikoaren garapen eta optimizazioa

Egilea: Uxue Urroz Oyarzabal

Zuzendaria: Agustin Etxeberria Lizarraga

Zuzendarikidea: Aitor Eguia Barrio

Donostia, 2024ko uztaila

LABURDURAK ETA AKRONIMOAK

ALF	aluminiozko orri laminatua (<i>aluminum laminated foil</i>)
Bb.	batezbestekoa
BoPET	polietilen tereftalatoa biaxialki orientatua (<i>biaxially oriented polyethylene terephthalate</i>)
CMC	karboximetil zelulosa (<i>carboxymethyl cellulose</i>)
CNT	karbono nanohodiak (<i>carbon nanotubes</i>)
D	desiragarritasuna
DMC	dimetil karbonatoa (<i>dimethyl carbonate</i>)
DOE	esperimentuen diseinua (<i>design of experiments</i>)
EC	etil karbonatoa (<i>ethyl carbonate</i>)
EMC	etil metil karbonatoa (<i>ethyl methyl carbonate</i>)
FCC	txanpon zelda-osoia (<i>full coin cell</i>)
FeSEM	eremu-emisio ekorketazko mikroskopia elektronikoa (<i>Field-Emission Scanning Electron Microscope</i>)
GrAL	Gradu Amaierako Lana
HCC	txanpon zelda-erdia (<i>half coin cell</i>)
LCO	litio kobalto oxidoa (<i>lithium cobalt oxide</i>)
LFP	litio burdin fosfata (<i>lithium ferro-phosphate</i>)
LMFP	litio manganeso burdin fosfata (<i>lithium manganese ferro-phosphate</i>)
LMP	litio manganeso fosfata (<i>lithium magnesium phosphate</i>)

LTO	litio titanatoa (<i>lithium titanate</i>)
MA	material aktiboa
NMC	litio nikel manganeso kobalto oxidoa (<i>lithium nickel manganese cobalt oxide</i>)
NMP	n-metil-2-pirrolidona (<i>n-methyl-2-pyrrolidone</i>)
PVDF	polibiniliden fluoruroa (<i>poly-vinylidene fluoride</i>)
SBR	estireno-butadieno kautxua (<i>styrene-butadiene rubber</i>)
VC	binilen karbonatoa (<i>vinylene carbonate</i>)

LABURPENA

Gradu Amaierako Lana (GrAL) Donostiako CIDETEC Energy Storage enpresan garatu da. Planteatutako ikerketa energia metaketaren inguruan izan da: gai kimiko-fisikoa da. Proiektu honetan, kamioi elektrikoentzat bateriak sortu dira non anodo estandarra erabiliz honen aurrean jartzen den katodoa bakarrik aldatzen den, hauen prozesagarritasuna (propietate erreologiko eta itsasgarriak) eta ezaugarri elektrokimikoak aztertzearen. Eskuratutako emaitzak elkarren artean konparatuz eta enpresak duen esperientzian oinarrituz, katodoaren fabrikazioan funtsezkoa den tintaren formulazioaren optimizazioa burutu da.

SUMMARY

This final research project has been developed in the company of Donostia CIDETEC Energy Storage. The proposed research has revolved around energy storage: it is chemical-physical matter. In this project, batteries for electric trucks were created in which, using the standard anode, only the cathode placed in front of it is modified in order to study its processability (rheological and adhesive properties) and its electrochemical characteristics. By comparing the results obtained with each other and based on the company's experience, the optimization of the formulation of the ink, key in the manufacture of the cathode, has been carried out.

GARAPEN IRAUNKORREKO HELBURUEN (GIH) IDENTIFIKAZIOA ETA GOGOETA

Garatzen den proiektuak nabarmen laguntzen du Nazio Batuen hainbat Garapen Iraunkorreko Helburutan (GIH), iraunkortasunerako eta ongizate globalerako funtsezkoak diren zenbat arlori helduz.

Lehenik eta behin, ikerketa-lanean fabrikatzen diren garraio elektrikorako bateriak energia metaketarako modu berria dira eta hauek hornitzeko iturri berriztagarriak erabil daitezke. Horrela, proiektuak **GIH 7: Energia eskuragarria eta ez-kutsagarria** xedeari laguntzen dio, erregai fosilen ordeztu energia garbia eta berriztagarria erabiltzea sustatzen baitu. Honekin batera, **GIH 9: Industria, Berrikuntza eta Azpiegitura** babesten du, garraiorako modu berri honek, negutegi-efektuko gasen isurpena murriztu eta klima-aldaketa arintzeko teknologia garbien berrikuntza eta azpiegitura jasagarria ahalbidetzen baititu. Proiektua, **GIH 11: Hiri eta Komunitate Jasagarriekin** ere erlaziona daiteke, garraioan eta hiri-azpiegituran teknologia garbiak jartzeak, hiriko bizi-kalitatea hobetu eta kutsadura murriztea ekar dezakeelako.

Bestalde, bateriaren formulazioa optimizatzeko orduan aktiboak ez diren materialen erabilera minimizatzea eta fabrikazio garbiagoa eta baliabideen ustiapen eraginkorragoa bilatzea bultzatzen da. Horregatik, **GIH 12: Ekoizpen eta Kontsumo Arduratsua** helburuarekin bat dator. Gainera, disolbatzaile toxikoak bezalako hondakin arriskutsuen erabilera murriztean, **GIH 3: Osasuna eta Ongizatea** lortzea laguntzen da, gizakion osasuna babestu, eta aldi berean, ingurumen-inpaktu negatiboa arintzean.

Jakina, ikerketa honek **GIH 13: Klimaren aldeko Ekintzan** hainbat modutara laguntzen du: garraio elektrikorako eta energia berriztagarriak biltegitratzeko baterien erabilera sustatzean, berotegi-efektuko gasen isurpena murriztea eta iturri berriztagarriek sortutako energia sare

elektrikoan integratzea errazten du, erregai fosilekiko mendekotasunetik urrunduz. Ingurumena errespetatzen duen teknologiaren garapen honek, karbono gutxiagoko eta klimarako erresilientea den ekonomia bultzatzen du, klima-aldaketaren inpaktuei aurre eginez.

Laburbilduz, proiektuaren helburua ez da soilik energia biltegitzearen arloan berritzea, baizik eta garapen iraunkorraren hainbat alderditan eragin positiboa izatea ere, guztiontzat etorkizun garbiagoa, osasungarriagoa eta iraunkorragoa sustatuz.

AURKIBIDEA

1. SARRERA
 - 1.1. DEFINIZIO BATZUK ETA BATERIEN KONPOSIZIOA
 - 1.2. BATERIA MOTAK
 - 1.3. AUKERATU DEN MATERIAL AKTIBOA ETA GERTATZEN DIREN ERREAKZIOAK
 - 1.3.1. JAHN TELLER EFEKTUA
2. HELBURUAK
 - 2.1. ERABILITAKO METODOLOGIA: DOE
 - 2.2. KARAKTERIZAZIO FISIKO-KIMIKOA
3. ATAL ESPERIMENTALA
 - 3.1. ERABILITAKO MATERIALA
 - 3.2. INSTRUMENTAZIOA
 - 3.3. PROZEDURA
 - 3.3.1. GAINESTALDURAREN PRESTAKUNTZA
 - 3.3.2. TINTAREN APLIKAZIOA
 - 3.3.3. ELEKTRODOAK TROKELATU
 - 3.3.4. ARRABOLEZ PRENTSATU
 - 3.3.5. ZELDAK MUNTATU
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA
 - 4.1. KARAKTERIZAZIO FISIKO-KIMIKOA
5. ONDORIOAK
6. BIBLIOGRAFIA
7. ERANSKINAK

1. SARRERA

Gaur den egunean, ingurugiroaren kutsadurak eta baliabide naturalen gehiegizko ustiapenak egonezina sorrarazi dute gizartean. Eztabaida honek gizarte-sektore guztiak atzeman ditu, biztanleoi etorkizuneko arriskuez kontzientzia hartzera bultzatuz. Ibilgailuek paper garrantzitsua hartzen dute arazo honetan. Airearen kutsadurak eta gehiegizko energia kontsumoak, jasangarria den mugikortasun eredu berri bat bilatzera behartu gaitu eta mugikortasun elektrikoak eredu hori bideragarria izan dadin lagun dezake. Energia berriztagarri edo energia-eraginkortasunaren erabilerak karbono-aztarna murrizten laguntzen du, klima-aldaketa hobetzearekin batera. Li-ioi bateriak aurrerapen aipagarria eragin dute berriz kargatzekoak eta eramangarriak diren gailuetan. Gaur, energiaren metaketan elementu garrantzitsuenetarikoak dira, eta giltzarri dira mugikortasun elektrikoaren garapenean, mugikor eta ordenagailuetan ere erabiltzeaz gain. Etorkizunari begira, Europa mailan diru asko dago inbertituta bateria hauen ikerketan, jasangarritasun handiagoa, kostu txikiagoa, errendimendu hobea eta segurtasun handiagoa lortzeko helburuarekin.

Ikerketa-lan honen xedea CIDETECen bezero bati erantzuna ematea da, eginiko eskaerari behar bezala erantzun eta baldintza guztiak betetzea. Enpresa bat, guztiz elektrikoak diren kamioien ekoizpenarekin hastea hausnartzen ari da eta horregatik, CIDETECera jo du. Kamioi elektriko baten funtzionamendurako bateria eraginkorrena eskatzen du, prezioa eta segurtasuna kontuan hartuz. Horri begira, GrAL honetan ibilgailu astunen elektrifikazioa ahalbidetu dezaketen baterietako katodoen formulazioaren azterketa gauzatu da, hau optimizatzeko helburuarekin.

1.1. DEFINIZIO BATZUK ETA BATERIEN KONPOSIZIOA

Elektrokimika, energia kimikoaren eta elektrikoaren arteko transformazioarekin erlazionatuta dagoen zientzia da. Era berean, elektrodo metalikoen eta elektrolitoaren artean gertatzen diren erreakzio kimikoez

arduratzen da. Erreakzio hauetan ematen den elektroiaren transferentziagatik, erredox (erredukzio eta oxidazio) erreakzioak deitzen dira. Izan ere, oxidazioan elektroiak askatzen dira eta erredukzioan, berriz, irabazi. Kasu honetan, erreakzioek tentsioa sortzen dute energia elektrikoa gordetzeko gaitasuna duen zelda elektrokimikoa edota bateria osatuz. [1][2][3][4]

Bateria primarioak (kolokialki pilak, erreakzio itzulezulezinak) eta sekundarioak (erreakzio itzulgarriak) ezberdintzen dira. Zelda elektrokimikoa, bateria baten unitate minimoa da, katodoa, anodoa eta elektrolitoak osatua. Bateriek hainbat zelda izan ditzakete, proiektu honetan zelda bakar batez osatuta daude. Ondorengoak dira bateria baten osagaia nagusiak: [1][2][3][4]

1. **Katodoa:** elektrodo positiboa da non erredukzio-erreakzioa gertatzen den deskargan zehar, elektroiak eta litio ioiak irabaziz.
2. **Anodoa:** elektrodo negatiboa da non oxidazio-erreakzioa gertatzen den deskargan zehar, elektroiak eta litio ioiak galduz.
3. **Elektrolitoa:** elektrodoak bustitzen dituen substantzia kimikoa da. Bi elektrodoen artean litio ioien fluxua erraztu eta elektroiena saihesten du, hau da, eroale ionikoa da, baina ez eroale elektrikoa. Elektrolitoa, likido, gel edo solido egoeran aurki daiteke.
4. **Bereizgailua:** elektrodoak bereizita mantentzen dituen material porotsua da, zirkuitulaburrak ekidin, eta horrekin batera, gainberotzea, sua hartzea edota eztanda saihesten dituen eta elektrolitoarekiko iragazkorra denez, litio ioien garraioa ahalbidetzen duena. Horretarako, elektrolitoz bustitzen da. Gainera, egitura estrukturala mantentzen laguntzen du, baita karga-deskarga zikloetan elektrodoek jasaten dituzten espantsio eta uzkurduan ere. Funtzioa behar bezala betetzen duten materialen artean, polietilenoa, polipropilenoa eta konpositea nabarmentzen dira.
5. **Korronte kolektorea:** korronte elektrikoaren fluxua errazten duen xafla-egiturazko osagaia da. Katodo eta anodoaren kasuan desberdina da erabiltzen den materiala, katodoaren kasuan aluminioa eta anodoan, berriz, kobrea. Elektroien fluxua errazteaz gain, euskarri lana

ere egiten du elektrodoen fabrikazioan. Izan ere, elektrodo produkzio metodo ohikoenean elektrodo formulazioekin dispertsio bat osatu eta kolektorearen gainean aplikatzen da. Ondoren, ingurune likidoa lurrundu eta estalki solidoa soilik geratzen da. Kolektoreak, beraz, substratu lanak egiten ditu elektrodoen ekoizpenean.

Gaur egun, elektrodoen prestaketan osagaia solidoekin dispertsio likidoa osatzen da eta oinarri akuosoan edo organikoan egin daiteke lan. Akuosoan disolbatzaile bezala ura eta organikoan disolbatzaile organikoak erabiltzen dira, hurrenez hurren. Normalean, anodoen prestaketan oinarri akuosoa erabiltzen da, baina katodoa prestatzeko medio organikoa erabiltzen da gehienetan. Hala ere, jasagarritasuna leheneste aldera, medio akuosoa erabiltzea bilatzen da. Elektrodoa osatzen duten osagaiak eta bakoitzaren funtzio batzuk azalduko dira eta ondoren datorren 1. Taulan zenbait adibide aipatzen dira.^{[1][2][3][4][5]}

1. **Material aktiboa (MA).** Karga eta deskarga zikloetan zehar oxidatu eta erreduzitzen den konposatua da, litio ioiak biltegitatu eta askatzeaz gain. Horrela, energia kimiko eta elektrikoaren arteko konbertsioa ahalbidetzen da eta hari beretik, bateriari energia gordetzeko eta energiaz hornitzeko gaitasuna ematen dio.
2. **Material eroalea.** Eroankortasuna ematen du elektroien mugimendua erraztuz, horrela, elektroiak MA-ra iritsi eta erreakzio elektrokimikoak gertatzea ahalbidetzen du. Zenbait kasutan, egonkortasun egonkortasun estrukturala ematen dio bateriari.
3. **Sakabanatzailea.** Gainestalduraren osagaiak modu homogeneoan dispertsatzen laguntzen du.
4. **Aglutinatzailea.** Formulazioaren gainerako osagaiak elkartzen ditu elektrodoan. Tintaren lehorketa prozesuan zehar osagaia solidoek kolektorearen gainean estalki jarrai bat osa dezaten laguntzen du, itsaskortasuna emanaz estaldurari. Horrela, bateriaren funtzionamenduan zehar osagaien apurketa edota delaminazioa ekiditen da. Gainestaldurari alde batetik, substratuari lotzeko indarra

ematen dio, hau da, adhesioa kolektorearekiko eta bestalde, barne-indarra, kohesioa.

5. **Ingurune likidoa.** Osagaia batzuk disolbatu eta besteak dispertsatzen laguntzen du. Horrez gain, gainestalduraren likatasuna (η) kontrolatzen du tintaren prozesaketa errazagoa izateko. Lehorketa prozesuan desagertuko da lurrunduz.

