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

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione di 500 g di $LiFePO_4$ e caratterizzazione elettrochimica del materiale

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento

Report RdS/PAR2016/159

PREPARAZIONE DI 500 g DI $LiFePO_4$ E CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL MATERIALE

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2016
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 5

2.1 DESCRIZIONE GENERALE DEL METODO DI SINTESI 5
2.2 CALCOLO DELLE QUANTITÀ DI REATTIVO NECESSARIE ALLA SINTESI DI 500 GRAMMI DI $LiFePO_4$ 8
2.3 PREPARAZIONE DEL PRECURSORE 10
2.4 PREPARAZIONE DEL $LiFePO_4$ 11
2.5 DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ ELETTROCHIMICHE DEL $LiFePO_4$ 11

3 SINTESI DI 500 GRAMMI DI $LiFePO_4$ 11

3.1 PRIMA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 1.0) 11
3.2 SECONDA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 2.0) 13
3.3 TERZA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 3.0) 15
3.4 QUARTA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 4.0) 16
3.5 QUINTA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 5.0) 18
3.6 SESTA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 6.0) 20
3.7 SETTIMA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 7.0) 21
3.8 OTTAVA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 8.0) 23
3.9 NONA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 9.0) 25
3.10 DECIMA PROVA DA 50 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 10.0) 27
3.11 PROVA DA 500 GRAMMI DI $LiFePO_4$ (MATERIALE PP 11.0) 29

4 SVILUPPO DI UN PROCESSO DI PRECIPITAZIONE IN CONTINUO 34

4.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI PRECIPITAZIONE DEL $FePO_4$ IN CONTINUO 34
4.2 SINTESI DEL $FePO_4$ CON IL PROCESSO DI PRECIPITAZIONE IN CONTINUO. 34
4.3 SINTESI DEL $LiFePO_4$ PARTENDO DA $FePO_4$ PREPARATO CON IL PROCESSO DI PRECIPITAZIONE IN CONTINUO. 34
4.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL $LiFePO_4$ PREPARATO CON IL PROCESSO DI PRECIPITAZIONE IN CONTINUO. 35

5 CONCLUSIONI 37

6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 37

Sommario

Il $LiFePO_4$ è un materiale attraente per la realizzazione di elettrodi catodici a causa dell'elevato rapporto tra la densità di energia ed il costo del materiale [1-13]. Per applicazioni in campo stazionario, il $LiFePO_4$ è particolarmente adatto in quanto i suoi costituenti sono abbondanti sulla crosta terrestre, poco costosi e non presentano tossicità. Negli anni passati è stata perfezionata una sintesi di questo materiale a partire da un suo precursore, il ferro fosfato ($FePO_4$) a sua volta ottenuto tramite una reazione di precipitazione. Le proprietà fisiche del precursore (come la dimensione delle particelle, la morfologia, distribuzione delle dimensioni e densità) hanno un forte effetto sulle prestazioni elettrochimica del materiale. Pertanto le sue condizioni di sintesi sono state ottimizzate al fine di massimizzare le prestazioni del materiale finale. Le condizioni sperimentali hanno finora permesso di produrre solo pochi grammi di materiale elettrodico. Il processo di scale-up del $LiFePO_4$, la cui sintesi è stata sviluppata negli anni precedenti in scala di laboratorio, ha lo scopo di colmare il divario tra le attività di ricerca e quelle di sviluppo preindustriale. Tramite questa attività di studio di processo e di sviluppo scalabile, si cerca quindi di consentire il passaggio dei nuovi materiali e delle tecnologie sviluppate per la loro preparazione verso il mercato, fornendo supporto ai produttori che in genere non vogliono assumere i rischi finanziari connessi con il processo di scale-up e lo sviluppo di materiali prima che lo stesso sia stato convalidato. In genere, i materiali studiati nella fase di ricerca vengono prodotti in quantità del grammo. Questi processi iniziali essere scalati per produrre materiali fino a centinaia di grammi. Al contrario il processo di scala che porta a quantità produttive dell'ordine del chilogrammo o maggiore richiede modifiche di processo sostanziali, e finché questo passo non è verificato, l'economia, la consistenza e la qualità dei prodotti ottenuti rimangono ancora da provarsi. In questo anno si è tentato di effettuare il primo passo, cioè di dimostrare la scalabilità del processo di produzione del materiale senza cambiare la tecnologia di produzione rispetto alle preparazioni da pochi grammi. In questa ottica sono stati preparati batch di materiale dell'ordine dei 50 grammi e la procedura è stata ripetuta 10 volte in modo da preparare una quantità di materiale pari a mezzo chilogrammo. I singoli batch del materiale disponibile sono stati completamente caratterizzati da un punto di vista elettrochimico per assicurare la costanza delle caratteristiche del materiale preparato. Infine i singoli batch sono sati riuniti insieme ed il materiale è stato ulteriormente caratterizzato per valutare le proprietà finale del lotto da 500 grammi. Le proprietà elettrochimiche di questo lotto sono state analizzate in modo da valutare le prestazioni del materiale finale. L'analisi ha permesso di verificare che la purezza del materiale, valutata con metodi elettrochimica, è del 73.5%. Nonostante le prestazioni raggiunte dal materiale non siano elevatissime si è potuto osservare che il metodo di sintesi si è rivelato riproducibile dando un prodotto che, a basso regime di scarica, presentava piccole variazioni di capacità. Al termine del rapporto è stato descritto un metodo alternativo di precipitazione in continuo del materiale. Il $FePO_4$ prodotto è stato poi trasformato in $LiFePO_4$ e le proprietà elettrochimiche di quest'ultimo sono state valutate per confermare la validità del metodo.

1 Introduzione

Le sfide tecniche connesse con la commercializzazione di batterie per uso stazionario comprendono il costo, le prestazioni, la tolleranza agli abusi, e la durata della vita. La selezione di un materiale catodico attivo ottimale è un fattore critico nel determinare sia le prestazioni che il costo della batteria. Per questo motivo, molti gruppi di ricerca stanno sviluppando materiali catodici avanzati per ridurre il costo, volume e peso del materiale catodico. I materiali catodici sviluppati all'interno dell'AdP, litio ferro fosfato e ossidi di metallici ricchi di manganese (LNMO), sono una classe materiale promettente con alta densità di energia oltre (500 Wh/g) ed potenzialmente idonei per abbassare il costo delle batterie per l'accumulo stazionario. Nella fase di ricerca, i materiali sono stati sintetizzati e testati, in quantità del grammo. Tuttavia, la consistenza e le prestazioni di questi materiali, se prodotti in grandi lotti, resta incerta fino a quando non è stato completamente sviluppato il processo di sintesi. L'industria è in genere riluttante ad assumersi il rischio finanziario di un processo scale-up. Quindi, lo sviluppo dei processi di scale-up di materiali avanzati per batteria al litio è il legame fondamentale che collega la ricerca sul materiale e la sua commercializzazione. Per colmare il gap esistente tra la ricerca e la commercializzazione di materiali catodici per le batterie stazionarie, abbiamo iniziato questa serie di esperienze che sono destinate a portarci a sintetizzare fino a qualche chilogrammo di materiale per singolo processo produttivo. Si tratta di indagare la sintesi e lo scale-up tramite diverse tecniche di reazione tra cui tecniche di precipitazione, di separazione e di trattamento termico.
In questo rapporto si descrive il processo di sviluppo e scale up del litio ferro fosfato ($LiFePO_4$), uno dei materiali catodici promettenti sviluppato su scala di laboratorio presso i laboratori dell'ENEA della Casaccia per la realizzazione di batterie di grandi dimensioni per applicazioni in campo stazionario. Quello che si vuole dimostrare è che il processo sviluppato è riproducibile e capace di produrre un materiale di alta qualità tale da essere usato per ulteriori ricerche e valutazioni, compresi gli studi sul meccanismo di formazione, il ruolo dei diversi elementi della sintesi e il processo di sinterizzazione in presenza di limitate quantità di ossigeno atmosferico. Il precursore del $LiFePO_4$ è stato sintetizzato usando una tecnica di precipitazione, che ha prodotto particelle sferiche di fosfato ferrico ($FePO_4$), tramite l'ossidazione di Fe^{2+} a Fe^{3+}ad opera del perossido di idrogeno. Il materiale è stato lavato, deidratato ed utilizzato per la sintesi del $LiFePO_4$ utilizzando l'acetato di litio (CH_3COOLi) come agente litiante e riducente.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Descrizione generale del metodo di sintesi

Per produrre quantità dell'ordine di mezzo chilogrammo di $LiFePO_4$ sono state effettuate dieci sintesi ognuna da circa 50 grammi. In primo luogo abbiamo sintetizzato il precursore a base di fosfato di ferro ($FePO_4$) utilizzando il metodo della precipitazione. Questo metodo prevede il miscelamento di un sale di ferri (II), in particolare il solfato, con un sale di fosforo, in particolare il sale di ammonio. La soluzione è stabile fin quando non si aggiunge come agente precipitante l'acqua ossigenata. Quest'ultima trasforma il ferro (II) in ferrio (III) che ha un prodotto di solubilità molto basso (pari 9.91×10^{-16}). Appena il ferro (II) inizia a formarsi si assiste alla precipitazione del fosfato di ferro.
Il solfato di ferro eptaidrato ($FeSO_4 \ 7H_2O$, Sigma-Aldrich Prod. No. 1215422) e il fosfato di ammonio ($(NH_4)H_2PO_4$, Sigma-Aldrich Prod. No. 216003) sono stati utilizzati come materie prime per preparare due soluzioni acquose, l'una del metallo di transizione e l'altra del fosfato con un concentrazione di 0.8 M. Si mescolano le due soluzioni e si elimina l'eventuale precipitato. A quel punto, sotto intensa agitazione, si addiziona velocemente una soluzione di perossido di idrogeno ottenuta diluendo una soluzione al 30% in peso di perossido di idrogeno (H_2O_2, Sigma-Aldrich Prod. No. 216763) con una quantità uguale di acqua.