Bateriako katodoa eta anodoa osatzen duten material aurreratuak karakterizatzeko aztertu beharreko ezaugarriak ondorengoak dira: ^[1]^[2]^[3]^[4]

- **Energia-dentsitatea:** biltegira daitekeen energia kopurua bolumen edo masa unitateko adierazten du. Energia tentsioa bider kapazitatea da. Tentsioa, zelda osatzen duten bi elektrodoen erdi-erreakzioen potentzialen arteko emaitza da. Kapazitatea, korrante-dentsitate jakin baten material edo zelda batek erabat kargatu edo deskargatzeko denbora da.
- **Ziklo bizitza:** karga-deskarga ziklo kopuruari dagokio, bateriak berezko kapazitate kopuru onargarria (normalean % 80) gordetzen duen bitartean. Elektrodoen eta elektrolitoaren egonkortasunarekin eta egitura aldaketekin erlazio zuzena du.
- **Abiadura-kapazitatea:** bateria zein azkar izan daitekeen kargatua eta deskargatua adierazten du. Litio ioien difusioarekin eta elektroien mugimenduarekin zuzenki erlazionatuta dago. Potentzia handiko aplikazioetan funtsezkoa da.
- **Potentzia:** kontsumitu edo sor dezakeen energia kopurua denbora unitateko. Tentsioa (V) eta korrante elektrikoaren intentsitatearen (A) arteko biderkaduraren bidez kalkulatzen da.
- **Segurtasuna:** materialak egonkorak izateak zirkuitulaburrak eta ihesaldi termikoak saihesten ditu. Punturik kritikoenak, temperatura altuak eta ginkargak dira.
- **Kostua:** materialaren kostua ahalik eta txikiena izan behar da bateriaren produkzio-kostua txikia izateko eta komertzialki bideragarriagoa izateko.

Katodoetan erabiltzen diren material mota batzuk:^{[1][6]}

1. **Litio kobalto (III) oxidoa (LiCoO₂/LCO).** Katodo material ezagun eta goiztiarrena da. Erlatiboki energia-dentsitate handia eta ziklo batzuen ondoren errendimendu egonkorra eskaintzen du. Halere, garestia da eta egonkortasun termikoa mugatua duenez, segurtasunaren aldetik gabeziak dauzka.
2. **Litio burdin (II) fosfata (LiFePO₄/LFP).** Duen egonkortasun kimiko eta termiko handiagatik katodo segurua da, ibilgailu elektrikoetan (bereziki astunetan) estimatua bihurtuz. Gainera, ziklo biziraupen luzea du. Halere, beste material askok baino erredox potentzial txikiagoa du.
3. **Litio manganeso (II) fosfata (LiMnPO₄/LMP).** LFPa baino tentsio handiagoa emateko gai den materiala da, eta honi esker energia-dentsitate handiagoa lor daiteke. Dena den, eroankortasun elektrikoa, litio ioien difusioa eta segurtasuna okerragoak dira.
4. **Litio nikel kobalto manganeso oxidoa (Li(NiCoMn)O₂/NMC).** Energia-dentsitate, potentzia eta kostuaren arteko oreka eskaintzen du. Energia-dentsitate, ziklo biziraupen eta errendimendu handiari esker, ibilgailu elektrikoetan oso erabilia da.

Anodoetan erabiltzen diren hainbat material mota:^{[1][6]}

1. **Grafittoa (Gr).** Eskaintzen duen egonkortasunagatik eta egitura kaltetu gabe litio ioiak bere egituren tartekatu eta askatzeko duen gaitasunagatik anodo material erabiliena da. Errendimendu, kostu eta segurtasunaren arteko oreka ziurtatzen du. Halere, energia-dentsitatea mugatua du beste material batzuekin konparatuz.
2. **Silizioa (Si).** Litioa biltegitratzeko gaitasun askoz handiagoa du, energia-dentsitate altuagoak emanaz bateriari. Hala eta guztiz ere, karga-deskarga zikloetan zehar bolumen aldaketa handiak jasaten ditu. Tentsio mekanikoak eragindako egonkortasun eza medio, zikloak osatu ahala kapazitateari eusteko zailtasunak dauzka.

3. **Litio titanatoa ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LTO}$).** Biziraupen zikliko bikaina, azkar kargatzeko gaitasuna eta egonkortasun termikoa du. Beraz, segurtasun handiagoa eta biziraupen luzeagoa eskaintzen ditu, tentsio txikiagoa eman arren. Ondorioz, energia-dentsitate txikiagoa dauka, baina egokia da ibilgailu astunetarako. Horregatik, autobus elektrikoetan erabilia da material hau.

Ezaugarri hauek guztien arteko oreka bilatzen da bateria bat produzitzerako orduan. Gaur egun, propietate hauek hobetzeko moduak aratzen jarduten dute ikertzaileek, Li-ioi bateria ahalik eta eraginkor eta fidagarriena izan dadin.

Elektrolitoa ere bateriaren funtsezko osagaia da. Izan ere, honen segurtasun eta errendimenduan eragiten du zuzenean. Likido, gel edo solido egoerako substantzia honek, litio gatzak izan ohi ditu. Ondorengo ezaugarriek karakterizatzen dute elektrolitoa: ioi eroankortasuna, egonkortasun elektrokimikoa, segurtasuna eta bateragarritasuna inguruko materialekin. Hona hemen zenbait elektrolito mota adibide batzuekin:^[1]

1. **Likidoa.** Tradizionalki hau erabiltzen da. Elektrolito honek, litio gatzak hala nola, litio hexafluorofosfatoa (LiPF_6), litio tetrafluoroboratoa (LiBF_4) edo litio perkloratoa (LiClO_4) ditu disolbatuta disolbatzaile organikoetan: EC, DMC edota EMC, esaterako. Ioi konduktibitate oso ona eskaintzen du, potentzia handia behar den aplikazioetarako egokia izanik. Halere, sukoia izan daiteke ezegonkortasun termikoagatik.
2. **Solidoa.** Etorkizunari begira oso ikertua izaten ari da. Ioiak eramaten dituzten solidoak dira. Bateriaren segurtasuna bermatzen du, ez-sukoia baita eta jariatzeko joera txikiagoa baitu. Gainera, potentzialki energia-dentsitate altuagoa lor daiteke mota honetako elektrolitoekin. Zeramikak, polimeroak, beirak edo sulfuroak daude solidoen artean.
3. **Gela.** Elektrolito likidoa da jatorrian, baina gel izaera hartzen du polimero matrize bat erantsita. Likido eta solidoen arteko egoera

denez, bi kasuetako abantailak batzen ditu, alde batetik ioi konduktibitate ona eta bestetik segurtasuna.

Aipatu bezala, bereizgailua ere bateriaren osagaia garrantzitsuenetarikoa da. Ia beti porotsua den material honek segurtasunean eta errendimeduan paper oso garrantzitsua du. Honen diseinu, konposizio eta propietateek zuzenean eragiten dute baterien teknologian. Hainbat ezaugarri daude bereizgailuen eraginkortasuna karakterizatzeko: porositatea, poroaren tamaina, lodiera eta elektrolitoa xurgatzeko gaitasuna, besteak beste. Ezaugarri horien oreka da gakoa bereizgailuak bere funtzioak zuzen betetzeko. Hurrengo materialez egindako bereizgailuak dira ohikoenak: [1]

1. **Polietilenoa (PE):** polimero termoplastikoa da, indar mekaniko ona eta egonkortasun kimikoa eskaintzen dituena. Gainera, duen urte-temperatura altuagatik, segurtasuna ematen dio bateriari.
2. **Polipropilenoa (PP):** polimero termoplastikoa da, polietilenoaren antzekoa baina urte-puntu altuagokoa. Horrela, temperatura altuagoak jasan behar dituzten baterietan erabilgarriagoa da.
3. **Konpositeak:** bereizgailu klasikoak dira eta zeramika edo polimero baten geruza dute. Egonkortasun termikoa, indar mekanikoa eta elektrolitoa absorbatzeko gaitasuna altua du, bateriaren segurtasun eta erredimendua nabarmen handituz.

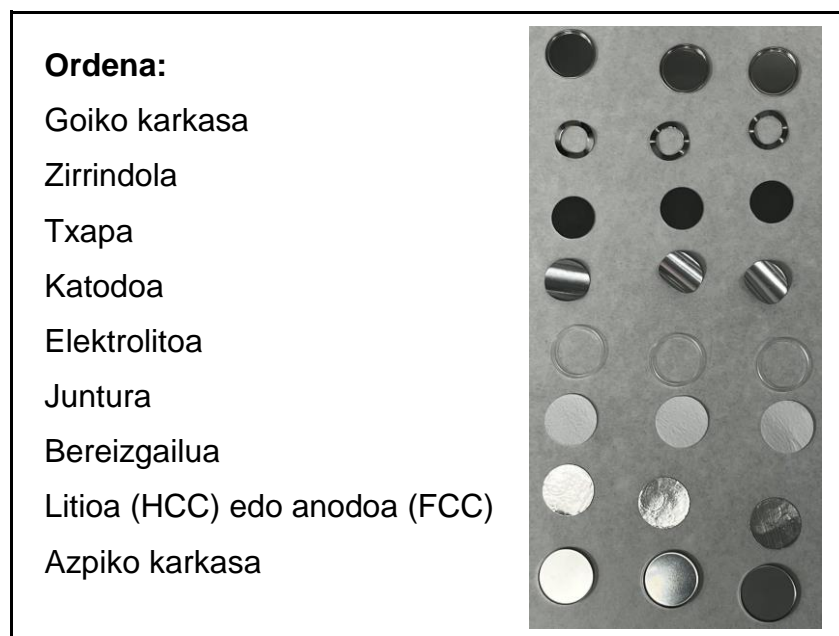
1.2. BATERIA MOTAK

Formatu desberdinetako bi bateria motatan egin da lan GrAL honetan, txanpon zelda eta *sandwich* motako poltsa zelda. [7][8]

Txanpon zelda: zelda bakarreko bateria txiki eta zirkularra da, diseinu zapal eta trinkoduna (1. Irudia). Gehienetan, altzairu herdoilgaitzak osatzen du gorputza eta 5-25 mm-ko diametroa izan ohi du. Hau, gailu txiki eta eramangarrietan erabiltzen da, kasuan kasu, erloju eta kalkulagailuetan. Laborategi mailan lan egiteko ere egokia da, material asko xahutu gabe

emaitza elektrokimikoak lortzeko. Zelda mota honen muntaia 2. Irudian ikus daiteke. Honen barruan, bi desberdintzen dira: [10]

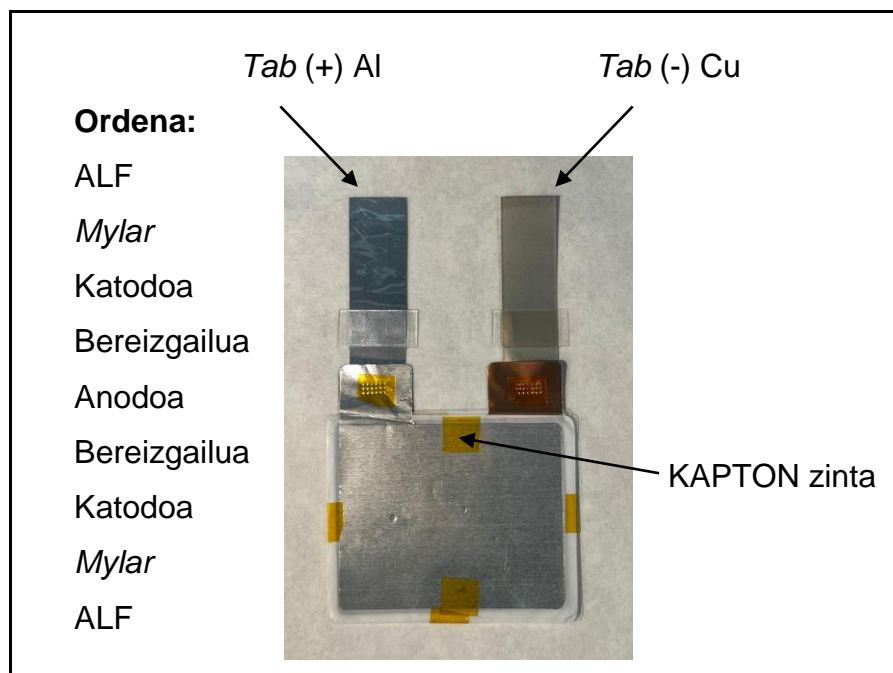
- **Txanpon zelda-erdia (*Half Coin Cell, HCC*).** Kasu honetan, bakarrik katodoa edo anodoa aztertzen da. Horregatik, zelda litiozko kontraelektrodoa erabilia osatzen da, ikertu beharreko elektrodoa edozein dela ere. Litio metala neutroa da eta katodotik askatutako litio katioi eta elektrodiak elkartu eta bertan osatutako litio metal neutroaren geruzak ipintzen dira. Funtsean, litioa askatu eta jaso dezakeen materiala behar da, litio kopuru mugagabea duena. Gainera, potentzial konstantean lan egin behar du elektrodo hau ahaztu eta fokua aztergai den elektrodoan jartzeko. Litioa Li-ioi teknologian erabiltzen da, Na-ioi teknologian aldiz, kontraelektrodoa sodioa da.
- **Txanpon zelda-osoia (*Full Coin Cell, FCC*).** Kasu honetan, bai anodoa bai katodoa dira aztergaiak, bat besteari kontrajarrita. Horrela, zelda osoaren errendimendua aztertzen da.



2. Irudia. Txanpon zeldaren osagaien ordena eta osagaien irudia.

Sandwich motako poltsa zelda: elektrodo orriak eta bereizgailuak tartekatu eta pilatuta, ondoren aluminiozko estalki batean sartuta osatzen

dira poltsa zeldak oro har. Hainbat zelda paraleloan edota seriean konektatu daitezke kapazitatea edo tentsioa areagotzeko helburuarekin, hurrenez hurren. Zelda arin eta malgua da eta tamaina desberdinetakoak daude interesen arabera. CIDETEC Energy Storageren prozeduren barruan laborategi mailan lan egiteko mota honetakoak ezagutzen dira: bi aldeetatik estalitako elektrodo estandar bat daukate erreferentzia gisa, eta laborategian prestatutako alde bakarretik estalitako elektrodo bana ipintzen da alde bakoitzean. Ertzetako elektrodoak izango dira ikerketaren aztergaiak, katodoak edo anodoak izan daitezke interesen arabera. Kasu honetan, muntaia ezberdina da (3. Irudia).



3. Irudia. Sandwich motako poltsa zeldaren osagaien ordena eta zeldaren irudia.

Ondoren 3. Irudian agertzen diren konposatu ezezagunak (aurretik aipatu ez direnak) azalduko dira: ^[7]^[8]

***Tab:** Zeldatik irteten den metalezko erlantz, irtengune edo mihia da, katodoaren kasuan aluminiozkoa eta anodoaren kasuan kobrezkoa den eroale elektrikoa. Bateriaren barruko osagaiak kanpokoekin elektrikoki konektatzen dira hauen bidez, horrela, bateriaren funtzionamenduan

elektroi jarioa bermatzen da. gailuetara transferitzen da. *Tab-a*, intentsitate altuko korrante elektrikoa jasateko prest dago, eraginkorra izateaz gain segurua ere izan dadin.

***ALF:** 3 geruzako konposatua da eta zorro lana egiten du poltsa zeldetan. PP barruko aldean kokatzen da, isolatzaile termiko eta elektrikoa izanik, bateriaren barruan gertatzen diren erreakzioetan nahi ez diren konposatuek ez parte hartzeko. Gainera, erraz urtzen da geruzak itsatsi eta bateria ondo zigilatuta geratzeko. Aluminioa, tarteko geruza, merkea eta metala denez, bateriari zurruntasuna emateko erabiltzen da eta eroalea denez, beste bi geruzaz babestuta dago. Azkenik, kanpoko geruza nylon 6 poliamida orientatuaz osatua dago, egonkorra, isolatzailea eta termikoki eta korrosioarekiko oso erresistentea dena. Horrela, funtzio nagusia bateria babestea da, iraunkortasuna eman eta elektrolitoa bateriaren barruan mantenduz.