Questo determina l'ossidazione del Fe^{2+} a Fe^{3+} (equazione 1) e la contemporanea precipitazione del $FePO_4$ (equazione 2) che precipita come solido bianco (figura 1 a sinistra).

$$2\ Fe^{2+} + H_2O_2 \quad 2\ Fe^{3+} + 2OH^- \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + (NH_4)H_2PO_4 \quad FePO_4{\cdot}2\ H_2O \quad + (NH_4)^+ + 2H^+ \quad (2)$$

Figura 1. A sinistra: immagine del fosfato di ferro (III) preparato per ossidazione del solfato di ferro in presenza di fosfato di ammonio. A destra: la centrifuga Rotanta 460 utilizzata per centrifugare la soluzione ed effettuare i lavaggi.

Il precursore ottenuto è stato centrifugato tramite una centrifuga Rotanta 460 (figura 1 a destra) equipaggiata con un sistema di contenimento capace di trattare fino a 1200 ml di soluzione, lavato e asciugato all'aria (figura 2 a sinistra). Il precursore è stato quindi trattato in stufa (Nabertherm LT 5/12, figura 2 a destra) a 300 °C fino a peso costante. In questo modo il precursore perde due molecole di acqua di idratazione trasformandosi in ferro fosfato anidro (equazione 3). Dopo il trattamento termico il precursore appare come in figura 3 a sinistra. Le particelle del precursore essiccate sono state mescolate accuratamente tramite mulino a palle (figura 3 a destra) con il CH_3COOLi anidro. La figura 4 a sinistra mostra l'analisi termica dell'acetato di litio biidrato ($CH_3COOLi\ 2H_2O$, Sigma-Aldrich Prod. No. L6883). Si nota che a 200 °C il materiale ha perso tutta la sua acqua di idratazione trasformandosi in litio acetato anidro (equazione 4).

$$FePO_4{\cdot}2\ H_2O \quad FePO_4 + 2H_2O \quad (3)$$

$$CH_3COOLi\ 2H_2O \quad CH_3COOLi + 2H_2O \quad (4)$$

Dopo il miscelamento le polveri sono poste all'interno di un cristallizzatore di vetro e compresse a mano come mostrato in figura 5 a sinistra. La miscela dei precursori è stata quindi calcinata prima a 300 °C e successivamente a 550 °C sempre nello stesso forno mostrato in figura 2 in modo che avvenga la reazione descritta nell'equazione (5).

$$FePO_4 + LiCOOCH_3 \quad LiFePO_4 + 2CO + 3/2H_2 \quad (5)$$

Dopo il trattamento termico il prodotto di reazione appare come polvere grigia come mostrato in figura 5 a destra.

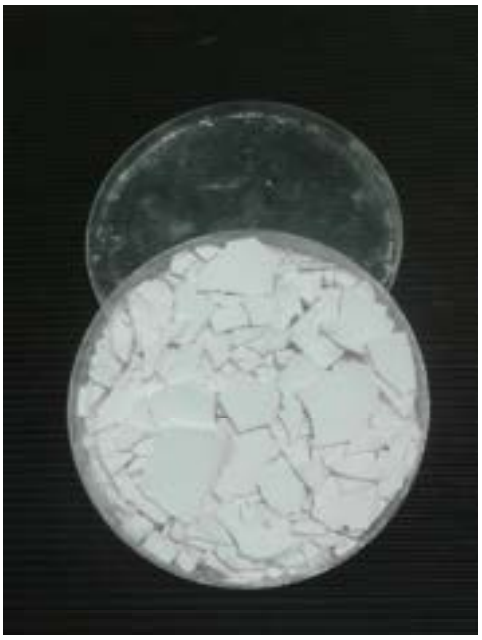

Figura 2. A sinistra: immagine del fosfato di ferro (III) dopo essiccamento all'aria. A destra: il forno Nabertherm utilizzato per disidratare il fosfato di ferro.

Figura 3. A sinistra: immagine del fosfato di ferro anidro ottenuto dopo trattamento a 300°C . A destra: mulino a palle utilizzato per mescolare il litio acetato ed il ferro fosfato anidri.

2.2 Calcolo delle quantità di reattivo necessarie alla sintesi di 500 grammi di $LiFePO_4$

Iniziamo calcolando le quantità dei reattivi necessari per la sintesi: le moli di litio ferro fosfato ($LiFePO_4$, PM = 157.8) sono pari a :

moli di litio ferro fosfato = grammi di $LiFePO_4$/PM = 500/157.8 = 3.17 moli

Considerando una resa di formazione ($\eta 1$) per la reazione:

$$FePO_4 + LiCOOCH_3 \quad LiFePO_4 + 2CO + 3/2H_2 \qquad (5)$$

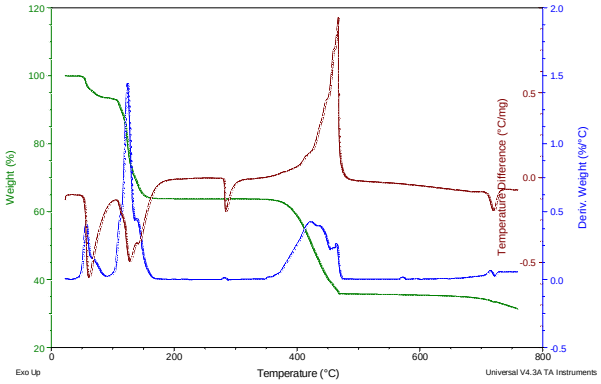

Figura 4. Termogravimetria (in verde), analisi termica differenziale (in marrone) e derivata della perdita di peso (in blu) dell'acetato di litio biidrato. A destra. Sovrapposizione della termogravimetria e analisi termica differenziale dell'acetato di litio biidrato (linee tratteggiate) con la miscela formata da dell'acetato di litio e ferro fosfato (linee continue) utilizzata per la sintesi del $LiFePO_4$.

Figura 5. A sinistra: immagine della miscela tra fosfato di ferro e acetato di litio prima della reazione di sintesi. A destra: immagine del $LiFePO_4$ ottenuto dopo sinterizzazione dei precursori a 550°C.

pari al 98% avremo che le moli di FePO da utilizzare saranno pari a :

moli di $FePO_4$ = moli di $LiFePO_4/\eta 1$ = 3.17/0.98 = 3.23 moli

Il litio acetato biidrato ($LiCOOCH_3 \cdot 2H_2O$, MW = 102) sarà utilizzato con un leggero eccesso ($\varepsilon 1$ = 1.15, rapporto Fe:Li = 1:1.15). Pertanto le moli di litio acetato biidrato da utilizzare saranno:

moli di litio acetato biidrato = moli di $FePO_4 * \varepsilon 1$ = 3.23*1.15 = 3.71 moli

Conseguentemente i grammi litio acetato biidrato saranno pari a:

grammi di litio acetato biidrato = moli di $LiCOOCH_3 \cdot 2H_2O$ * PM = 3.71*102 = 379 grammi
Considerando una resa di formazione ($\eta 2$) per la reazione:

$$Fe^{3+} + (NH_4)H_2PO_4 \quad FePO_4 \cdot 2\,H_2O \quad + (NH_4)^+ + 2H^+ \qquad (2)$$

pari al 77% avremo che le moli di fosfato di ammonio ($NH_4H_2PO_4$, MW = 115) da utilizzare saranno pari a :

moli di fosfato di ammonio = moli di $FePO_4/\eta 2$ = 3.23/0.77 = 4.15 moli

Conseguentemente i grammi di fosfato di ammonio saranno pari a:

grammi di fosfato di ammonio = moli di $NH_4H_2PO_4$ * PM = 4.15*115 = 478 grammi

identicamente le moli di solfato ferroso eptaidrato ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, MW = 278) saranno pari a:

moli di solfato ferroso eptaidrato = moli di $FePO_4/\eta 2$ = 3.23/0.77 = 4.15 moli

mentre i grammi di solfato ferroso eptaidrato saranno pari a:

grammi di solfato ferroso eptaidrato = moli di $FeSO_4 \cdot 7H_2O$*PM = 4.15*278 = 1153 grammi

L'acqua ossigenata (MW = 34, al 30% in peso, d= 1.110 g/ml) sarà utilizzata per ossidare il ferro. Considerando la reazione:

$$2\,Fe^{2+} + H_2O_2 \quad 2\,Fe^{3+} + 2OH^- \qquad (1)$$

segue per ogni mole di acqua ossigenata vengono ossidate due moli di ferro. Per essere sicuri che la reazione avvenga completamente e rapidamente utilizzeremo eccesso di acqua ossigenata pari a 1.45 equivalenti rispetto al ferro (che corrispondono ad un rapporto H_2O_2/Fe pari a $\varepsilon 2$ = 0.725). Pertanto le moli di acqua ossigenata da utilizzare saranno:

moli di acqua ossigenata = moli di $FeSO_4 \cdot 7H_2O * \varepsilon 2$ = 4.15*0.725 = 3.0 moli

i grammi di acqua ossigenata saranno:

grammi di acqua ossigenata = moli di H_2O_2 * PM = 3.0*34 = 102 grammi

Considerando di usare dell'acqua ossigenata al 30% in peso avremo che il peso di soluzione da utilizzare sarà:

Peso soluzione di acqua ossigenata al 30% = grammi di H_2O_2 /%peso = 102/0.3 = 340 grammi

Il volume di acqua ossigenata che occorre è pertanto:

volume di acqua ossigenata al 30% = grammi di H_2O_2 al 30% /d = 340/1.11 = 306 millilitri

Le quantità di reattivi necessarie per preparare circa 500 grammi di $LiFePO_4$ (MW = 157.8) ed il relativo costo delle materie prime sono riassunti in tabella 1.

Tabella 1. Quantità di reagenti necessarie per sintetizzare 500 grammi di $LiFePO_4$.

Reagente	Quantità necessaria	Quantità minima da ordinare	Sigla Aldrich	Costo /euro
Acqua ossigenata al 30%	306 ml	500 ml	216763-500ML-D	55.70
Solfato ferroso eptaidrato	1153 g	1.0 kg 0.100 kg	215422-1KG-D 215422-250G-D	56.70 21.25
Fosfato di ammonio	478 g	0.5 kg	216003-500G-D	77.70
Litio Acetato biidrato	379 g	2x0.25 kg	L6883-250G-D	2X 56.00 = 126.00

2.3 Preparazione del precursore

Il precursore per la sintesi del $LiFePO_4$ è stato preparato utilizzando la procedura qui riportata. Sono stati sciolti 111.2 grammi di solfato ferroso eptaidrato [$FeSO_4$*$7H_2O$, MW = 278, 0.4 m] in 500 ml di acqua demi. Alla soluzione si aggiungono 46 grammi di fosfato biacido di ammonio [$(NH_4)H_2PO_4$], MW = 115, 0.4 m sciolti in 500 ml di acqua demi. Quindi si addizionano 20 ml di acqua ossigenata al 50% d= 1.197 g/ml (pari a 24 grammi di soluzione, 12 grammi di H_2O_2, MW = 34, 0.35 mn) in una unica porzione in modo da ossidare il ferro (II) a ferro (III) e favorire la precipitazione del fosfato di ferro (III).

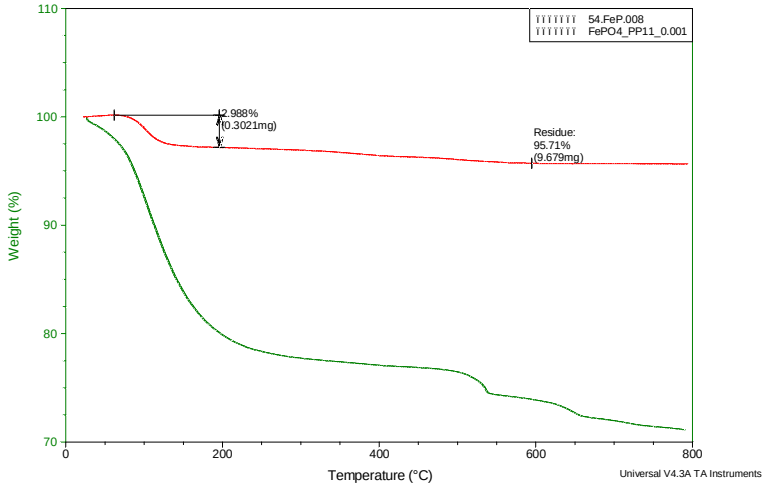

Figura 6. Perdita in peso del materiale prima (curva nera) e dopo (curva rossa) il trattamento termico a 300°C.

Quindi dopo un'ora sotto agitazione si pone la soluzione nei contenitori da centrifuga e si centrifuga. Si centrifuga si elimina la soluzione e si lava per 4 volte con acqua demi centrifugando ogni volta. Tale reazione è stata ripetuta identicamente per 10 volte. Il ferro fosfato è asciugato all'aria in modo da eliminare gran parte dell'acqua di precipitazione. Il materiale è trattato in aria a 300 °C per alcune ore, fino a peso costante in modo da eliminare le due molecole di acqua di idratazione. La figura 6 mostra la termogravimetria del materiale prima (curva nera) e dopo (curva rossa) il trattamento termico a 300°C. Si può notare come la perdita di acqua nel materiale seccato all'aria (curva nera) avvenga tra i 100 e i 300 °C. La perdita in peso a 300 °C è del 78% cui corrisponde una quantità di acqua pari a 2.3 molecole di acqua per mole di fosfato. Nel campione disidratato a 300 °C la perdita di peso è sensibilmente diminuita. Nello stesso intervallo di temperatura vi è una perdita di peso inferiore al 3% (cui corrisponde una quantità di acqua pari a 0.2 molecole di acqua per mole di fosfato).

2.4 Preparazione del $LiFePO_4$.

Il precursore ottenuto in precedenza è trasformato in litio ferro fosfato tramite una reazione allo stato solido in presenza di acetato di litio, condotta in due step. Il primo a 300°C ed il secondo a 560°C come descritto dalla reazione 5:

$$FePO_4 + CH_3CO_2Li \quad LiFePO_4 + 2\,CO + 3/2\,H_2 \qquad (5)$$

Il precursore è mescolato con il litio acetato anidro in modo da ottenere un rapporto stechiometrico Li/Fe pari a 1.15. Dopo intensa omogeneizzazione in mortaio la miscela è posta in un crogiuolo di allumina. Il contenitore è posto in forno preriscaldato a 300°C e lasciato in queste condizioni per 20 minuti. Quindi si porta la temperatura del forno a 560°C e si tratta la miscela per altri 20 minuti. I crogiuolo è tolto dal forno e fatto raffreddare a temperatura ambiente.

2.5 Determinazione delle proprietà elettrochimiche del $LiFePO_4$.

Le proprietà elettrochimiche dei materiali ottenuti sono state valutate tramite celle a bottone (CR2032). Per preparare l'elettrodo positivo, il materiale attivo in proporzione del 75% peso, il carbone super-P in quantità pari al 17% in peso ed il teflon in percentuale dell' 8 % in peso sono stati mescolati in mortaio. Il materiale plastico è stato quindi calandrato fino a raggiungere uno spessore di 80-100 micron. Fogli di carta di lana di vetro sono stati usati come membrana separatore, e l'elettrolita è stato di 1,0 M $LiPF_6$ disciolti in carbonato di etilene e carbonato di etile in un rapporto di 1:1. Sono state preparate due celle. Una delle celle è stata testata a rate costante pari a 1C rate per 9 cicli seguite da un ciclo a C/10 rate. L'altra cella è stata testata a rate variabili pari a C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

3 Sintesi di 500 grammi di $LiFePO_4$

3.1 Prima prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 1.0)

Si prelevano 47.28 (PM 150.8 n = 0.3135) grammi di $FePO_4$ e si mescolano con 23.79 grammi di di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.36) R = 1.15. Si mescola in mulino per 20 minuti. Si caricano 72.64 grammi di materiale (circa il 99.56% del totale) e si tratta per 20 minuti a 300°C e successivamente a 560°C per altri 20 minuti. Si ottengono circa 49.00 g di materiale finale (PM 157.8 n = 0.3135). Il materiale è rappresentato in figura 7.
Si prepara un elettrodo mescolando 269.5 mg di materiale contenente circa 7.0 mg di carbone con 52 mg di carbone per un totale di 321.5 e 28 mg di Tefon. Peso finale 350 mg % m.a. = 75%.

Figura 7. materiale PP 1.0 ottenuto dopo trattamento termico a 550°C dei precursori.

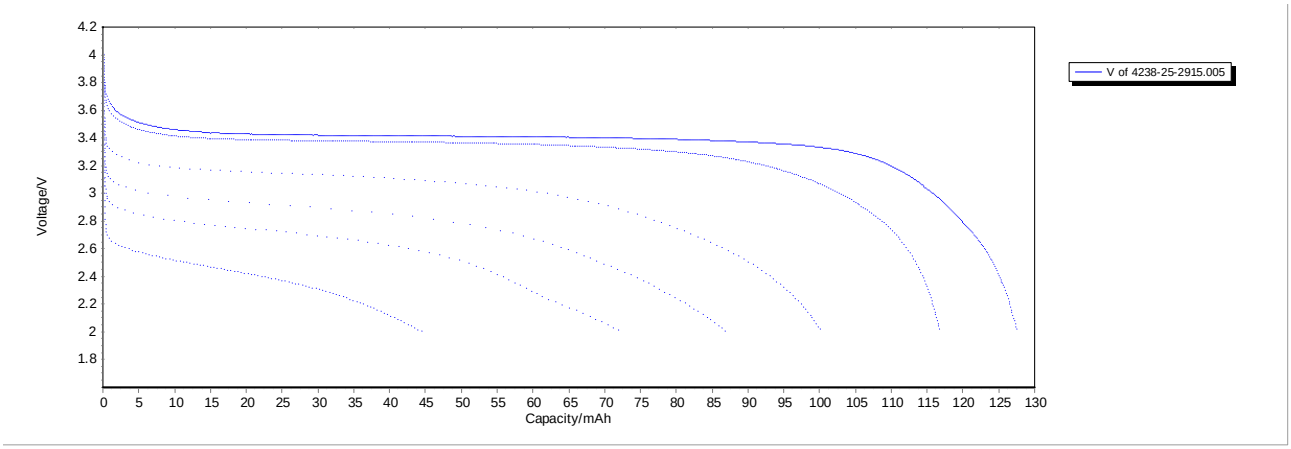

Figura 8. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 1.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

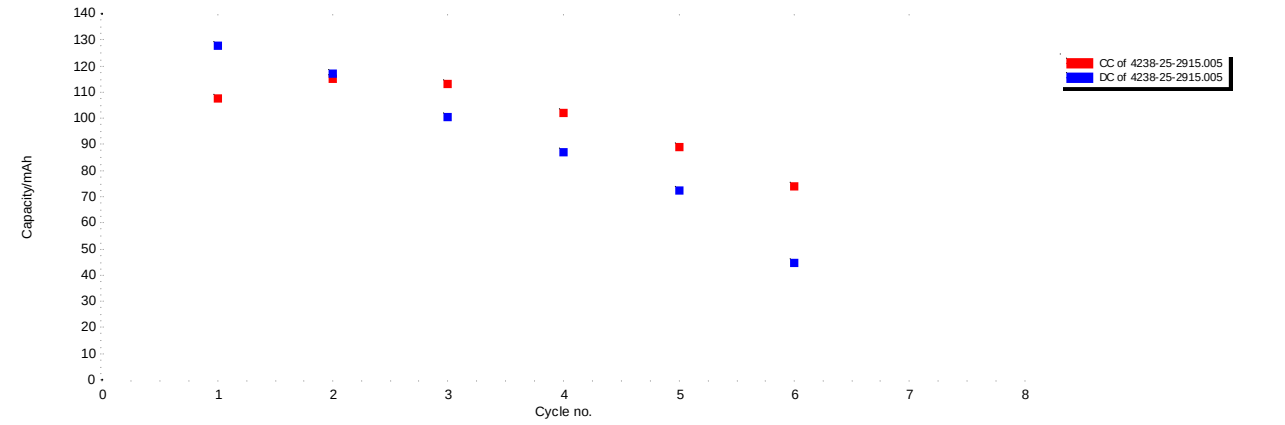

Figura 9. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 1.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

si preparano due celle.