***Mylar:** BoPET bezala ere ezaguna, PET-a tenkatuz eginiko poliester xafla da. Isolatzaile elektrikoa da, egonkortasun kimiko eta dimentsionala, gardentasun, gas eta hezetasunarekiko babesak eta trakzioarekiko erresistentzia altuak ezaugarritzen dute. Honen funtzioa, bateria barruko beste osagaiak babestea da, zirkuitulaburrak eta jarioak saihestuz. Gainera, bateriaren egitura estrukturala osotasunean mantentzen laguntzen du, baita karga eta deskarga uniformeki banatzen ere.

***KAPTON zinta:** Poliimida filma da, elektronikotan oso erabilia. Temperatura oso altuak jasan ditzake, egonkorra da temperatura tarte oso zabalean, korrosioarekiko erresistentea, ultrasentikorra, uniformetasun altukoa, egonkorra denbora luzean, isolatzaile elektriko eta termikoa.

1.3. AUKERATU DEN MATERIAL AKTIBOA ETA GERTATZEN DIREN ERREAKZIOAK

Li-ioi bateriak arrakasta eman dioten hainbat abantaila ditu beste bateria mota batzuekin alderatuta: [1]

- **Energia-dentsitate handia:** energia handia gorde dezake eremu txiki eta arinean.
- **Berriz kargatzekoa:** karga-deskarga ziklo anizkoitzak ahalbidetzen ditu.
- **Autodeskarga txikia:** martxan ez dagoenean berezko karga denbora luzean atxiki dezake.
- **Moldakortasuna:** aplikazio oso desberdinetan erabil daiteke, energia kontsumo txikia duten gailu elektronikoetatik eskala handiko energia metaketa sistemetara.

Halere, gaur egun oraindik erronka batzuk daude martxan. Alde batetik, segurtasun totala lortu nahi da, nahiz eta gehienetan seguruak izan, temperatura altuetan edo bateria kaltetzean ihesaldi termikoak gerta daitezke eta, sua hartuz. Bestalde, bateriaren biziraupen mugagabera iritsi nahi da, izan ere, honen errendimendua denborarekin murrizten doa, kapazitatea galtzea eraginez. Azkenik, baliabideekiko independentziak, etorkizunari begira hauen eskuragarritasunaren inguruan dauden kezkek gutxiagotu ditzake.

Horregatik, ikertzaile eta ingeniariak Li-ioi baterien teknologia hobetzen jarduten dute. Izan ere, energia-dentsitatea areagotzea, karga-denborak murriztea, karga-deskarga ziklo kopurua handitzea eta material alternatiboak bilatzea eta egungoak birziklatzea dira oraingo desafio nagusiak. [13]

Aurretik esan bezala, GrAL honetan ibilgailu astunetarako bateria eraiki behar da. Hauen gehiegizko pisua dela eta, segurtasun handia eta kapazitatea galdu gabe ziklo asko egiteko gaitasuna ezinbestekoak dira. Energia-dentsitatea garrantzitsua izan arren, ez da berebizikoa, ibilgailu astunek bateria handiak gordetzeko tokia izaten baitute. Bateriaren katodoa da proiektu honetan optimizatuko dena eta honen osagaiarik funtsezkoena

eta gehiengoa MA da. Horregatik, MA aproposa aukeratu behar da batera osatzeko.

Ibilgailu gehienetan ez bezala, astunetan ez da NMC erabiltzen, nahiz eta energia-dentsitate handia izan, ziklo bizitza eta segurtasun gutxiago eskaintzen duelako. Aipatu bezala, LFP materiala, ematen duen segurtasun handiagatik ezaguna da, karga kapazitate azkarraz eta biziraupen zikliko luzeaz gain. Halere, honen energia-dentsitate baxuak irtenbide hobeak bilatzera bultzatu ditu ikertzaileak. Horregatik, LMP materiala sartu da eztabaidan. Izan ere, tentsio handiagoak eskaintzen ditu, eta honekin batera, energia gehiago metatzeko gaitasuna. Honen desabantaila nagusiak, konduktibitate baxua, litio ioien difusio eskasa eta segurtasun okerragoa dira. Ondorioz, kasu honetan LMP materialetik abiatuz, burdina (Fe) sartzen hasi da manganeso (Mn) portzentaia bat ordezkatzuz, LiXPO_4 sisteman $X = \% 60 \text{ Mn}$ eta $\% 40 \text{ Fe}$ izan arte. Horrela, litio manganeso burdin fosfatoa, $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$ edota LMFP bezala ezagutzen den disoluzio solidoa lortu da, lan honen protagonista izango dena. ^{[14][15][16][17]}

$\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ sistema duten materialetan, gero eta manganeso gehiago egon Fe baino, energia-dentsitatea areagotzen da, Mn-ren errebox erreakzioak tentsio handiagoan gertatzen baitira. Baina aldi berean, manganeso frakzio handiegia izateak jarraian azalduko den Jahn Teller efektua suposatzen du, materialaren desegonkortasuna eraginez. Horrenbestez, intereseko oreka eskaintzen duen $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$ materiala ondorioztatu da ikertzeko asmoarekin. Egituran Fe sartzeak, Mn^{3+} katioiak eragiten duen Jahn Teller efektua arintzea dakar, distortsio oktaedrikoa areagotuz, egitura kristalinoari egonkortasuna emanez eta litio ioien difusioa erraztuz. ^{[14][15][16][17]}

Halere, errendimendu elektrokimikoa korrante-dentsitatearekin jaisten da, izan ere, abiadura azkarragoan litio ioiek mugitzeko denbora gutxiago dute eta litio gutxiago sartuko da, beraz, kapazitatea nabarmen murrizten da. Burdinez dopatutako materialak korrante-dentsitate

handiagoan lan egitea baimentzen du, ioien difusioa erraztua baitago kargatzeko kapazitate handiagoa lortuz.

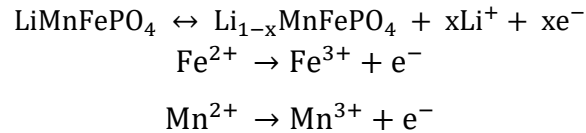
1.3.1. JAHN TELLER EFEKTUA

Efektu hau, geometria puru batetik ateratako aldaketa da, simetria oktaedrikoan distortsio tetragonala zehazki. Hau gertatzeko baldintza, lineala ez den edozein konplexuaren oinarritzko konfigurazio elektronikoak endekapen orbitala erakustea eta orbitalak asimetrikoki beteta izatea da. Horregatik, konplexuak endekapena apurtzeko joera izango du, energia-maila txikiagoa, edo beste modura esanda egonkortasuna, lortuz.

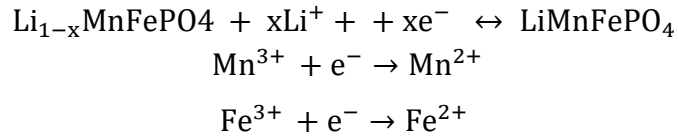
Efektu hau, d^9 , d^7 eta d^4 konfigurazioa duten konplexutan gerta daiteke. Burdinaren konfigurazioa $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6$ da baina 2 elektroi galtzen dituenean, hau da, Fe^{2+} katioia, $3d^4$ konfigurazioaz bukatzen da. Manganesoaren kasuan, konfigurazioa $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5 4s^2$ izanik, 3 elektroi galtzean, Mn^{3+} katioia, $3d^4$ konfigurazioa lortzen da ere. Hori dela eta, bi katioi hauek Jahn Teller efektua jasaten dute, geometria tetragonala oktaedrikoa baina desegonkorragoa izanik, litio ioien mugimendua oztopatuz. ^{[14][15][16]}

Bateriako karga-deskarga prozesuetan erreakzio elektrokimikoak ematen dira MA-ri esker. Kargan zehar, LMFP materialez egindako katodoaren kasuan Li^+ ioiak askatzen dira anodora. Askapenarekin batera, manganeso eta burdin katioien oxidazioa ematen da. Deskargan, berriz, hasierako egoerako LMFP materiala berreskuratzen da Li^+ ioiak egiturara itzuliz eta manganeso eta burdinaren erredukzioa emanez. Erreakzio hauetan zehar, katodo eta anodoaren artean litio katioiak elektrolito bidez eta elektroiak kanpoko zirkuitu edo eroale metaliko bidez garraiatzen dira. Hona hemen baterian gertatzen diren erreakzioak:

Kargan (oxidazio-erreakzioak):



Deskargan (erredukzio-erreakzioak):



Erreakzioetan oinarrituz, ikus daiteke Jahn Teller efektua ematen duten katioiak, Fe^{2+} eta Mn^{3+} , prozesu desberdinetan azaltzen direla, bat kargan eta bestea deskargan zehar. Hori dela eta, burdinez edo manganesoz soilik osatutako konposatuak baino oreka gehiago lortzen da, aipatutako efektua, eta honekin batera desegonkortasuna, nabarmen murriztuz.

Katodoa oxidatzen den bitartean, grafitozko anodoa erreduzituz doa eta alderantziz. Grafitoa, bi dimentsioko geruzatan modu ordenatuan antolatua dago sare tridimentsional bat osatuz. Hala, karbono geruza bidimentsionalen artean litioa sartzen doan heinean transformatuz doa, hasieran karbono/litio proportzioa oso handia izatetik eta bukaeran txikiagoa izatera: C_6 LiC_{72} LiC_{36} LiC_{12} LiC_6 . Egituran aldarapen indarrak ahalik eta txikienak izan daitezten, litioa hutsune sakabanatuta kokatzen da azkenik espazio interplanar guztiak bete arte, 4. Irudian ikus daitekeen bezala. Anodoan litioa sartuz lortzen den azken konposatua LiC_6 da (6 C atomoko 1 Li atomo sar daiteke gehienez). Hau da, grafitoko karbono neutroa erreduzituz 6 karbono atomoren artean -1 karga duen anioia osatzen da. Deskarga prozesuan, alderantzizkoa gertatzen da, litio ioiak eta elektroiak anodotik katodora mugitzen dira, azken hau erreduzituz. [16]

Prozesu hauetan zehar, tentsioa edo potentzial-diferentzia (V) konstante mantentzen den plataforma sortzen da erreakzioa guztiz amaitu arte (5. Irudia). Horrela, tentsio konstanteko bi eremu lortzen dira bai kargatzerakoan bai deskargatzerakoan. Kargaren kasuan, tentsioa

handitzen da eta deskargan, murriztu. Burdinaren erreakzioa tentsio txikiagoan gertatzen da ($\pm 3,5$ V) eta hau bukatzean, manganesoarena handiagoan ($\pm 4,1$ V). Gainera, manganeso gehiago dagoenez $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$ egituran, honi dagokion erredox erreakzioa luzeagoa izango da.

Halere, katodoko materialean beti egongo da litio kopuru txiki bat, ez da prozesuan litio ioi guztia inoiz askatuko. 4,3 V-ra mugatzen da tentsioa. Izan ere, litio ioi guztia askatuz gero, konposatuaren egitura aldatuko litzateke eta erreakzioa itzulezina bihurtu, litio ioia egituran berriz sartzeko ahalmena galduz. Hori dela eta, bateriak ez du inokpaiz kapazitate espezifikoa teorikoa lortuko, txikiagoa baizik.

2. HELBURUAK

Ikerketa-lan honetan, LMFP-a MA bezala erabilia, ibilgailu elektriko astunetarako egokiak izan daitezkeen katodo formulazio ezberdinak aztertzea da. Material honek, kapazitate espezifikoa du, 148 mAh/g-koa eta balio honetara hurbiltzea izango da helburu nagusia. Formulazioa optimizatzeko orduan, alde batetik, emaitza elektrokimikoei eman zaie garrantzia handiena eta bestalde, elektrodoen prestaketaren bideragarritasunari.

2.1. ERABILITAKO METODOLOGIA: DOE

Ikerketa-lana aurrera eramateko, Europa mailako metodologia batean murgildu da, *Design of Experiment* (DOE). DOE edozein ikerketa edo proiektu industrialean funtsezkoa da. Zientzialari eta ingeniariarentzat teknika estatistikoa ezagun eta oso baliagarria da hasierako helburu bat ezarri eta esperimenterua planifikatzeko, espero diren emaitzak eskuratutakoekin alderatuz. Batik bat aldagaiak aztergai diren ikerlan baten diseinu eraginkorra ikuspuntu optimotik garatzean datza, efektu baten kausak identifikatu eta kuantifikatuz. Honetan, zenbait baldintza finkatzen dira aldakuntzaren bat ekartzen dutenak, aldagaiak manipulaturik beste

aldagaiengan duten eragina neurtzeko. Diseinuaren helburu nagusiak baliotasuna, fidagarritasuna eta errepikakortasuna ezartzea dira. Horrela, diseinatutako esperimentuek kausa-efektu erlazio beharraren arabera zein aldagai, zein modutan eta zenbat manipulatu behar diren agintzen dute, zientzia natural, sozial eta ingenierietan aurrerapenak ekarriz batez ere. Kasu honetan, Li-ioi baterien fabrikazio prozesua da planifikatu dena, diseinu desberdinak ebaluatu eta interesen arabera egokiena aukeratu dena. Manipulatu diren aldagaiak tintaren osagaiak dira eta hauen proportzioak aldatuta konbinazio desberdinak saiatu dira formulazio optimoa lortzeko helburuarekin.^{[18][19]}

Modu simple batean, esperimentuaren aurretik baldintza batzuen aldaketak eginez espero diren emaitzak aurreikustean datza. Bat edo gehiago aldagai aske daude, sarrera-aldagaiak (*inputs*) edo prozesatuko direnak. Hauen aldaketa suposatzen da menpeko aldagai bat edo gehiagoren aldaketa eragiteko, irteera-aldagaiak (*outputs*) edo prozesatu ondoren lortuko direnak. Esperimentuen diseinuan faktoreak eta erantzun-aldagaiak identifikatu behar dira. Faktoreak, intereseko sarrera-aldagaiak dira: aztertuko diren formulazioak. Erantzun-aldagaiak, intereseko irteera-aldagaiak dira: definituko diren parametroak, hau da, propietate erreologikoak, itsaskortasuna eta ezaugarri elektrokimikoak.^{[18][19]}

Katodoa aztertzeko helburuarekin, 10 formulazio desberdin egin dira, hauen artean konparatuz hoberena zein den ondorioztatzeko. Hauen konposizioa finkatzeko, osagaia bakoitzarentzat muga batzuk ezarri dira enpresak duen aurreko esperientzian oinarrituz (2. Taula).