A = 15.6 g = 11.7 g di m.a. 2.0 mAh fatta ciclare file 4238.25.2915.005 (Vario Rate)
B = 15.6 g = 11.7 g di m.a. 2.0 mAh fatta ciclare file 4238.25.2998.006 (C rate - C/10 Rate)

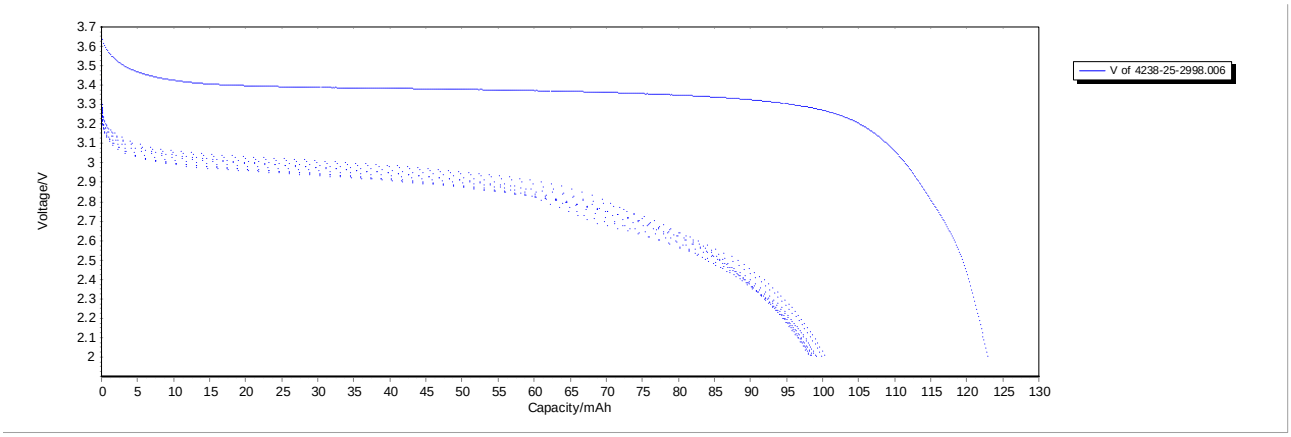

Figura 10. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 1.0.

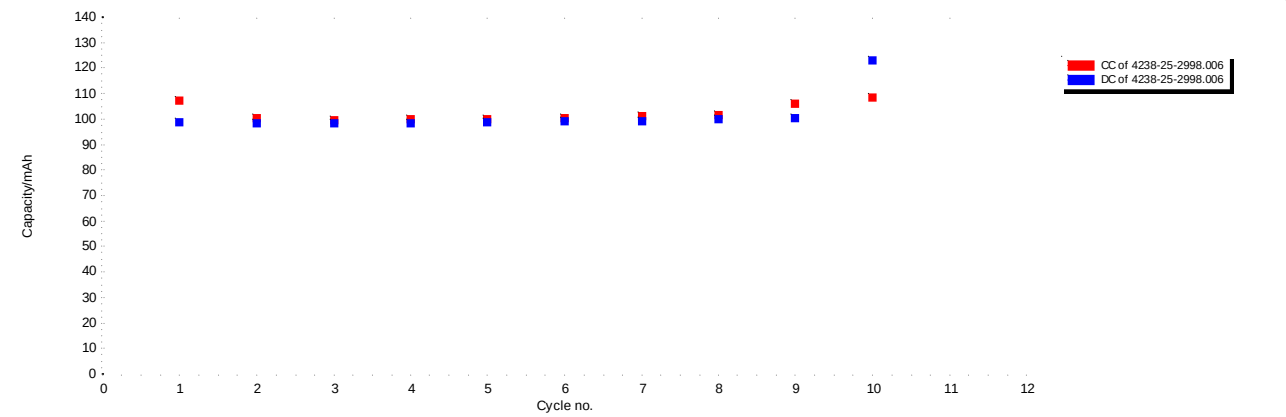

Figura 11. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 1.0.

3.2 Seconda prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 2.0)

Si prelevano 50 grammi di $FePO_4$ (PM 150.8 n = 0.3315) e si mescolano con 23.05 grammi di di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.349) R = 1.05 e a 1.48 di carbone. Si mescola in mulino per 30 minuti. Si caricano 74.3 grammi di materiale (circa il 99.69% del totale) e si trattano per 20 minuti a 300°C. Si porta poi la temperatura a 560°C e si trattaper altri 30 minuti. Si ottengono 52.8 grammi di materiale che dovrebbero contenere circa 52.16 g di materiale finale (PM 157.8 n = 0.3135) e 0.63 grammi di carbone (1.2%).
Si prepara un elettrodo mescolando 408 mg di materiale contenente circa 10.6 mg di carbone con 79.5 mg di carbone e 42 mg di Tefon. Peso finale 530 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 15.1 g = 11.25 g di m.a. 1.9 mAh fatta ciclare file 4238.34.6493.003 (Vario Rate)
B = 15.1 g = 11.25 g di m.a. 1.9 mAh fatta ciclare file 4238.34.6513.007 (C rate - C/10 Rate)

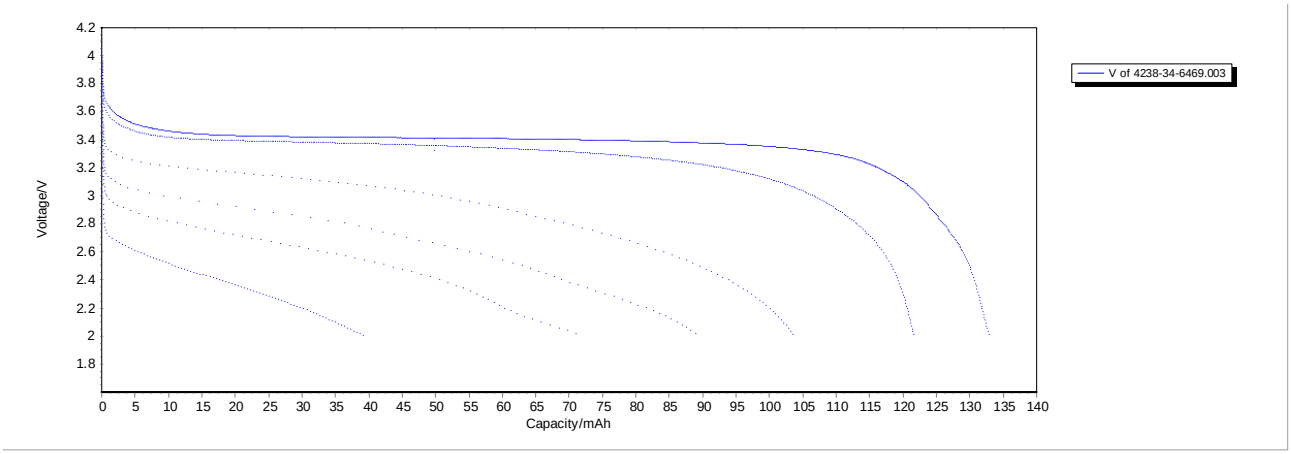

Figura 12. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 2.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

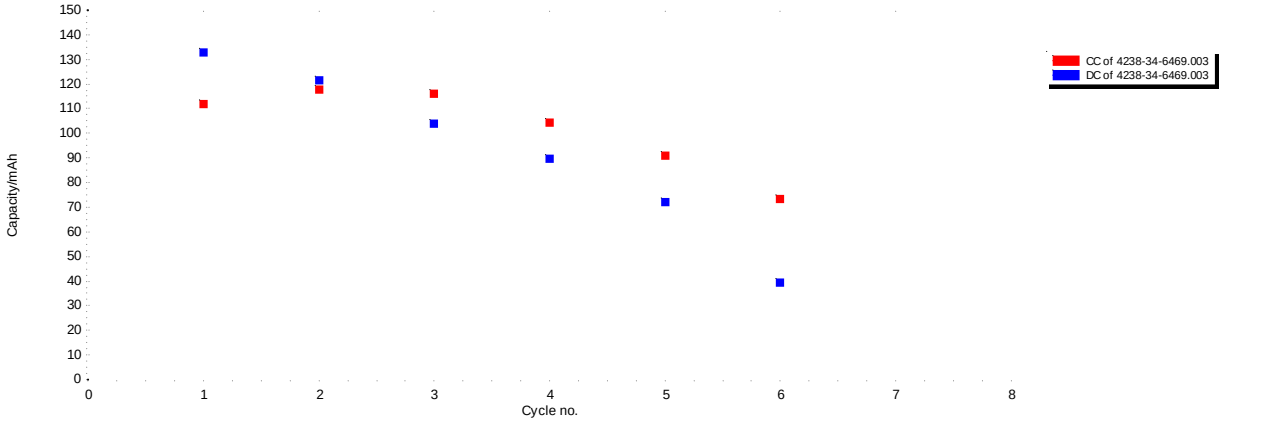

Figura 13. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 2.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

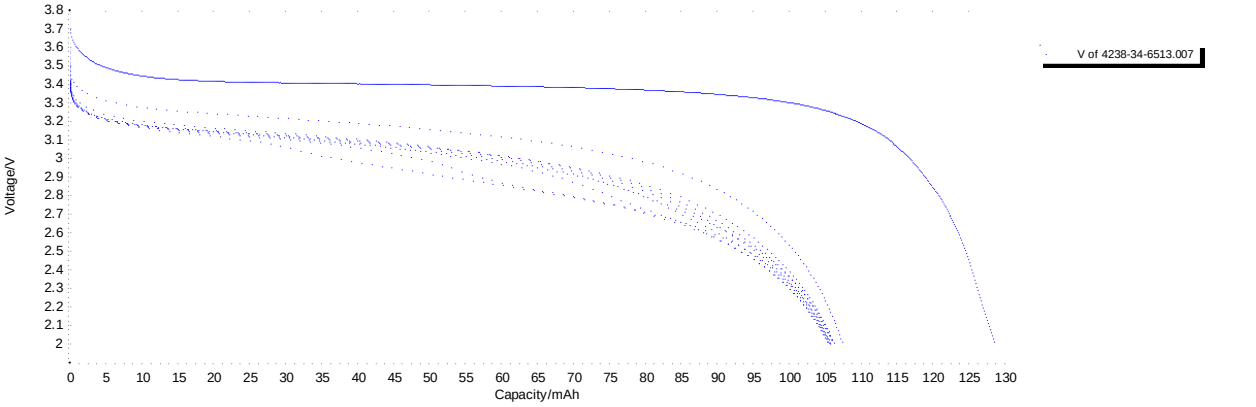

Figura 14. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 2.0.