2. Taula. Formulazioak osatzeko kontuan hartu diren osagaien kontzentrazio-mugak.

Osagaia	Azpiko muga (%)	Goiko muga (%)	Oinarria (%)
LMFP64	94,00	98,30	94,00
C65	0,00	3,00	3,00
CNT	0,00	0,20	0,00
PVDF	1,50	3,00	3,00

2. Taulan, katodoen osagaiak eta bakoitzarentzat ezarritako kontzentrazio-mugak zehazten dira. Hona hemen aukeratutako osagaia bakoitzaren hainbat ezaugarri eta hauei esker dituzten abantaila batzuk: ^[1]

- **LMFP64:** material aktiboa $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$ da. Egonkortasun termikoa ematen du material honek, gainkargatzeko, gainberotzeko eta suhartzeko arriskua minimoa izanik. Horrela, bateria seguruagoa bihurtzen du eta gainera, biziraupen luzea du. Beste materialekiko abantaila erakusten du ingurunearen zaintzari dagokionez, gehiago errespetatzen baitu metal pisutsurik gabe. Berez materiala lehor eta fresko dauden zaku itxietatik hartu arren, zakuak ez direnez erabat hermetikoak, komeni da adsorbatutako ur kopuru guztia eliminatzea tinta prestatzeko prozesua hasi baino lehen. Horretarako, 110 °C-tara lehortzen da labe batean.
- **C65:** material eroalea da. Gutxi gora behera gainazalaren azalera espezifikoak 65 m²/g-koa duen karbono-beltz mota da. Gainazal azalera handiak eskuragarri dagoen azalera handia suposatzen du eta porositatea altua bada, are handiagoa. Horrela, azalera gehiago egongo da beste osagaiekin kontaktuan, errazagoa izanik dispersioan ondo banatzea.
- **CNT:** hau ere material eroalea da. Karbono-nanohodiak, karbono atomoz osatutako oso diametro txikiko eta luzera handiko egitura

zilindrikoak dira. Horrela, gainazal-azalera espezifikoko askoz handiagoa lortzen da eskuragarri egongo dena partikula gehiago atxikitu ahal izateko. Diametro txikia duten arren propietate elektroniko eta mekaniko paregabeak dituzte, eroankortasun, erresistentzia eta zurruntasun altuak.

- **PVDF:** Sakabanatzailea eta aglutinatzailea da. Kimikoki oso inerte den erretxina binilikoa da, polimero termoplastikoa. Sendotasun handia eta kimikoki eta termikoki erresistentzia handia behar den baldintzetan erabiltzen da. Beroarekiko duen erresistentzia altuagatik eta metalekiko duen itsaskortasun altuagatik egokia da aplikazio honetarako. Aurretik aipatutako ezaugarrien arrazoia karbono-fluor loturaren sendotasuna da. Izan ere, fluoraren elektronegativitate altuak karbono elektropositiboarekin lotura polarizatua osatzen du, substantziari izaera ionikoa ematen diona. Karga partzialek erakarpen indarra eragiten dute, lotura indartuz.
- **NMP:** disolbatzaile organiko polar bikaina da, polimero, erretxina, olio eta produktu kimiko gehiago disolbatzeko gaitasuna izanik. Kasu honetan, disolbatzeko zaila den PVDF osagaia disolbatzen du. Nahiz eta toxikoa izan, lurrunkortasun baxua du, hau da, giro-tenperaturan lurruntzeko joera txikia du, baina duen irakite-tenperatura altura iristean, lurrunketa azkarra ematen da prozesua arinduz. Ingurune likidoa gehitzeak, tintaren likatasun optimoa lortzen laguntzen du, bertan dauden solido eta likidoen erlazioak (S/L) eragin zuzena baitu. Gero eta NMP gutxiago gehitu, orduan eta handiagoa izango da S/L, solido partikula gehiago izango ditu, frikzioa handituko da eta beraz, likatasuna ere. Aldiz, NMP gehiegi gehitzen bada, S/L erlazioa, eta honekin batera aplikaziorako tintaren trinkotasuna, txikiegia izango da eta gehiegi jariatuko da tinta. Hortaz, beharrezkoa den NMP kopurua erantsiko da S/L erlazio egokia lortzeko.

2. Taulan azaltzen diren tartekak kontuan hartuta, *Minitab* software-a erabiliz esanguratsuak diren 10 formulazio ezberdin sortu dira, osagaiak errepikatuz baina haien arteko frakzioa aldatuz. Hauen bidez, bai muturreko bai tarteko baldintzatan tinten eta elektrodoen portaerak aztertu dira. 3. Taulan azaltzen da proiektu honetarako osatutako diseinu matrizea.

3. Taula. Formulazio bakoitzaren konposizioa pisu-portzentaian.

	LMFP64	C65	CNT	PVDF
1	96,80	0,20	0,00	3,00
2	96,80	0,00	0,20	3,00
3	98,30	0,02	0,00	1,50
4	95,89	1,69	0,11	2,31
5	95,50	3,00	0,00	1,50
6	94,00	2,80	0,20	3,00
7	94,00	3,00	0,00	3,00
8	94,00	3,00	0,20	2,80
9	98,30	0,00	0,20	1,50
10	95,30	3,00	0,20	1,50

2.2. KARAKTERIZAZIO FISIKO-KIMIKOA

3. Taulan agertzen diren formulazioak dituzten katodoak erabilita *sandwich* motako poltsa zeldak osatu dira: formulazio bakoitzeko hiru zelda. Zelda hauei hainbat saiakuntza egin zaizkie, fisiko-kimikoki karakterizatzeko. Lortutako emaitzak interpretatuz, osagaien eta propietateen arteko korrelazioa azaldu daiteke. Horrela, formulazio guztien artetik optimoena ondorioztatu eta bezeroari eskatzen duen bateria eskainiko zaio.

Elektrodoen fabrikaziorako hainbat eskakizun hartu behar dira kontuan, hala nola, materia kantitatea zentimetro karratuko (mg/cm^2), dimentsio horietan duen kapazitatea (mAh/cm^2) eta kapazitate espezifikoa teorikoa (mAh/g). Elektrodoen fabrikazioan, korrante kolektore baten gainean (kobrezkoa anodoaren kasuan, aluminiozkoa katodoaren kasuan) tinta bat aplikatzen da eta ondoren aplikatutakoa labe batera eramaten da ingurune likidoa eliminatzeko. Hori dela eta, ingurune berean 4 konposatu baino gehiago nahas daitezkeen tintaren garapena homogenea eta egonkorra izatea funtsezkoa da elektrodo hauen lorpenerako. Honen produkzioa ahalik eta bideragarriena izan dadin, beste hainbat faktoreren artean tintaren likatasuna, itsasgarritasuna eta partikulen banaketa egokia izatea ezinbestekoa da. Baterien arrakastaren oinarria zenbait material aurreratuen ahalmen energetiko altuetan dago, horrela, tintaren optimizazioa gakoa da belaunaldi berrien teknologietarako. Horregatik guztiagatik, prestatutako tinta eta elektrodoei karakterizazio saiakuntza desberdinak egin zaizkie, hainbat parametro neurtuz.

Tintari dagokionez:

- **pH.** pH paperarekin neurtzen da eta 7-8 artean egon behar da balioa. Izan ere, pH oso azido edo alkalinoak konposatuen korrosioa ekar dezake, hau da, masaren galera, narriadura estrukturala edota propietateen aldaketa. Gainera, elektrolitoaren deskonposizioa eman daiteke pH desagokia bada, baita bigarren mailako erreakzioak ere. Beraz, material aktiboa eta korrante kolektorearen korrosioa ekidin eta bateriaren errendimendua altua izateko pH egokia mantendu behar da.
- **Erreologia.** Tintaren fluxu propietateak deskribatzen dira likatasuna erreparatuz ebakidura indar baten aurrean. Horrela, gainestaldura teknikarako egokia den edo ez ondorioztatzen da. Honen egonkortasuna aztertzen da ere, partikula hauspeatu gabe eta fasetan banatu gabe dagoen jakiteko. Horretarako, tortsio-erreometroa

erabiltzen da, xafla-xafla erreometroa zehazki, non lagina bi xaflen artean jartzen den eta errotaziozko mugimendua aplikatzen zaion. Gehienbat, biskoelastikoak diren materialak, propietateak denboraren menpekoak dituztenak (esate baterako, polimeroak) karakterizatzeko erabiltzen da tortsio-erreologia. Aplikatutako esfortzuaren eta honek eragindako deformazioaren arteko erlazio bidez ematen da emaitza (1. Ekuazioa). Hala, likatasuna ebakidura-abiaduraren funtzioan irudikatzen da ardatz logaritmikoetan, likatasun-kurbaren forma aztertzeko eta prozesaketako hainbat tratamenduren aurrean tintak izango duen likatasuna zein den jakiteko. Tinta likatsuegia bada, ez da nahi bezala jariatuko aplikazio prozesuan, baina nahikoa likatsua ez bada, gehiegi jariatuko da eta ez da lodiera egokiko estalkia lortuko.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}$$

1. Ekuazioa. Likatasunaren definizioa; non η likatasuna (Pa·s), $\dot{\gamma}$ ebakidura-abiadura (s^{-1}) eta σ esfortzua (Pa).

Elektrodoari dagokionez:

- **Itsaskortasun-saiakuntza.** *Peeling test* deitua, geruza substratutik bereizteko beharrezkoa den indarra (N/m) neurtzen duen saiakuntza da. Lagina prestatu ondoren, ekipoa kokatu eta modu kontrolatuan indarra aplikatzen hasten da pixkanaka handituz. Horrela, gainestaldurak substratuarekiko duen itsaskortasuna edo lotze-indarra kuantifikatzen da. Aplikazio baten itsaskortasuna txikia bada, manipulatzekoan estalki zatiak kolektoretik aska daitezke.
- **FeSEM.** Eremita-emisio ekorketazko mikroskopia elektronikoa. Gainestaldura morfologikoki analizatzen da, osagaien homogeneotasuna, dispersioa eta kalandratze-prozesuaren eragina behatzeko. Teknika honetan, oso intentsoa den eremu elektriko bati

esker elektroioak azeleratzen dira eta laginaren gainazalaren aurka talka egiten dute. Elektroiek talka egiterakoan laginaren atomoekin energia galtzen dute, eta, trukaturako energiak laginaren atomoaren elektroioak kitzikatzea eragiten dute. Laginaren atomoetatik ateratzen diren elektroio sekundario horiek FeSEM mikroskopioak irakurtzen ditu. Horrela bereizmen handiko irudia lortzen da laginak eskala mikroskopikoan xehetasunez deskribatu ahal izateko, egiturari, konposizioari eta propietateei buruzko informazioa jasotzeko.

- **Ezaugarri elektrokimikoak.** Ezaugarri hauek korrante elektriko baten aurrean materialak ematen duen erantzunarekin eta prozesu elektrokimikoak gauzatzeko duen gaitasunarekin erlazionatuta daude. Alde batetik, zeldaren kapazitatea neurtu da, hau da, denbora batean zehar metatu eta aska dezakeen korrante elektriko kopurua. Konbentzioz, kargan zehar korranteak balio positiboa du, eta deskargan aldiz, negatiboa. Zeldaren kapazitate orokorraren baliotik materialen kapazitate espezifikoa lor daiteke, hau da, korrante elektriko kopurua MA-ren masa unitateko. Zeldaren kapazitatea bi korrante-dentsitate desberdinetan neurtu da: txikian eta handiagoan. Korrante-dentsitatea modu batean adierazten da non korrantea bateriaren kapazitatearekin normalizatzen den. Honek, zelda deskargatzen den korrantearen neurria ematen du. 1 C bada, bateria guztiz deskargatzen da 1 h igaro ondoren eta bateriaren kapazitatea 100 Ah denean, korrantea 100 A-koa izango da (5 C 500 A, C/2 50 A).

Aipatutako karakterizazio parametroen artean, pH-a eta FeSEM-a kontrol-sistema bezala erabiltzen dira, pH balioa eta osagaien dispersioa egokia dela ziurtatzeko. Aldiz, erreologia, itsaskortasun-saiakuntza eta ezaugarri elektrokimikoak zelda ebaluatzeko erabiltzen dira. Aurretik aipatu bezala, emaitza elektrokimikoei eman zaie garrantzia gehien, ebaluazio osoaren % 75-a, enpresak eskatutako bateriaren funtzionamendua hauen baitakoa izango baita. Honen barruan, dentsitate korrante bakoitzari balio desberdina eman zaio, % 70-a txikienari eta % 30-a handienari. Bestalde,

geratzen den % 25-a prozesagarritasunari dagokio, eskala handian modu egokian fabrikatu ahal izateko bateria. Honen barruan itsaskortasuna da parametro erabakigarriagoa, beraz, % 70-ko garrantzia eman zaio eta likatasunari % 30-a. 6. Irudian azaltzen da eskematikoki.

Ponderazio hauek kontuan hartuz, parametro bakoitzean formulazioa interesgarria den edo ez ondoriozta daiteke. Hau kuantifikatzeko neurri bat erabili da: desiragarritasuna (D). Bertan, formulazioarekin eskuratutako emaitzak 0-tik 1-rako balioetan normalizatzen dira, aurretik finkatutako ehunekoak kontuan hartuz. Horrela, 0 balio okerrena izango da eta 1 balio optimoena, formulazio interesgarriena adieraziko duena parametro bakoitzean. Hau aurrera eramateko beharrezkoa da desiragarritasun-funtzioak irudikatzea, saiakuntza bakoitzean lortutako emaitzetatik zein diren onak eta zein txarrak esan ahal izateko. CIDETECen aurretiko esperientzian oinarritu da eta eranskinetako 7., 8., 9. eta 10. Irudietako grafikoak irudikatu dira.

3. ATAL ESPERIMENTALA

3.1. ERABILITAKO MATERIALA

- LMFP64, Gelon etxekoa
- C-ENERGY Super C65 karbono-beltza, IMERYS etxekoa
- CNT (% 0,4 NMP disoluzioan, % 2 PVDF), TUBALL etxekoa
- PVDF 5130 (% 7 disoluzioan)
- NMP (purutasuna % 99)
- 15 µm-ko *Hydro* aluminioa

Txanpon zelda (HCC):

- Bereizgailua: GF/A modeloa. Borosilikatozko beira mikrozuntza, diametroa 150 mm eta poroen tamaina 1.6 µm, Whatman etxekoa

- Elektrolitoa: E061 izendatua (1 M LiPF₆ EC:DMC:EMC 1:1:1 bolumen frakzioan + % 2 pisuan VC). Eroankortasuna (25 °C) 9,845 mS/cm eta dentsitatea (25 °C) 1,231 kg/L, Solvionic etxekoa

Poltsa zelda:

- Bereizgailua: R0542C modelo. Ijezgarria H2010 + CSP-T. Egitura PP-PE-PP. Dimentsioak: 5,4 x 6,5 cm, Celgard etxekoa
- Elektrolitoa: E061 izendatua (1 M LiPF₆ EC:DMC:EMC 1:1:1 bolumen frakzioan + % 2 pisuan VC). Eroankortasuna (25 °C) 9,845 mS/cm eta dentsitatea (25 °C) 1,231 kg/L, Solvionic etxekoa
- *Mylar*. BoPET materialez egina. Dimentsioak: 5,4 x 6,5 cm
- ALF. Dimentsioak: 9 x 12 cm
- *Tab (+)* Al eta *Tab (-)* Cu
- KAPTON zinta

3.2. INSTRUMENTAZIOA

- Irabiagailu automatikoa, *Hauschild SpeedMixer*, DAC 700.2 VAC-P (11. Irudia)
- Xafla-xaflazko tortsio-erreometroa, *Discovery HR-2* (12. Irudia)
- Aplikagailua, *TQC Sheen Doctor Blade* (13. Irudia)
- Txanpon zelden elektrodo trokelatzailea, *EL-CELL*, *EL-Cut* (14. Irudia)
- Poltsa zelden elektrodo trokelatzailea, *TOB-MQ300 Electrode Cutter* (15. Irudia)
- Kalandra, *Design Prove Machine (DPM) Solutions* (16. Irudia)
- Itsaspen-neurgailua, *Lloyd materials testing*, *AMETEK LS1 serie* (17. Irudia)
- FeSEM, *ZEISS* etxeko *UltraPlus* (18. Irudia)
- Hutsunepeko labea, *Memmert* (19. Irudia)
- Makina zigilatzailea (*crimper*), *Hohsen Corp.*, *TOYOZUMI transformer CD220-06S2* (20. Irudia)
- Elektrodo-gida, *MTI* (21. Irudia)

- Soldagailua, Branson ultraweld L20 (22. Irudia)
- Zigilatzailea
- Hutsunepean zigilatzeako makina, Audionvac VMS 163 (23. Irudia)
- Multimetroa, Hioki BT3554-50 *battery tester* (24. Irudia)
- Kanal-anitzeko potentziostatoa, *Basytec Test System*

*Eranskinetan aurkitzen dira instrumentazioaren irudi guztiak.

3.3. PROZEDURA

3.3.1. GAINESTALDURAREN PRESTAKUNTZA

Tintaren prestakuntza teknologia bakoitzean desberdina da. Kasu honetan, LMFP-an oinarritutako 10 tinta prestatu dira hauen artean konposizioa aldatuz, betiere osagaien batuketa solido gramotan % 100 izanik. Formulazioaren arabera, gehitu beharreko osagaien gramoak hartu eta irabiagailu automatikoa (11. Irudia) erabili da konposatuak ordena egokian nahasteko. Lehenik eta behin, PVDF disoluziotik kopuru egokia hartu eta honen gainean material eroalea gehitu da, C65 edo nanohodiak. Biak dauden kasuetan, lehenengo nanohodiekin nahastu, eta ondoren C65 hautsa gehitu da. Jarraian, MA lehorra eransten da zatika. Horrekin batera, likatasun optimoa lortzeko disolbatzailea gehitu da likatsuegia dagoen kasuetan. Horrela, kolore beltzeko tinta nahiko likatsua lortu da.

Behin tinta lortuta, honen pH-a neurtu da pH papera erabiliz, eta baita erreologia saiakuntza burutu da ere, 20 °C-ko temperatura konstantean eta xaflen arteko tartearen hasieran 700,0 µm finkatuta. Horretarako, 12. Irudiko tortsio-erreometroaz baliatu da eta ebakidura-abiadura txikian (*low shear rate*, LSR) hasita, handiagoetara iritsi (*high shear rate*, HSR) eta berriro ere txikietara itzultzea agindu zaio programari (LSR-HSR-LSR).

3.3.2. TINTAREN APLIKAZIOA

Osatutako tinta korrante kolektorearen gainean aplikatu behar da elektrodo katodikoa lortzeko. Kasu honetan, 15 μm -ko *Hydro* aluminioa erabili da oinarritzat. Finkatutako helburuaren arabera (1,6 mAh/cm²), aplikatuko den tintaren lodiera aukeratu da. Aplikagailuan (13. Irudia) aluminio zatia duen kristala jarri eta honen gainean beharrezko tartea (*gap*) duen tinta sakabanatzeko burua ezarri da. Lortutako aplikazio txikia konbekziozko labean sartu da, 110 °C-tan 20 minutuz, NMP-a lurruntzeko. Ondoren, azalera zehatz bateko hiru aplikazio zati moztu eta pisatu dira, aipatutako helburua lortu ote den jakiteko. Behar den adina proba egin dira tarte ezberdineko buruekin, estalkiaren lodiera egokia lortzeko. Behin helburuarekin bat datorren tartea ezagututa, ahal bezainbeste estalki lortu dira tinta soberakinarekin.

3.3.3. ELEKTRODOAK TROKELATU

Prestatutako elektrodo-xafla behar den forman trokelatu da, molde egokia erabiliz. Txanpon zeldaren kasuan, 16,6 mm-ko diametroa duen zirkulua moztu (14. Irudia) (*arrabolez prentsatu ostean egiten da) eta *sandwich* motako poltsa zeldaren kasuan, katodoaren molde egokia jarriz trokelez forma eman (15. Irudia).

3.3.4. ARRABOLEZ PRENTSATU

Lortutako elektrodoak prentsatu baino lehen, erlaitz garbiketa gauzatu da, NMP edo H₂O erabiliz, modu erosoenean, arduraz eta kotoi-zotz bidez. Horrela, beharrezkoa den material aktibo kopurua duen zatia, dimentsio egokiekin, lortzen da. Ondoren, porositate optimoa lortzeko elektrodoak arrabolez prentsatu dira kalandran (16. Irudia), honen lodiera txikituz eta dentsitatea handituz.

Behin katodoa energia-dentsitate egokiarekin lortu dela, 2 cm-ko zabalera eta 9 cm-ko luzera duten xaflak prestatu dira itsaskortasun-saiakuntza burutzeko (17. Irudia). Proba hau egin denean, giro-baldintzak 22,2 °C eta % 40-ko hezetasuna dira. Gainera, geratutako hondarraren zati bat gorde da FeSEM saiakuntza (18. Irudia) bidez gainestaldura morfologikoki deskribatzeko. Lagina eroalea denez, ez da ezer gehitzen, zuzenean zinta eroale bidez euskarri batean itsatsi eta aparatuan sartzen da.

3.3.5. ZELDAK MUNTATU

Helburuak kontuan hartuz (kapazitate espezifikoa eta energia-dentsitatea), pisu eta lodiera zuzenenak dituzten elektrodoak aukeratu dira. Batetik, txanpon zeldak eraiki dira eta bestetik, poltsa zeldak. Aurretik aipatu bezala, bateria motaren arabera, muntaia desberdina da.

➤ Txanpon zelda (HCC)

Kasu honetan, katodoaren erantzun elektrokimikoa balioztatzea da interesa. Izan ere, *sandwich* motako poltsa zeldan arazoren bat egon bada, txanpon zeldara jotzen da honen funtzionamendua egokia den aztertzeko. Aurretik aipatu bezala, litioaren aurrean osatzen da muntaia 2. Irudiko ordena jarraituz. Hezetasunarekiko oso sentikorra den litiozko elektrodoaren presentzia dela eta, txanpon zelden muntaia baldintza oso lehorrean dagoen laborategian (estandarra: ihintz-puntua = -55 °C) burutzen da. 16,6 mm-ko diametroko disko forma duten elektrodoak aipatutako laborategiko labean (19. Irudia) lehortu dira 120 °C-tan, 10 mbar eta 16 orduz ur aztarna guztiak ezabatzeko. Erabili beharreko karkasak garbitu dira etanola erabiliz eta labe batean lehortu, 60 °C-tan 1 orduz. 2. Irudiko ordena jarraituz geruzak pilatuz joan da. Bereizgailua mikrozuntzekoa izanik, 100 µL elektrolito gehitzen dira gainean. Bukatzeko, makina zigilatzailean (20. Irudia) zelda guztiz ixten da edozein galera ekiditeko.

➤ Poltsa zelda

Sandwich motako poltsa zelda honen muntaia baldintza hezeagoan dagoen laborategian (estandarra: ihintz-puntua = $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$) egin behar da. Bereizgailua, *mylar*-a eta *ALF*-a dimentsio egokietan trokelatuta hartu dira muntaia osatzeko. Horiek labean (19. Irudia) lehortu dira $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan 16 orduz eta baita elektrodoak ere, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan, 10mbar eta 16 orduz. Muntaia, intereseko elektrodoa osatzeko gidan gauzatu da (21. Irudia). Lehenik, $100\text{ }\mu\text{m}$ -ko lodiera duten *tab*-ak ipini dira gidako zirrikitan, aluminioaren positiboa ezkerrean katodoarekin bat etortzeko eta kobreaken negatiboa eskuinaldean anodoarentzat. Ondoren, 3. Irudiko ordena jarraituz (*ALF* izan ezik) geruzak txertatu dira itsasteko *KAPTON* zintaren laguntzaz eta soldagailuan *tab* bakoitza soldatu dagokion sekuentziaz (22. Irudia).

Jarraian, bi *ALF* orrien artean sartu da zelda, *tab*-en 1 mm goiko ertzetik kanpoan utziz eta azpikoa izan ezik beste aldeak zigilatuz, bai zigilatzaile bai hutsunepean zigilatze makina bidez (23. Irudia). Irekita dagoen ertzetik 1,2 mL elektrolito sartu dira eta hutsunepean zigilatze makinan zeldari "masajea" eman zaio zaio (hiru aldiz hutsunea aplikatu eta jarraian hiru kasuetan hutsunea hautsi da) elektrodo guztiak ondo bustitzeko. Bukatzeko, falta den aldea hutsunepean zigilatu da 920 mbar-etan, zelda busti eta gasik gabekoa lortuz. Horrela, *sandwich* motako 3 poltsa zelda berdin lortu dira formulazio bakoitzerako (25. Irudia). Hauen erresistentzia eta tentsioa neurtu da multimetroaren bidez (24. Irudia).

Lortutako 3 poltsa zeldekin esperimentu elektrokimikoak burutu dira, *Basyte* potentziostatoan. Hasieran, $^{\circ}\text{C}/20$ korrante-dentsitatea aplikatu zaie, 2,8 - 4,3 V-ko tentsio tartean. Lehen ziklo honetan, potentzial-diferentzia duten elektrodoak eta elektrolitoa kontaktuan jartzen dira lehen erreakzio elektrokimikoak emateko. Ondoren, zeldak ebaluatzeko bi korrante-dentsitate desberdinen eraginpean ezarri dira: txikiena $^{\circ}\text{C}/40$ eta handiagoa $^{\circ}\text{C}/10$. Horrela, zelda bakoitzari korrantea areagotzean galtzen den

kapazitatea azter daiteke. 4. Taulan deskribatu da prozedura zehatza, 25 °C-tan eta 200 kPa-ko presiopean burutu da.

- *C/20: kapazitate espezifikoa teorikoa aintzat hartuta, zelda 20 ordutan deskargatzeko korrontea.
- *C/40: kapazitate espezifikoa teorikoa aintzat hartuta, zelda 40 ordutan deskargatzeko korrontea.
- *C/10: kapazitate espezifikoa teorikoa aintzat hartuta, zelda 10 ordutan deskargatzeko korrontea.

4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

Bateriei gauzatutako karakterizazio fisiko-kimikotik eskuratutako emaitzak eta hauen interpretazioa idatzi da. Horrela, osagaien eta propietateen arteko korrelazioa azaldu daiteke, proiektuaren intereseko propietateak bermatzen dituen formulazio optimoa ondorioztatu ahal izateko.

Hasi baino lehen, azpimarratu beharra dago 10. formulazioa ez dela prozesagarria izan. Zehatzago esanda, tinta gelifikatuta geratu da. Honengatik, partikulak gaizki dispertsatu dira, homogeneotasuna eragotziz (26a. Irudia). Gainera, tinta hau korronte kolektorean aplikatu ondoren, ikusi da tintak ez duela ez adhesio ez kohesiorik, izan ere, berehala desitsasten eta apurtzen da zerbaitekin ukitzerakoan (26b. Irudia).

4.1. KARAKTERIZAZIO FISIKO-KIMIKOA

➤ pH

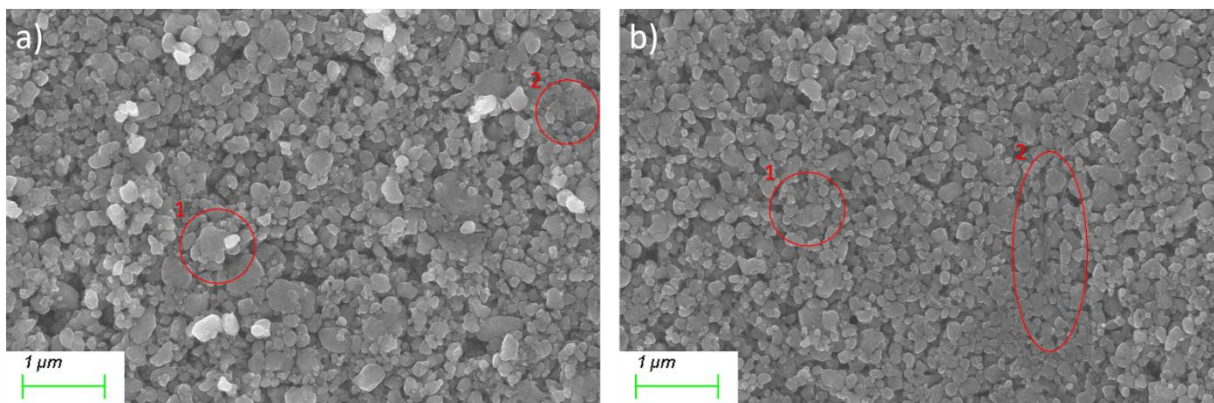
Gainestaldura guztiek pH neutroa eman dute, 7-8 ingurukoa, beraz, aurretik aipatu diren arrazoiengatik egokiak dira bateriarako.

➤ FeSEM

Orokorrean, formulazio guztiek osagaien dispertsio ona erakutsi dute. Formulazio guztien artean, adierazgarriak diren bi FeSEM irudi aukeratu dira emaitzak eztabaidatzeko (27. Irudia).

27a. Irudian ikusten den lagina 3. formulazioaren elektrodoaren gainazala da, non MA, C65 eta PVDF-a aurkitzen diren. 1. puntuak MA adierazten du, nahastearen gehiengoa. Partikula txikiagoak eta handiagoak daude: $\sim 0,1-0,5 \mu\text{m}$ tartekoak. Bestalde, 2. puntuak C65 partikulen multzoa adierazten du, non MA gutxiago dagoen beste osagaia hau bistan utziz. Oso partikula txikiak izan ohi dira, $0,05 \mu\text{m}$ baino txikiagoak eta $1 \mu\text{m}$ -ko FeSEM irudian hauts edo sare gisa ikusten da. PVDF-aren funtzioa partikula guztien artean itsasgarri lana egitea da. Aglomeratu ezean, ez da elektrodoetan ikusten. Ondorioz, irudietan PVDF ez ikusteak era egokian dispertsatu dela esan nahi du.

27b. Irudiko lagina 2. formulazioarena da, non MA, CNT eta PVDF-a dituen. 1. puntuak hemen ere MA adierazten du, tamaina berdintsuekin. 2. puntuak karbono-nanohodiak markatzen ditu, diametro oso txikiko eta luzera handiko egitura zilindrikoak. Ezinezkoa da FeSEM-eko irudi hauetan egindako handipenarekin nanohodien diametroa zehaztea, dena den, markatutakoak $\sim 2 \mu\text{m}$ -ko luzera duela esan daiteke, nahiz eta batzuk luzeagoak edo motzagoak izan daitezkeen.



27. Irudia. Bi elektrodo-gainazalen FeSEM irudiak, $1 \mu\text{m}$; a) 3. formulazioa b) 2. formulazioa.

Formulazioa ebaluatzeko erabili diren saiakuntzen emaitzak 5. Taulan laburbildu dira. Hauekin batera, formulazio bakoitzak parametro bakoitzean duen desiragarritasuna ezarri da 0-tik 1-rako balioetan lehen aipatutakoa bezala, parametro ezberdinak eskala berean aztertu ahal izateko. Horrela, 1 baliora gehien hurbiltzen diren formulazioak dira egokienak parametro bakoitzari dagokionez. Balio hauek eta emandako 6. Irudiko ponderazioak kontuan hartuz, desiragarritasuna elektrokimikan, desiragarritasuna prozesagarritasunean eta desiragarritasun totala lortu dira formulazio bakoitzarentzat.

➤ Erreologia

Fluxuaren propietate erreologikoen azterketari dagokienez, likatasun-kurba lortu da tinta bakoitzarentzat. Alde batetik, prozesaketan erabiltzen den ebakidura-abiadura materialak duen likatasuna zein den jakitea garrantzitsua da. Aurreko esperientzian oinarrituz, erreferentziazko balioztat CIDETECek $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ inguruko likatasun optimoa ezartzen du 10 s^{-1} -ko ebakidura-abiadura eta $2\text{-}5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ingurukoa 100 s^{-1} -ko ebakidura-abiadura. Baterien fabrikazio prozesu hauetan erabili den ebakidura-abiadura 2. Ekuazioaz baliatuz kalkula daiteke.