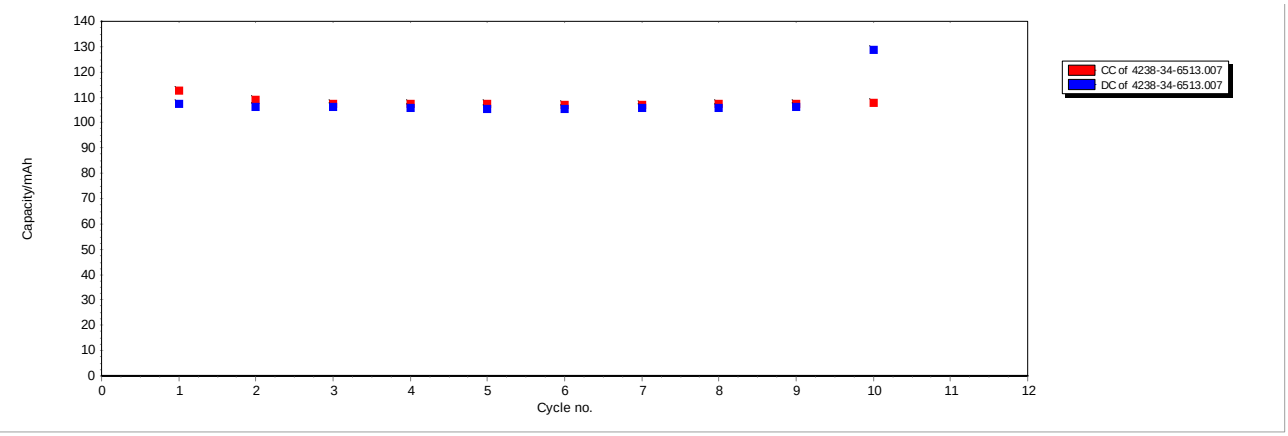

Figura 15. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 2.0.

3.3 Terza prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 3.0)

Si prelevano 50 g grammi di $FePO_4$ (PM 150.8 n = 0.3315) e si mescolano con 23.05 grammi di di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.349) R = 1.05 e a 1.48 di carbone. Si mescola in mulino per 30 minuti. Si caricano 74.0 grammi di materiale (circa il 99.28% del totale) e si trattano per 20 minuti a 300°C. Si porta poi la temperatura a 560°C e si tratta per altri 30 minuti. Si ottengono 52.5 grammi di materiale che dovrebbero contenere circa 51.94 g di materiale finale (PM 157.8 n = 0.3135) e 0.561 grammi di carbone (1.07%).
Si prepara un elettrodo mescolando 395 mg di materiale contenente circa 10.2 mg di carbone con 76.9 mg di carbone e 41 mg di Tefon. Peso finale 513 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 15.0 g = 11.25 g di m.a. 1.9 mAh fatta ciclare file 4238.44.1984.002 (Vario Rate)
B = 15.2 g = 11.4 g di m.a. 1.9 mAh fatta ciclare file 4238.44.2049.004 (C rate - C/10 Rate)

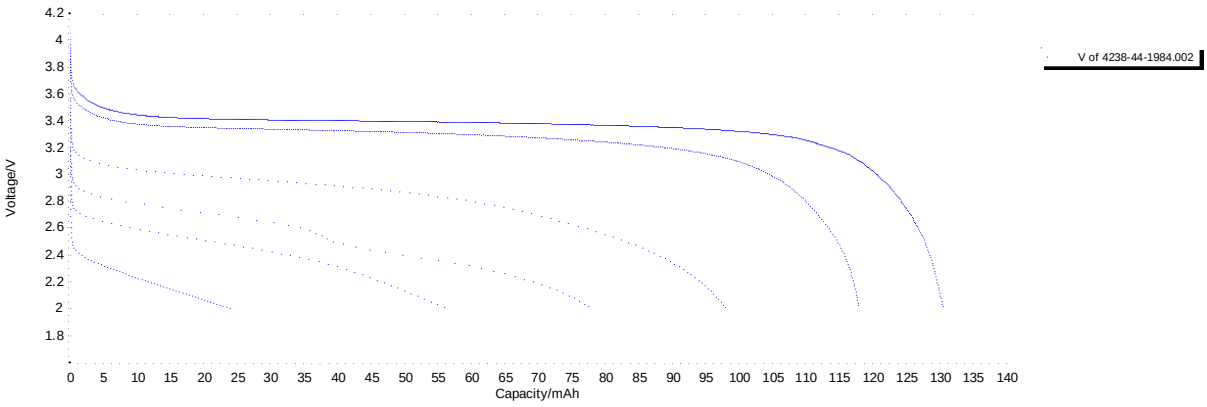

Figura 16. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 3.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

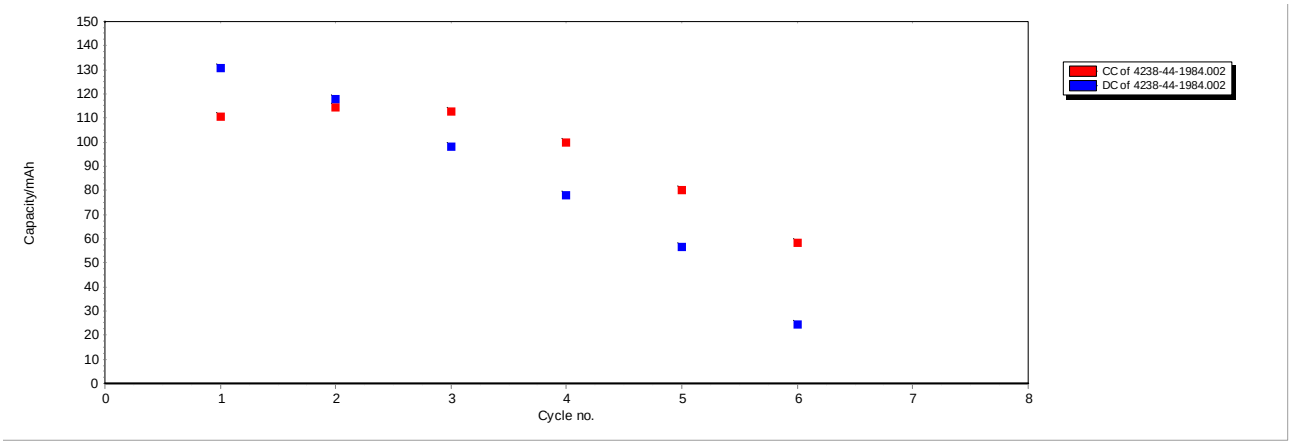

Figura 17. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 3.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

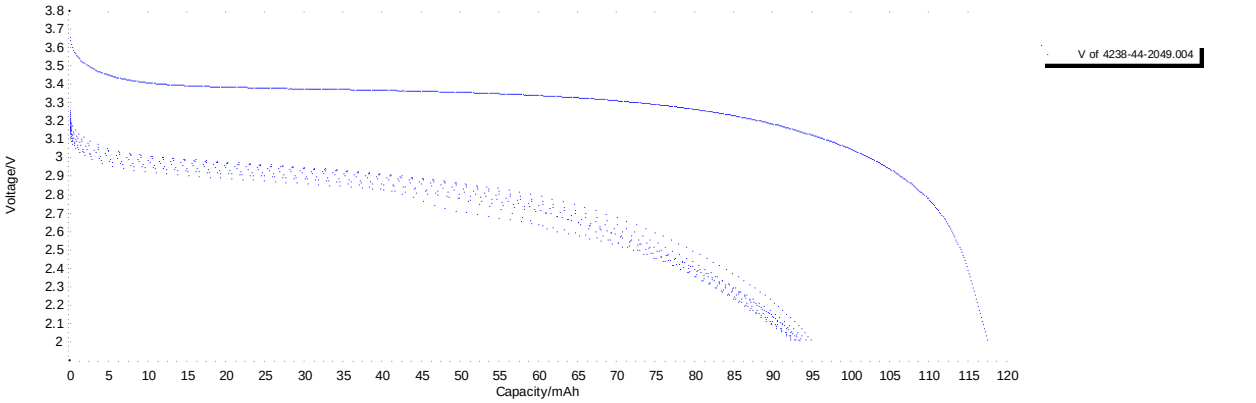

Figura 18. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 3.0.