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{gap}$$

2. Ekuazioa. Ebakidura-abiadura lortzeko formula; non $\dot{\gamma}$ ebakidura abiadura (s^{-1}), v aplikagailuaren abiadura (mm/s) eta gap tintaren lodiera finkatzen duen tartea (mm).

Aplikagailuaren abiadura 10 mm/s izanik eta ezartzen den tartea $300 \mu\text{m}$ -koa izanik, ebakidura-abiadura kalkulatu da 2. Ekuazioa erabiliz:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{gap} = \frac{10}{0,3} = 33,3 \text{ s}^{-1}$$

33,3 s⁻¹-ko ebakidura-abiadura hurbilago dagoenez 10 s⁻¹-etik 100 s⁻¹-etik baino, lehenengo hau hartu da erreferentziazko baliotzat. Hortaz, 10 s⁻¹-ko ebakidura-abiaduran 10 Pa·s-ko likatasun baliora gehien hurbiltzen diren materialak izango dira egokienak. 7. Irudian eta 5. Taulan likatasun balioen desiragarritasunak adierazi dira.

6. Taula. Formulazioen likatasuna, ebakidura-abiadura 10 s⁻¹ denean.

	η (Pa·s)
1	17,96
2	9,69
3	5,71
4	9,15
5	4,86
6	15,73
7	10,33
8	12,20
9	7,56

5. eta 6. Tauletan errepara daitekeen bezala, 2., 7. eta 8. formulazioak dira propietate erreologikoei dagokienez egokienak prozesamendurako. Halere, 1., 4. eta 6. formulazioak ere emaitza onargarriak eman dituzte likatasunari begira. Propietate hau batez ere gehitzen den NMP kopuruaren araberakoa da, hau da, S/L erlazioaren araberakoa. Honen bidez, likatasunaren balioa doitu daiteke. Likatasuna 10 Pa·s-ren azpitik badago, NMP gutxiago gehitu beharko litzateke eta balio honen gainera, NMP gehiago gehitu.

Bestalde, materialaren desegonkortasuna erakusten duen histeresi gutxien duen tinta da interesekoa, iraunkortasun luzerako bateria baita jomuga. Histeresiak, denboran zehar agregatuak sortzea edota dispertsioa fase desberdinetan bereiztea dakar.

28. eta 29. Irudietan ikusten den moduan, formulazio guztien kasuan ebakidura-abiadura handitzearekin, likatasuna jaisten da, hau da, materiala mehetzen da. Portaera honi pseudoplastikotasuna deritzo eta polimeroetan agertzen da batez ere. Izan ere, polimero urtuaren fluxuan katramiloak uneoro desegiten eta berriz katramilatzen ari dira. Zenbat eta ebakidura-abiadura handiagoa izan, katramiloek orduan eta denbora gutxiago dute berriz katramilatzeko eta beraz, katramilatu gabe geratzen dira batzuk. Beraz, abiadura gero eta handiagotan, katramilo gutxiago daude, horrela, mugimendua gutxiago oztopatzen da eta likatasuna jaisten da. Hasierako ebakidura-abiadura txikitik likatasun altua izatea interesekoa da, egonkortasun altuarekin eta faseen dekantazio urriarekin erlazionatuta baitago. Abiadura handiagotan, aldiz, likatasun txikiarekin fluxua handiagoa izanik, aplikazioa erraza eta homoginoa izango da eta energia aurreztuko da. Prozesua bukatzean, likatasuna berriro ere handitzen da abiadura txikitzearekin batera, horrela gainestaldura kolektoretik zabaltzea ekiditen da.

Halere, 28. Eta 29. Irudietan ikus daiteke kasu batzuetan ebakidura-abiadura txikiarekin handienara (LSR-HSR) eta handienetik txikienera (HSR-LSR) likatasun-kurban oso ibilbide desberdina egiten dutela. Bi lerroen artean espazioa geratzen deneko irudiari histeresia deritzo eta ikusten da aurretik aplikatutako esfortzuarengatik tintaren likatasuna aldatzen denean. Honek esan nahi du fluxuaren portaera aurreko baldintzen menpekoez dela, memoria duela alegia. Dispersioetan oso ohikoa den ezaugarri hau tixotropia da, esfortzua aplikatu ondoren denboraren menpekotasunagatik likatasuna jaitea, polimeroa mehetzen dena. Indarraren eraginez, aglomeratuta dauden dispertsioeko partikulak banatuz

doaz haien arteko interakzio fisikoak desegiten doazen bitartean, likatasuna jaitsez. Horregatik, ebakidura-abiadura handienetik txikienera, dispertsioa partikulen arteko interakzio gutxiagorekin abiatzen da eta denbora behar du interakzioak osatu eta hasierako mikroegitura berreskuratzeko. Saiakuntza hauetan ez da denbora nahikoa uzten hau gertatzeko eta beraz, ibilbide desberdina nabarmentzen da, dispertsioaren berreskurapen prozesua bat-batekoa ez dela bistan utziz. Eskala handiko baterien fabrikazioan, LSR-HSR eta HSR-LSR kurbak gainjartzea gomendagarria da. Izan ere, hasieran tinta irabiatzen da eta jarraian, aplikagailuan isurtzen da (HSR-LSR). Ondoren, tinta geldirik mantentzen da, gero tinta sakabanatzeko buruaz bultzatua izateko (LSR-HSR).

6. Taulan adierazitako 3. formulazioa da desegonkorrena eta beraz, desegokiena bateria osatzen duen gainestaldura izateko. Izan ere, ebakidura-abiadura txikienetik handienera eta handienetik txikienera likatasun-kurban oso portaera desberdina izan du, dispertsio osagaien arteko interakzioak berreskuratzea asko kostatzen zaio, hau da, memoria handiagoa du. 4. formulazioa, berriz, gainestaldurarik egonkorrena da gaitasun handiena baitu denbora motzean interakzio fisiko gehienak berreskuratzeko, hori dela eta, bateriarako aproposena da. Halere, 2., 5., 6. eta 8. formulazioak ere histeresi neurri onargarria dute eta nahiz eta ez izan egokienak, propietate erreologiko hobeak dituzte besteek baino.

Eraitza hauek erreparatuz, esan daiteke MA-z gain, formulazioko beste konposatuek ere paper garrantzitsua dutela bateria batean. Izan ere, gainestaldura egonkorra izan dadin eta osagaiak ondo dispertsatuak egon daitezkeen, material eroalea, aglutinatzailea eta dispertsatzailea ezinbestekoak dira. Bestalde, CNT-ak gehitzeak eragin positiboa du. Dispertsio partikulen egonkortzaile bezala jarduten duela ondoriozta daiteke, duten egituragatik partikula asko atxiki eta uniformeki dispertsatzen baitituzte.

➤ Itsaskortasun-saiakuntza

Gauzatutako bigarren saiakuntzan gainestaldura substratutik bereizteko egin beharreko indarra neurtzen da. 7. Taulan adierazi da saiakuntza honetan formulazio bakoitzarentzat eskuratutako itsaspen-indarra.

7. Taula. Itsaskortasun-saiakuntzan lortutako emaitzen batezbestekoak eta desbideratze estandarrak.

	Itsaspen-indarra (N/m)
1	9 ± 3
2	18 ± 6
3	4 ± 2
4	22 ± 2
5	$7,9 \pm 0,1$
6	$26,7 \pm 0,2$
7	$19,6 \pm 0,1$
8	22 ± 6
9	$2,2 \pm 0,9$

Ekipoak zenbat eta indar gehiago behar substratutik banantzeko, orduan eta handiagoa da gainestaldurak eginiko erresistentzia eta honekin batera, itsaskortasuna. Gainestaldura korronte kolektorearen gainean aplikatzen da elektrodoa osatzeko eta modu honetan ahalik eta gehien irautea da helburua, beraz, itsaskortasun handiena eman duten formulazioak dira interesekoak. Aurreko esperientzian oinarrituz, 30 N/m-tik aurrerako balioak hobesten dira eta hau kontuan hartuz 8. Irudian eta 5. Taulan desiragarritasunak adierazi dira. 7. Taulan agertzen diren balio guztiak aipatutakoaren azpitik egon arren, aipatu beharra dago praktikan ez dela arazorik egon 2., 4., 6., 7. eta 8. formulazioak prozesatzeko, beraz, hauek

emaitza onargarria eman dute itsaskortasunari dagokionez. 6. gainestaldura nabarmentzen da horien artean. 1., 3., 5. eta 9. formulazioen itsasgarritasun txikiagatik elektrodoen korrante-kolektoretik gainestaldura zati txiki batzuk askatu dira, hortaz, baztergarriak dira.

Errepara daitekeenez, saiakuntza honetan ontzat hartu diren formulazio guztiek PVDF-a kopuru handiengan dute, mugak kontuan hartuz noski. Zentzua dauka, izan ere, aglutinatzailea da tintari kohesioa eta kolektorearekiko adhesioa ematen diona. Horrez gain, orduan eta C65 gehiago izan, itsaskortasuna gero eta txikiagoa da. Izan ere, gainazal espezifiko handiagatik PVDF asko xurgatzen du gainazalean eta beraz, gainontzeko osagaienez gutxi geratzen da. Aldiz, CNTek ere gainazal espezifiko handia dute, baina egitura tridimentsionala osatzen dutenez ondo sakabanatuta daude eta gainestalduraren itsaskortasuna hobetzen da hauei esker.

➤ Ezaugarri elektrokimikoak

Azkenik, katodo ezberdinekin osatutako zeldek korrante elektriko bat eragitean lortzen den kapazitatea neurtu da, erantzun elektrokimikoari buruzko informazio jasotzeko. Ez da poltsa zeldekin arazorik egon, beraz, hauekin lortutako emaitzak aztertu dira, txanpon zelden beharrik izan gabe. LMFP64 materiala aukeratu denez katodoa osatzeko, honen kapazitate espezifiko teorikora gerturatzea da helburua. Horretarako, Faradayren legean oinarritu da (3. Ekuazioa). Honen arabera, erreakzio elektrokimiko batean korrante elektriko baten eraginpean askatutako edo disolbatutako substantzia desberdinen masa zuzenki proportzionala da elektrolitotik igarotzen den karga elektriko kopuruarekiko. Ondorioz, karga-deskarga prozesuetan bateriatik zenbat eta elektroiti gehiago igaro, orduan eta handiago izango da askatutako substantzia kopurua.

$$m = \frac{E}{z \cdot F} \cdot Q = k \cdot Q$$

3. Ekuazioa. Faradayren legea; non m MA-ren masa (g), E baliokide kimikoa (g/bk), z ioien balentzia-zenbakia (transferitutako elektroikopurua), F Faraday konstantea (Ah/mol), Q karga elektriko totala (Ah), k koefiziente elektrokimikoa (g/Ah).

Kapazitate espezifikoaren (Q_{sp}) teorikoa koefiziente elektrokimikoaren alderantzizkoa da. Beraz, lehenik k kalkulatu da 3. Ekuazioaz baliatuz eta ondoren Q_{sp} teorikoa:

$$k = \frac{E_{LiMn_{0,6}Fe_{0,4}PO_4}}{z \cdot F} = \frac{157,21}{1 \cdot 26,8} = 5,87 \text{ g/Ah} \rightarrow Q_{sp} = \frac{1}{k} = \frac{1}{5,87} = 0,17 = 170,47 \text{ mAh/g}$$

Aurretik aipatu bezala, elektrolitoaren degradazioa eta beste arazo batzuk direla medio, ez da interesekoa erreazioa % 100-ean ematea, baizik eta litioaren zati bat askatu gabe gelditzea. Horregatik, erositako material komertzialaren Q_{sp} teorikoa kalkulaturakoa baino txikiagoa dela hartzen da kontuan, 148 mAh/g. Horrela, bateria funtzionamenduan parte hartzen duen erreazioa itzulgarria izatea eta ziklo gehiago pairatzea ahalbidetzen da. Datu honi gehien hurbiltzen diren balioak izango dira ezaugarri elektrokimiko hoberenak dituzten zeldak.

Esperimentalki, zeldaren kapazitatea neurtu da karga-abiadura desberdinetan. Lortutako emaitzei unitate aldaketa egokia eginez (4. Ekuazioa), zelda elektrokimikoak eman beharko lukeen Q_{sp} esperimentala eskuratu da teorikoarekin konparatu eta ondorioak atera ahal izateko.

$$Q_{sp} = (Cap \div m_{MA}) \times 1000$$

4. Ekuazioa. Kapazitate espezifikoaren; non Q_{sp} kapazitate espezifikoaren (mAh/g), Cap kapazitatea (Ah) eta m_{MA} MA-ren masa (g).

Formulazio bakoitzarekin 3 poltsa zelda muntatu eta bi korrondentsitate desberdinetara ziklatu dira. Korronte (A) bakoitzean lortutako kapazitate espezifikoak 8. Taulan ikus daitezke. C/40 eta C/10 korrondentsitateak erabili dira, beraz, aplikatutako korrontea ondorengoa izango da bateriaren kapazitatea 0,094 Ah bada:

→ $0,094 \text{ Ah} / 40 \text{ h} = 0,0024 \text{ A}$ -ko korrontea aplikatu zaio zeldari

→ $0,094 \text{ Ah} / 10 \text{ h} = 0,0094 \text{ A}$ -ko korrontea aplikatu zaio zeldari

8. Taula. C/40 eta C/10 korronteetan lortutako kapazitate espezifikoen batezbestekoak eta desbideratze estandarrak.

	C/40 (mAh/g)	C/10 (mAh/g)
1	100 ± 1	$0,000236 \pm 0,000002$
2	130 ± 17	117 ± 7
3	104 ± 2	$0,000230 \pm 0,000005$
4	138 ± 5	123 ± 3
5	140 ± 1	114 ± 3
6	140 ± 1	$128,1 \pm 0,9$
7	$140,48 \pm 0,06$	119 ± 3
8	$140,5 \pm 0,1$	$129,0 \pm 0,4$
9	137 ± 1	71 ± 15

CIDETECen aurretiko lana kontutan izanda, ontzat hartzeko gutxienerako kapazitate espezifiko bezala 130 eta 120 mAh/g ezarri dira korrondentsitate txiki eta handiarentzat, hurrenez hurren (9. eta 10. Irudietan eta 5. Taulan adierazi dira desiragarritasunak). 8. Taulan ikus daitekeen bezala, 1. eta 3. formulazioak izan ezik besteak egokiak dira elektrokimikari dagokionez hasierako korrontean. Korronte-abiadura areagotzean, 2., 5., 7. eta batez ere 9. formulazioak ez dute balio onargarria ematen, beraz, CIDETECen kriterioaren arabera alde batera utzi behar dira. Horrela, 4., 6. eta 8. formulazioak dira elektrokimikoki interesekoak direnak.

Emaizta okerrenak eskuratu direnetan, 1. eta 3., material eroale bezala C65-aren kopuru txiki bat besterik ez da erabili. Aldiz, 2. formulazioak emaitza askoz hobek eman ditu, C65-aren ordean CNT-ak gehituz. 5. eta 7. formulazioek ere hobeto funtzionatu dute C65 asko gehitzeari esker. Beraz, esan daiteke nanohodiek material eroale kantitatea nabarmen murriztea ahalbidetzen dutela, beste osagaiak ehuneko handiagoan gehitzeko aukera emanaz. Gainera, 2. formulazioarekin konparatuz 9. ak korrontea handitzean izandako erorketa aglutinatzaile eskasiagatik gertatu dela ondorioztatu daiteke, honen garrantzia elektrokimikan ere bistan utziz. Ondorioz, MA kapazitatea ematen duen konposatua izan arren, kopuru txikiagoan gehitzea komeni da, horrela, eroale (bi motak barne) eta aglutinatzaile gehiago sartu ahal izateko, bateria bezeroak eskatu bezain eraginkorra izan dadin. Baina bestalde, MA-ren ehunekoa txikiagoa bada, zeldaren energia-dentsitatea ere txikiagoa izango da.