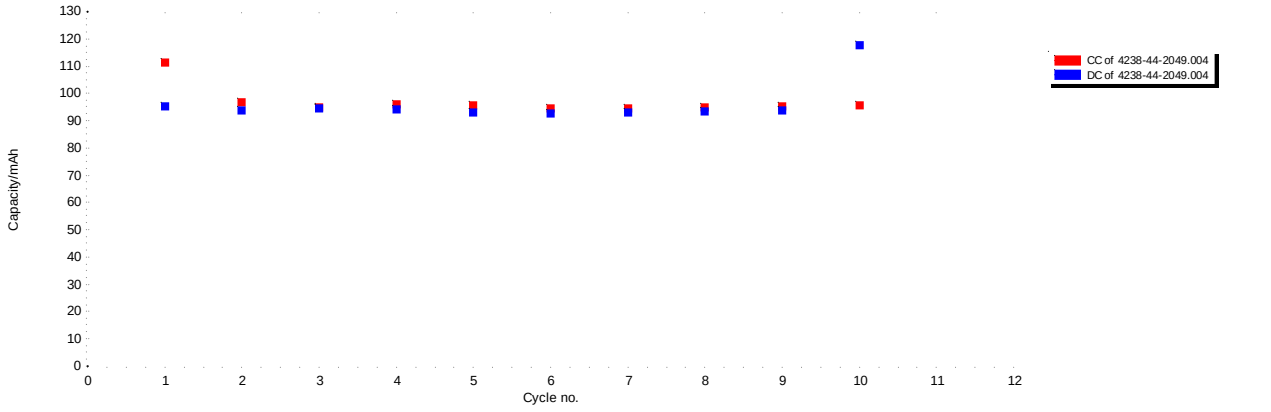

Figura 19. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 3.0.

3.4 Quarta prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 4.0)

Si prelevano 50 g grammi di $FePO_4$ (PM 150.8 n = 0.3315) e si mescolano con 23.05 grammi di di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.349) R = 1.05 e a 1.48 di carbone. Si mescola in mulino per 30 minuti. Si caricano 74.5 grammi di materiale (circa il 99.95% del totale) e si trattano per 20 minuti a 300°C. Si porta poi la

temperatura a 560°C e si tratta per altri 30 minuti. Si ottengono 52.95 grammi di materiale che dovrebbero contenere circa 52.28 g di materiale finale (PM 157.8 n = 0.3135) e 0.66 grammi di carbone (1.2%).
Si prepara un elettrodo mescolando 382.2 mg di materiale contenente circa 377.6 di m.a. 4.58 mg di carbone con 81 mg di carbone e 40.5 mg di Tefon. Peso finale 503.7 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 17.0 g = 12.75 g di m.a. 2.16 mAh fatta ciclare file 4238.74.8470.006 (Vario Rate)
B = 17.2 g = 12.9 g di m.a. 2.19 mAh fatta ciclare file 4238.74.8508.008 (C rate - C/10 Rate)

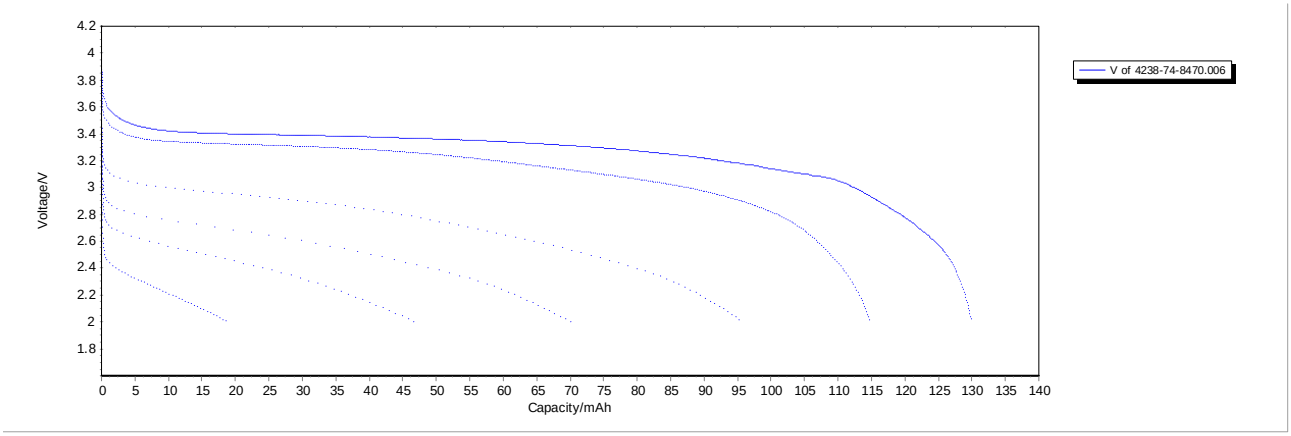

Figura 20. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 4.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

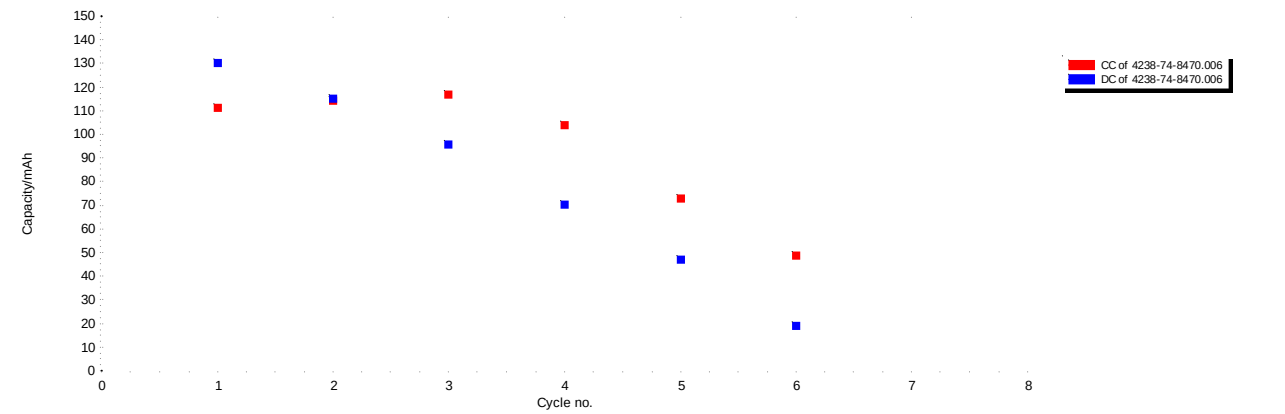

Figura 21. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 4.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

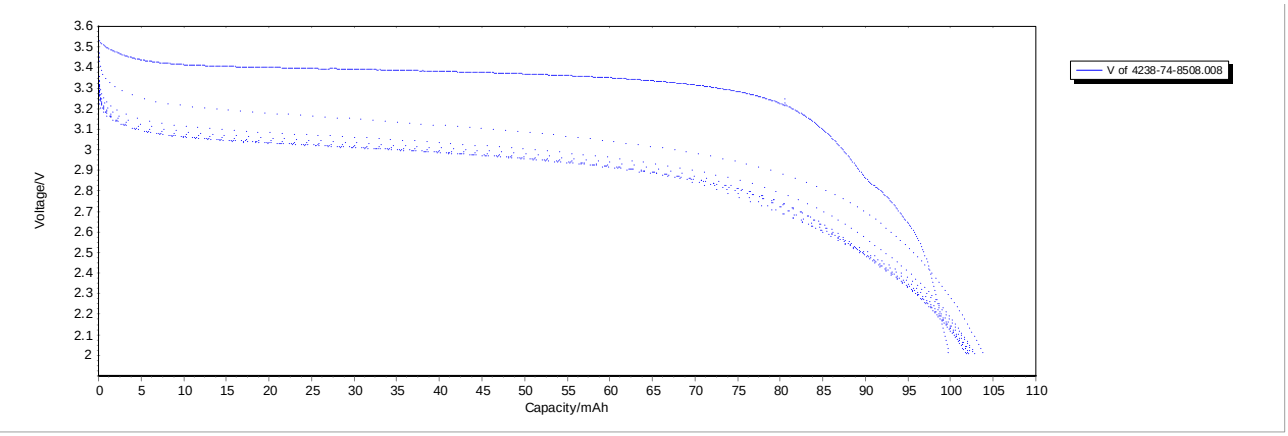

Figura 22. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 4.0.

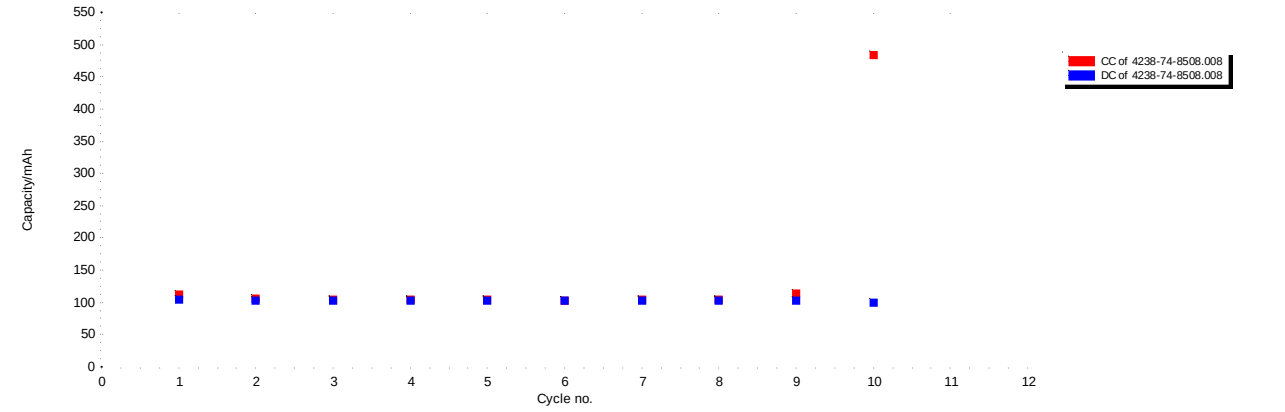

Figura 23. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 4.0.