Ondorioz, aplikazio komertzial bati begira MA frakzio optimoa bilatzea komeni da. Aukeratutako formulazioen artean, elektrokimikoki emaitza hobena eman duen 8. formulazioari erreparatuz, finkatutako mugak kontuan hartuz MA gutxi gehitu da, C65 eta CNT kopuru maximoa sartzeko eta gainerakoa PVDF izateko.

Halere, ikusi berri diren emaitza eta interpretazioekin, izan daiteke emaitza hobek emango dituen formulazio bat egotea non neurtuko diren irteera-aldagai guztietan emaitza optimoak lor daitezkeen. Horretarako, hasieran finkatutako mugetatik (sarrera-aldagaiak) kanpo atera da eta MA gutxiago duen formulazioa proposatu da, material eroalea eta aglutinatzailea kopuru maximoan izateko (ikusi 9. Taula).

9. Taula. Aztertu den ustezko formulazio optimoa.

	LMFP64	C65	CNT	PVDF
11	93,80	3,00	0,20	3,00

Aurretik probatu diren formulazioen artean emaitza optimoenak lortu direnekin konparatu da. 10. Taula eta 30. Irudian adierazi dira azken formulazio honen karakterizazioarako burutu diren saiakuntzetan lortu diren emaitzak laburbilduta.

10. Taula. Azken formulazioarekin eskuratutako emaitzen laburpena.

η (Pa·s)	Itsaspen-indarra (N/m)	C/40 (mAh/g)	C/10 (mAh/g)
10,50	$21,1 \pm 0,7$	141 ± 4	131 ± 5

10. Taulako emaitzak 6., 7. eta 8. Taulakoekin konparatuz eta 30. Irudiko likatasun-kurba 28. eta 29. Irudikoekin konparatu dira. Propietate erreologikoei dagokienez, 10 s^{-1} -ko ebakidura-abiadura likatasuna optimotik oso hurbil dago, beraz, oso egokia da. Gainera, 30. Irudian errepara daitekeen bezala, histeresi gutxi erakusten du, gainestaldura egonkorra dela eta interakzio fisikoak berehala berreskuratzen dituela bistan utziz. Halere, nahiz eta itsaskortasun nahiko altua izan, aurretik bi formulazio daude emaitza hobek eman dituztenak, hortaz, azken hau ez da itsaspen-indar optimoena duen formulazioa. Dena den, laborategian ikusi denez, elektrodoa manipulatzerakoan ez da estalki zatirik askatu eta arazorik gabe prozesatu ahal izan da. Azkenik, aurreko formulazioek baino errendimendu elektrokimikoa hobea lortu da, bateriaren fabrikazioan helburu garrantzitsuena dena.

5. ONDORIOAK

Zelden osagaia garrantzitsuenetarikoa material aktiboa da eta proiektu honetan LMFP materiala aukeratu da horren eginkizuna betetzeko. Honi esker gertatzen diren erreakzio elektrokimikoek, ibilgailu astunen bateriak behar bezala funtzionatzea ahalbidetzen dute, ziklo bizitza luzatuz eta segurtasuna bermatuz.

Lan honetan, diseinu matrizeko 10 formulazioen propietate erreologikoak, itsaskortasuna eta ezaugarri elektrokimikoak aztertu dira. Lortutako emaitzak ebaluatzeko, desiragarritasun funtzioak definitu dira parametro ezberdinentzat eta emaitzak hauen baitan kuantifikatu. Parametro bakoitza garrantzia mailaren arabera ponderatuz, formulazio bakoitzaren desiragarritasun totala kalkulatu da. Saiakuntza guztietan lortutako balioak kontuan hartuta, emaitza onak eman dituzten formulazioen artean abiaburuko oinarrizkoa dago, hau da, 7. formulazioa. Hala eta guztiz ere, azpimarratzekoa da hori baino emaitza hobekak eskuratu direla beste 3 formulazioekin, 4., 6. eta 8. formulazioak zehazki. Hori dela eta, formulazio estandarra baino eraginkorragoak diren beste batzuk lortu dira ikerlan honi esker, bateriaren errendimendua hobetuko dutenak.

Ondoren, *Minitab* software-a erabilia aztertutako eremutik kanpo ezaugarri hobekak emango lituzkeen formulazio bat definitu da. Formulazio hori prestatu eta probatu ondoren, parametro garrantzitsuena den errendimendu elektrokimikoa hobetzen dela berretsi da. Beraz, metodo honen bidez formulazio ezberdinak alderatzeaz gain, optimoa izan daitezkeen formulazio berria ondorioztatzeko erabilgarria dela egiaztatu da.

Proposatutako azken formulazioan oinarrituta kamioi enpresak eraginkorragoak izan daitezkeen bateriak osatu ahal izango ditu. Izan ere, oinarrizko formulazioarekin alderatuta, beste zenbaitekin errendimendu elektrokimikoa hobetu da. Horrela, lan honetako aztergaia den LMFP materialez egindako katodoaren formulazioa optimizatu da DOE metodologiari esker. Planteatutako formulazioen artean nabarmendu dena eta hauen emaitzak interpretatu ondoren proposatu den formulazio berria 11. Taulan azaltzen dira.

11. Taula. Formulazio guztien artean desiragarritasun handiena duena.

LMFP64	C65	CNT	PVDF
--------	-----	-----	------

6	94,00	2,80	0,20	3,00
11	93,80	3,00	0,20	3,00

6. BIBLIOGRAFIA

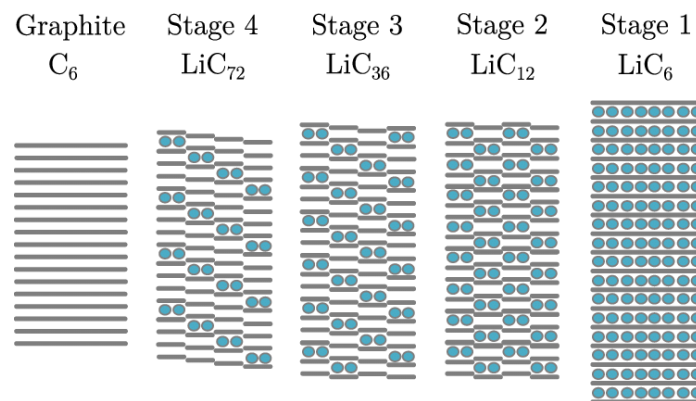
- [1] CIDETEC energy storage; "Conceptos generales de baterías" (2022)
- [2] Gómez E., Rodríguez J.C., Calvo L.; "Rechargeable Batteries: Materials, Technologies, and New Trends" *Springer*, vol. 10 (2020)
- [3] Korthauer R.; "Lithium-ion batteries: Basics and applications" *Springer*, vol. 277, 21-40 (2018)
- [4] K. Xu; "Fundamentals of Lithium-Ion Battery Materials" *Annual Reviews*, vol. 43, 1-96 (2014)
- [5] Material Makromolekularrak I: Propietateak eta Aplikazioak (2024)
- [6] Liu L., Yang X.; "A novel high pseudo-capacitive contribution anode in K-ion battery: Porous TiNbO₄/C nanofibers" *Elsevier*, vol. 541, 231635 (2022)
- [7] Ghafar-Zadeh E., Abdollahi A.; "Review on Button Cell Batteries: Materials, Electrochemical Performance and Applications" *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, vol. 16 (2019)
- [8] CIDETEC energy storage; "Tipos de celdas" (2022)
- [9] INTELEC COSTA RICA (2023)
https://www.intelec.co.cr/index.php?route=product/product&product_id=23331
- [10] WIKIPEDIA: Button cell (2024)
https://en.wikipedia.org/wiki/Button_cell
- [11] C.R. Birkl, E. McTurk, P.G. Bruce, D. A. Howey; "A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries" *ECS*, vol. 162, A2271-A2280 (2015)
- [12] IMPAK CORPORATION (2024)
<https://www.impakcorporation.com/que-es-mylar>
- [13] QUIMICA.ES (2014)
<https://www.quimica.es/enciclopedia/Electroqu%C3%ADmica.html>
- [14] Kaicheng Z., Jingrui C., Shiyu T., Hongyuan G., Ruoxuan L., Xin R. Lizhi W. Guangchuan L.; "The prepared and electrochemical property of Mg-doped LiMn_{0,6}Fe_{0,4}PO₄ /C as cathode materials for lithium-ion batteries" *Original Paper*, vol. 27, 4629-4637 (2021)
- [15] Alonso J.A., Chunwen S., Zhong Lin W.; "Structural and electrochemical properties of LiMn_{0,6}Fe_{0,4}PO₄ as a cathode material for flexible lithium-ion batteries and self-charging power pack" *Elsevier*, vol. 52, 510-516 (2018)
- [16] CIDETEC energy storage; "Electroquímica" (2022)

- [17] Doron A., Jung-Hyun K.; "Investigation of the Reasons for Capacity Fading in Li-Ion Battery Cells" *Journal of The Electrochemical Society*, vol.161, A1672-A1680 (2014)
- [18] Dan, M.; "Using Design Of Experiments For Creating A Conservation Treatment For Cultural Heritage, Within A University-industry Collaboration Project", vol. 14, 117-122 (2021)
- [19] Natasha B., Helen M.I., Roelof C., Johan F., Labuschagne W.J.: "Statistical Design of Experiments: An introductory case study for polymer composites manufacturing applications", vol. 347, 00028 (2021)
- [20] Material Makromolekularrak II: Prozesaketa (eta erreologia) (2024)
- [21] Mezger T.; "The Rheology Handbook" *Vincentz*, vol. 174, 60-61
- [22] Heywood N., Alderman N.J.; "Agitating Thixotropic, Shear-Thinning Slurries Effectively To Reduce Pipeline Transfer Costs" (2004)
- [23] Brodusch N., Demers H., Gauvin R.; "Field emission scanning electron microscopy: new perspectives for materials characterization" *Springer*, 1-11 (2018)
- [24] CIDETEC Energy Storage: Electrochemical characterisation of batteries and capacitors (2022)
- [25] EL-CELL, electrochemical test equipment
https://www.alvatek.co.uk/wp-content/uploads/2021/02/Image_El-Cut_1.png
- [26] WILEY Analytical Science (2009)
<https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/imaging.323/full/i89f6e6f648a33fdb48b0680beb740447-1700076873727.jpg>
- [27] HOGENTOGLER, since 1939
https://www.memmert.com/fileadmin/_processed_/csm_VO49cool-cooled-vacuum-oven-closed_df4487b1a8.png
- [28] Cablespeed, innovative technology creative solutions
<https://cablespeed.co.uk/wp-content/uploads/2021/11/Ultraweld-L20.jpg>
- [29] HIOKI Products & Services
https://es.farnell.com/productimages/large/en_GB/3679991-40.jpg

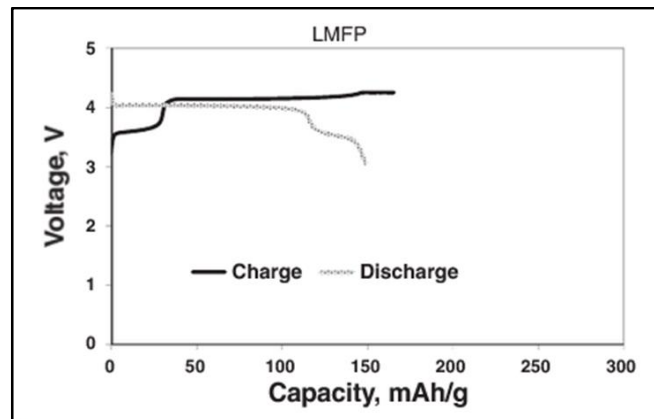
7. ERANSKINAK



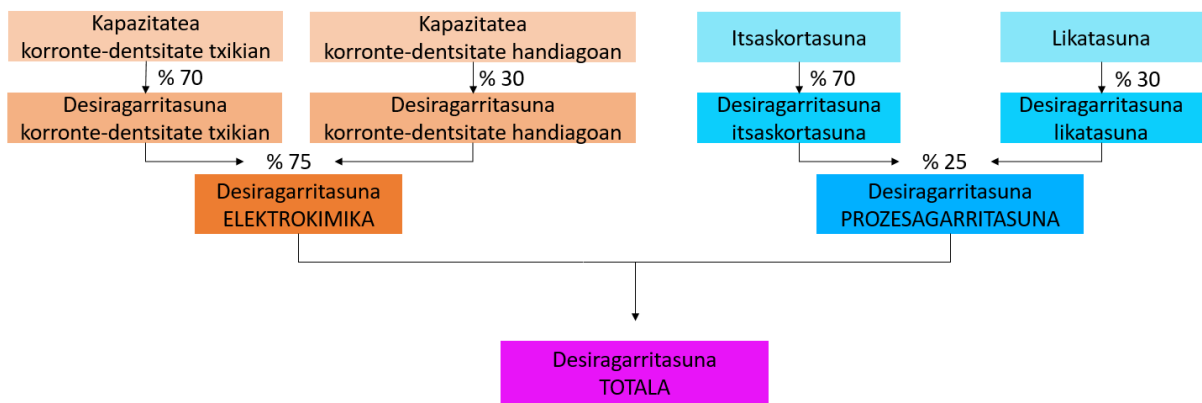
1. Irudia. Txanpon zelda.



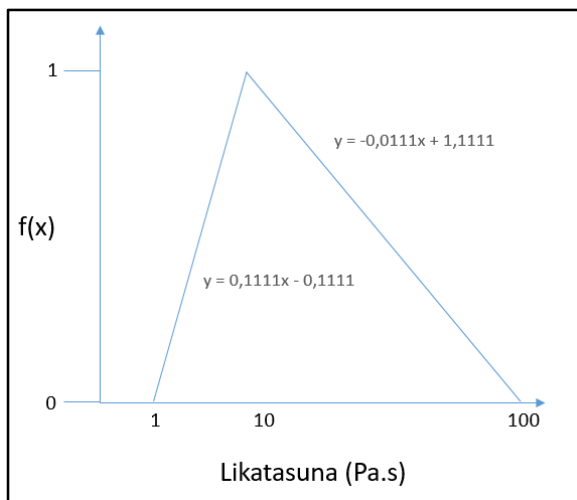
4. Irudia. Grafitozko anodoaren egitura litioa sartzean. [16]



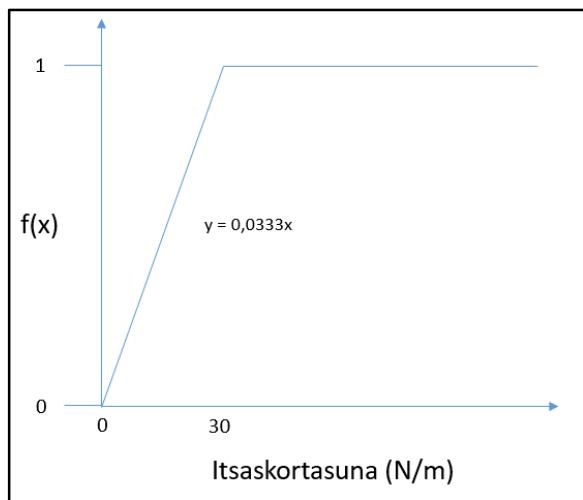
5. Irudia. LMFP materialaren karga-deskarga kurbaren adibidea, tentsioa kapazitate espezifikoaren funtzioan. [17]



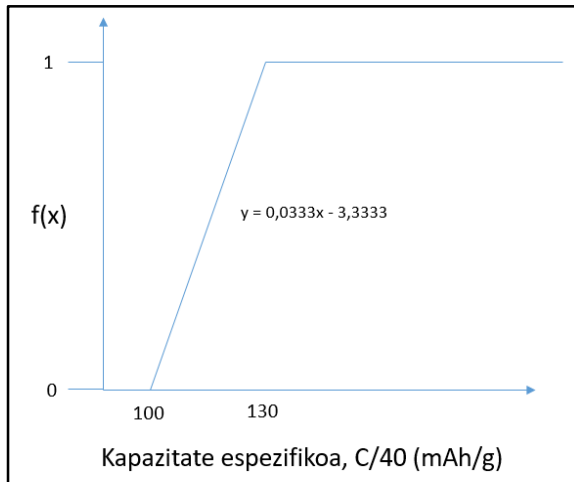
6. Irudia. Definitutako parametro bakoitza, ponderazioa eta desiragarritasun totalaren kalkulura iristeko jarraitutako ibilbidearen adierazpen eskematikoa.



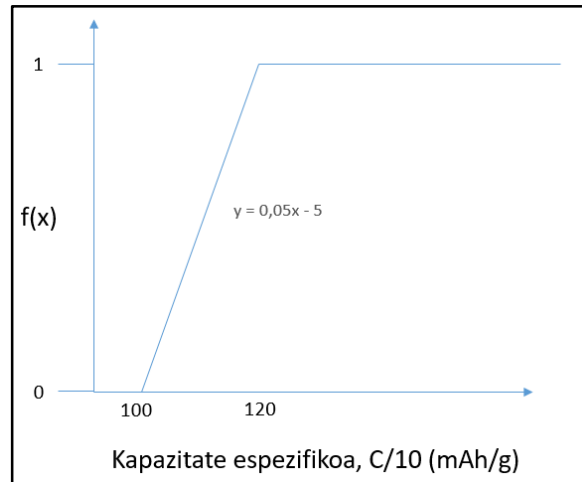
7. Irudia. Likatasunaren desiragarritasun funtzioa



8. Irudia. Itsaskortasunaren desiragarritasun funtzioa



9. Irudia. C/40 denean kapazitate espezifikoaren desiragarritasun funtzioa



10. Irudia. C/10 denean kapazitate espezifikoaren desiragarritasun funtzioa



11. Irudia. Irabiagailu automatikoa, Hauschild SpeedMixer, DAC 700.2 VAC-P.

a)



b)



12. Irudia. Xafla-xaflazko tortsio-erreometroa, Discovery HR-2; a) ekipoa b) geometria.



13. Irudia. Aplikagailua, TQC Sheen *Doctor Blade*.



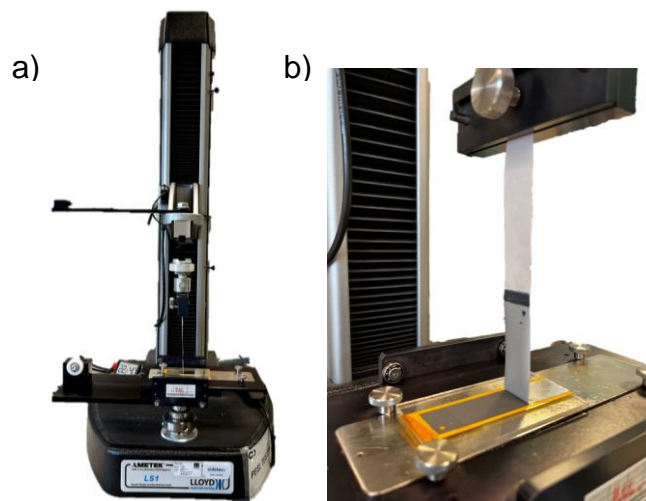
14. Irudia. Txanpon zelden elektrodo trokelatzailea, EL-CELL, EL-Cut. [25]



15. Irudia. Poltsa zelden elektrodo trokelatzailea, TOB-MQ300 *Electrode Cutter*.



16. Irudia. Kalandra, Design Prove Machine (DPM) Solutions.



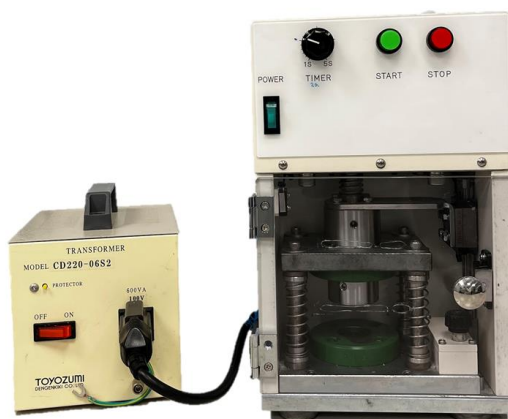
17. Irudia. Itsaspen-neurgailua, *Lloyd materials testing*, AMETEK LS1 serie; a) ekipoa b) lagina.



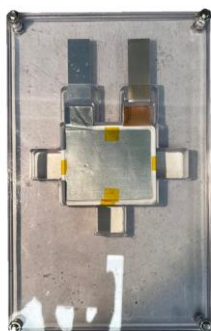
18. Irudia. FeSEM, ZEISS UltraPlus. [26]



19. Irudia. Hutsunepeko labea, Memmert. [27]



20. Irudia. Crimper, Hohsen Corp., TOYOZUMI transformer CD220-06S2.



21. Irudia. Sandwich zelda osatzeko gida, MTI.



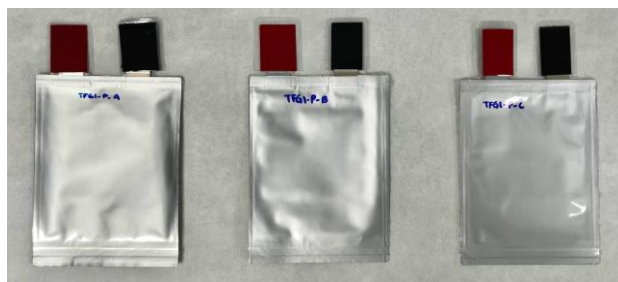
22. Irudia. Soldagailua, Branson ultraweld L20. [28]



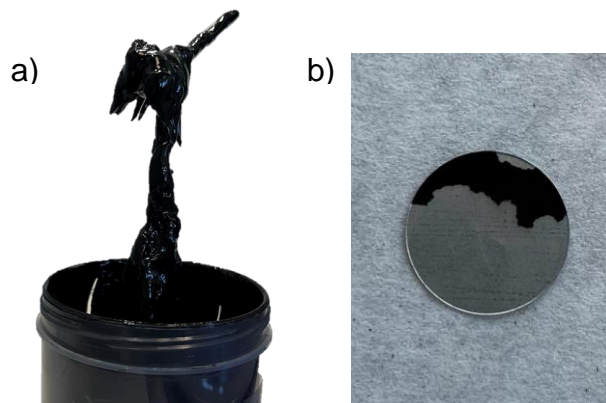
23. Irudia. Hutsunepean zigilatzeako makina, Audionvac VMS 163.



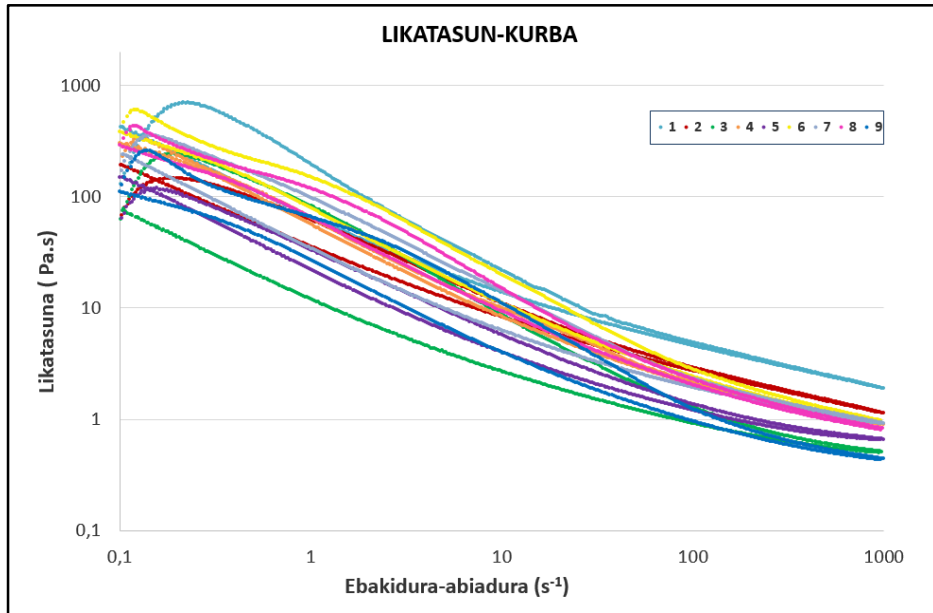
24. Irudia. Multimetraoa, HIOKI BT3554-50 *battery tester*. [29]



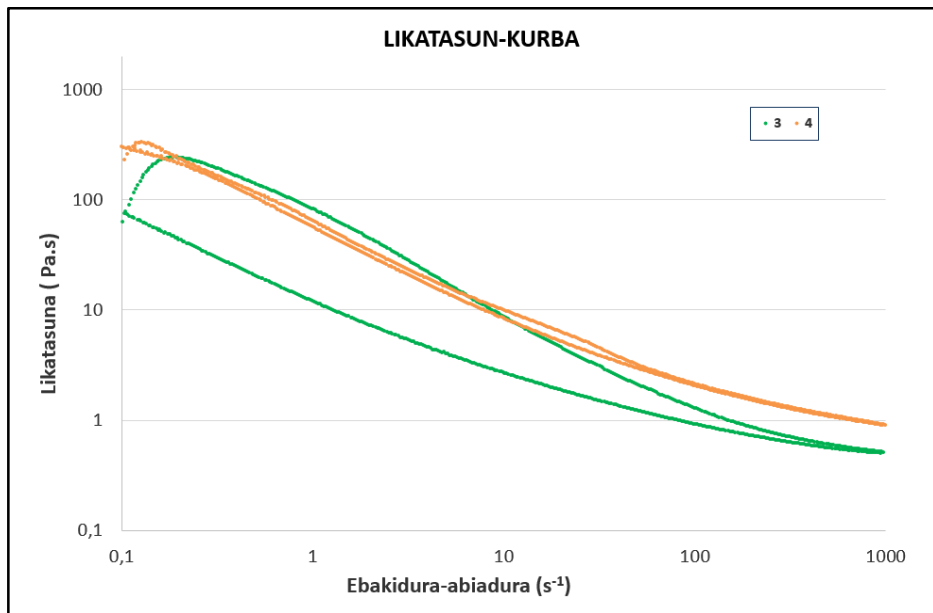
25. Irudia. *Sandwich* motako poltsa zelda.



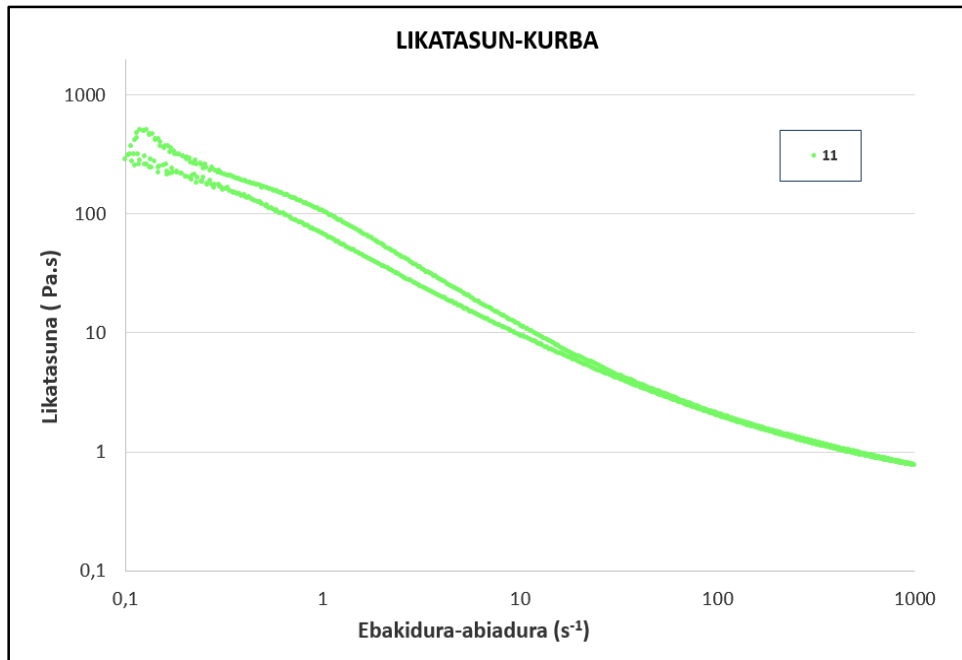
26. Irudia. 10. formulazioa; a) tinta b) elektrodoa.



28. Irudia. Gainestalduren likatasun-kurba.



29. Irudia. Histeresi gehien eta gutxien erakusten duten gainestalduren likatasun-kurba.



30. Irudia. Ustezko formulazio optimoaren likatasun-kurba.

1. Taula. Elektrodoen osagaiak eta hauen adibide esanguratsuenak.

		KATODOA		ANODOA	
		ORGANIKOA	AKUOSO A	ORGANIKO A	AKUOSO A
1	Material aktiboa	LCO, LFP, LMP, NMC		Gr, Si, LTO	
2	Material eroalea	Karbono-beltza, CNT			
3	Sakabanatzailea	PVDF	CMC	PVDF	CMC
4	Aglutinatzailea		Akrilikoa		SBR
5	Ingurune likidoa	NMP	H ₂ O	NMP	H ₂ O

4. Taula. Basytec potentziostatoan jarraitutako prozedura.

Prozedura	Korrontea edo denbora
Karga (4,3 V)	C/40
Etenaldia	5 min
Deskarga (2,8 V)	C/40
Etenaldia	5 min
Karga (4,3 V)	C/10
Etenaldia	5 min
Deskarga (2,8 V)	C/10

5. Taula. Formulazio bakoitzarentzat neurtutako parametroen desiragarritasunak eta desiragarritasun totala.

	Kapazitate espezifikoa C/40 (mAh/g)		Kapazitate espezifikoa C/10 (mAh/g)		D elektrok.	Itsaskortasuna (N/m)		Likatasuna (Pa.s)		D prozesag.	D tot.
	Bb.	D	Bb.	D		Bb.	D	Bb.	D		
1	99,56	0,00	0,00	0,00	0,00	9,17	0,31	17,96	0,91	0,42	0,00
2	130,30	1,00	117,45	0,87	0,91	18,31	0,61	9,69	0,97	0,70	0,85
3	104,15	0,14	0,00	0,00	0,00	4,00	0,13	5,71	0,52	0,20	0,00
4	138,42	1,00	123,33	1,00	1,00	21,97	0,73	9,15	0,91	0,78	0,94
5	139,73	1,00	114,02	0,70	0,78	7,94	0,26	4,86	0,43	0,31	0,62
6	139,99	1,00	128,26	1,00	1,00	26,66	0,89	15,73	0,94	0,90	0,98
7	140,48	1,00	119,22	0,96	0,97	19,55	0,65	10,33	1	0,74	0,91
8	140,45	1,00	128,96	1,00	1,00	22	0,73	12,2	0,96	0,80	0,94
9	136,77	1,00	71,43	0,00	0,00	2,19	0,07	7,56	0,73	0,15	0,00