3.5 Quinta prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 5.0)

Si prelevano 50 grammi di $FePO_4$ (PM 150.8 n = 0.3315)e si mescolano con 25.0 grammi di di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.378) R = 1.15 e a 2.0 di carbone. Si mescola in mulino per 30 minuti. Si caricano 76.54 grammi di materiale (circa il 99.4% del totale) e trattati 20 minuti a 300°C poi portati a 560°C e trattati per altri 30 minuti. Si ottengono 53.50 grammi di materiale che dovrebbero contenere circa 52.00 g di materiale finale (PM 157.8 n = 0.3135) e 1.5 grammi di carbone (2.8%).
Si prepara un elettrodo mescolando 347.2 mg di materiale contenente circa 337.5 di m.a. 9.7 mg di carbone con 67 mg di carbone e 36 mg di Tefon. Peso finale 450 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 20.1 g = 15.075 g di m.a. 2.56 mAh fatta ciclare file 4238.85.2688.007 (Vario Rate)
B = 19.6 g = 14.7 g di m.a. 2.5 mAh fatta ciclare file 4238.86-0687.004 (C rate - C/10 Rate)

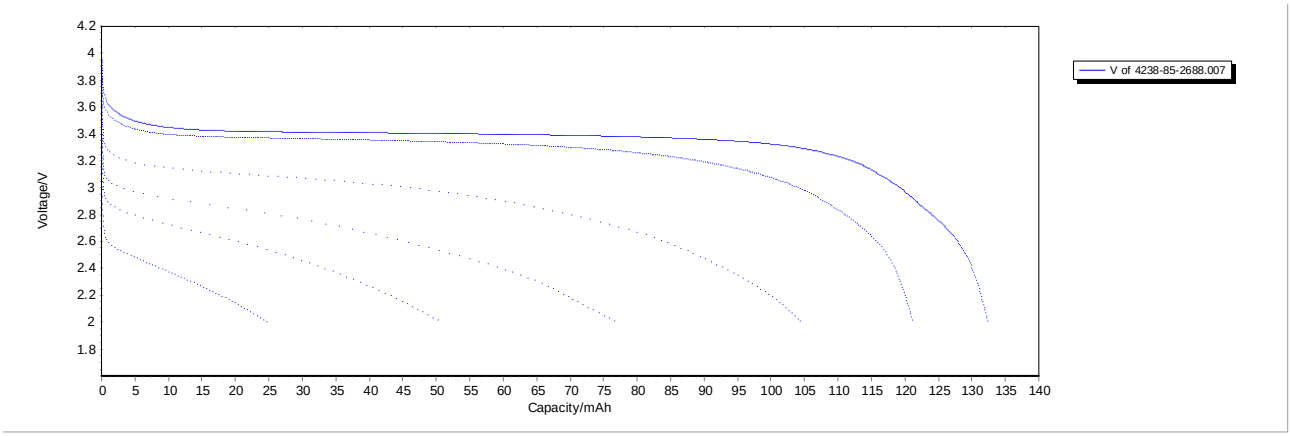

Figura 24. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 5.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

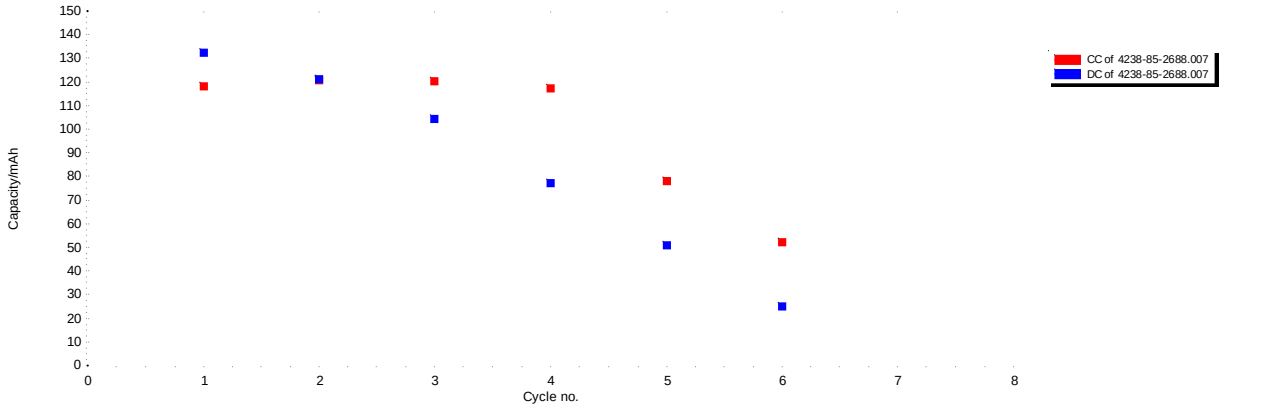

Figura 25. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 5.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

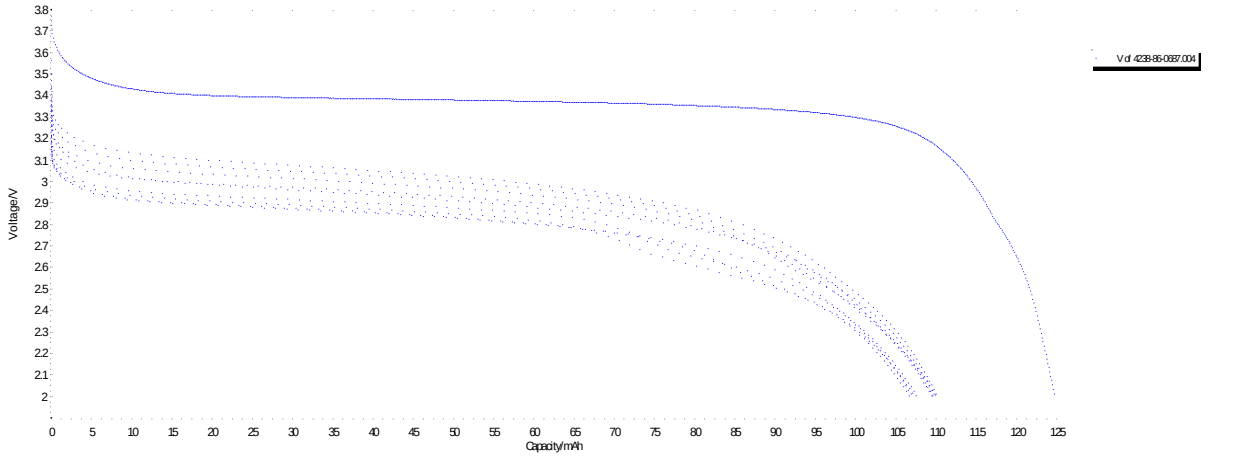

Figura 26. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 5.0.

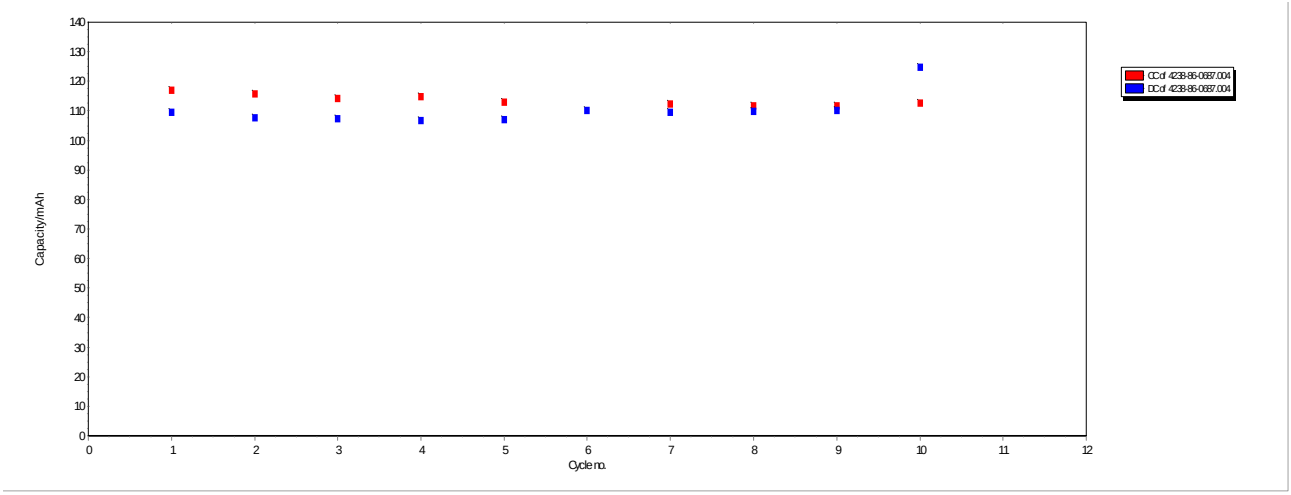

Figura 27. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 5.0.

3.6 Sesta prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 6.0)

Si prelevano 50 (PM 150.8 n = 0.3315) grammi del materiale seccato e si mescolano con 25.0 grammi di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.378) R = 1.15 e a 2.0 di carbone. Si mescola in mulino per 30 minuti. Si caricano 76.55 grammi di materiale (circa il 99.4% del totale) e si trattano 20 minuti a 300°C poi portati a 560°C e trattati per altri 30 minuti. Si ottengono 53.34 grammi di materiale che dovrebbero contenere circa 52.01 g di materiale finale (PM 157.8 n = 0.3135) e 1.325 grammi di carbone (2.48%).
Si prepara un elettrodo mescolando 336 mg di materiale contenente circa 327.6 di m.a. 8.3 mg di carbone con 66 mg di carbone e 35 mg di Tefon. Peso finale 437 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 15.5g = 11.625 g di m.a. 1.97 mAh fatta ciclare file 4238.86.3364.022 (Vario Rate)
B = 15.9 g = 11.925 g di m.a. 2.02 mAh fatta ciclare file 4238.86-3400.023 (C rate - C/10 Rate)

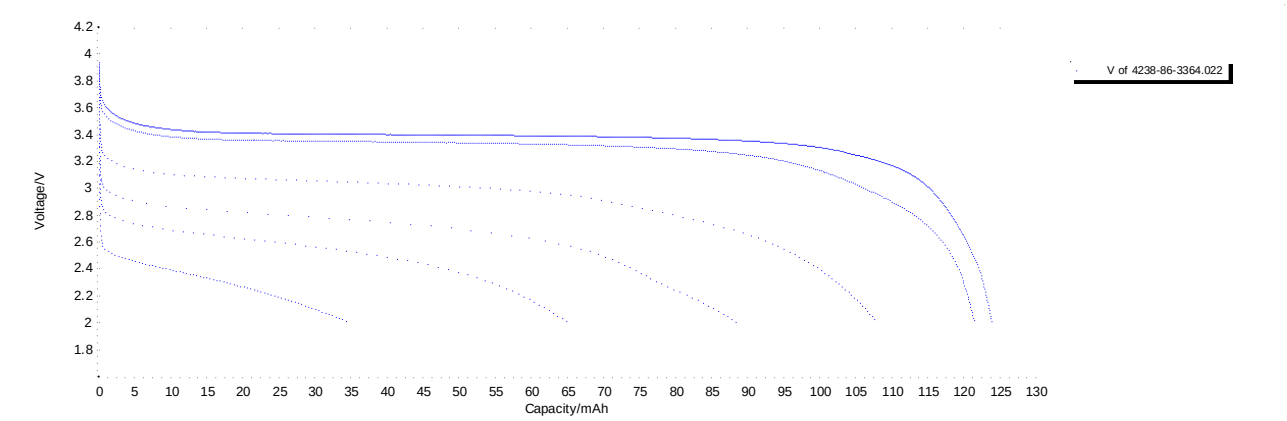

Figura 28. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 6.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

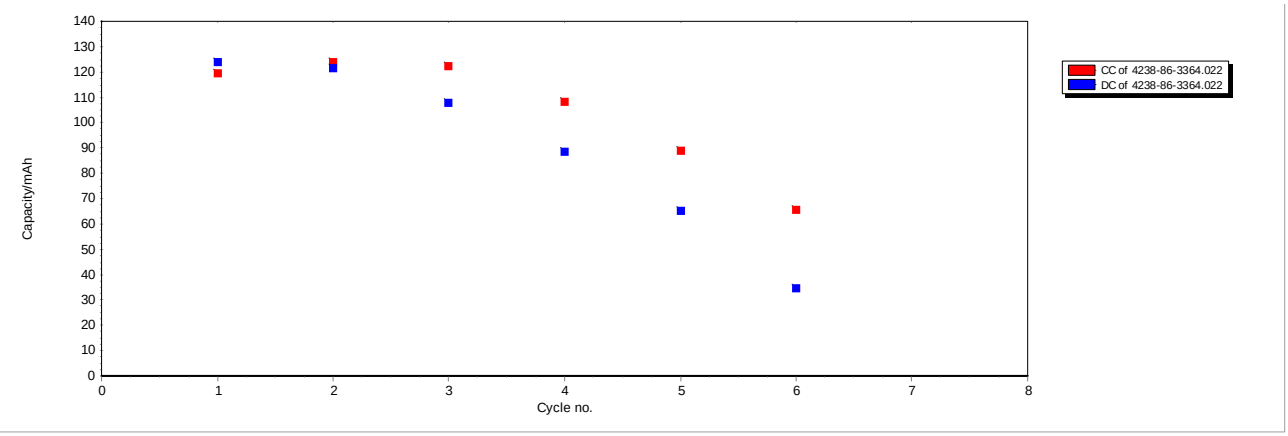

Figura 29. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 6.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

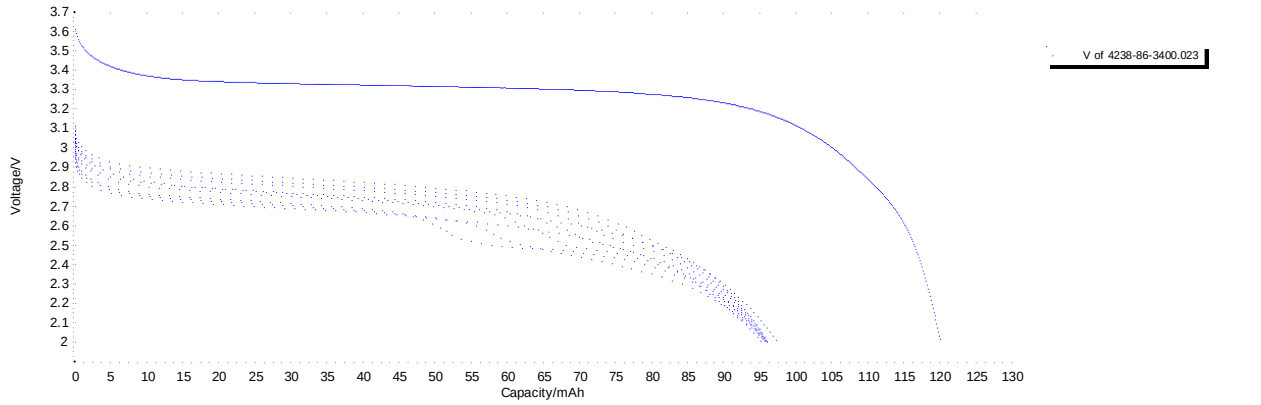

Figura 30. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 6.0.

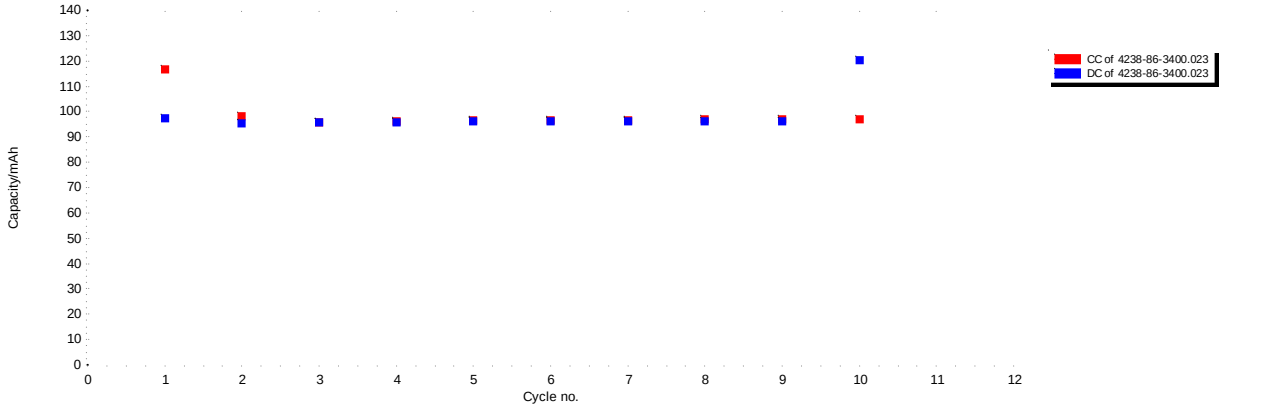

Figura 31. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 6.0.

3.7 Settima prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 7.0)

Si prelevano 50 (PM 150.8 n = 0.3315) grammi del materiale seccato e si mescolano con 25.0 grammi di di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.378) R = 1.15 e a 2.0 di carbone. Si mescola in mulino per 30 minuti. Si caricano 77.00 grammi di materiale (circa il 100% del totale) e trattati 40 minuti a 300°C poi portati a 560°C

e trattati per altri 30 minuti. Si ottengono 53.73 grammi di materiale che dovrebbero contenere circa 52.32 g di materiale finale e 1.41 grammi di carbone (2.6%).
Si prepara un elettrodo mescolando 380 mg di materiale contenente circa 370.4 di m.a. 10 mg di carbone con 74 mg di carbone e 39.5mg di Tefon. Peso finale 494 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 16.2 = 12.15 g di m.a. 2.0 mAh fatta ciclare file 4238.95.0630.24 (Vario Rate)
B = 15.9 = 11.925 g di m.a. 2.0 mAh fatta ciclare file 4238.96.0613.008 (C rate - C/10 Rate)

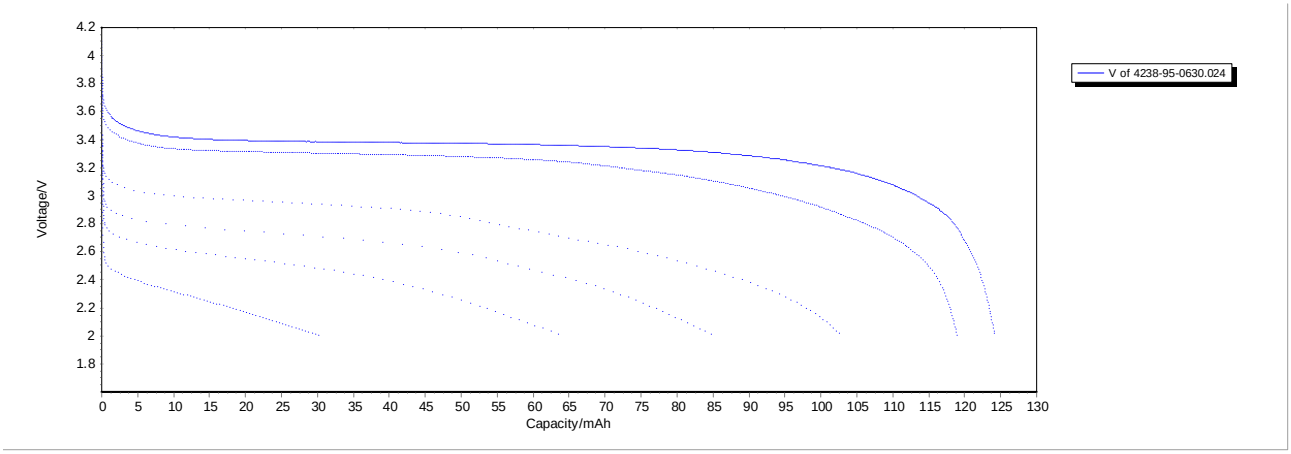

Figura 32. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 7.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

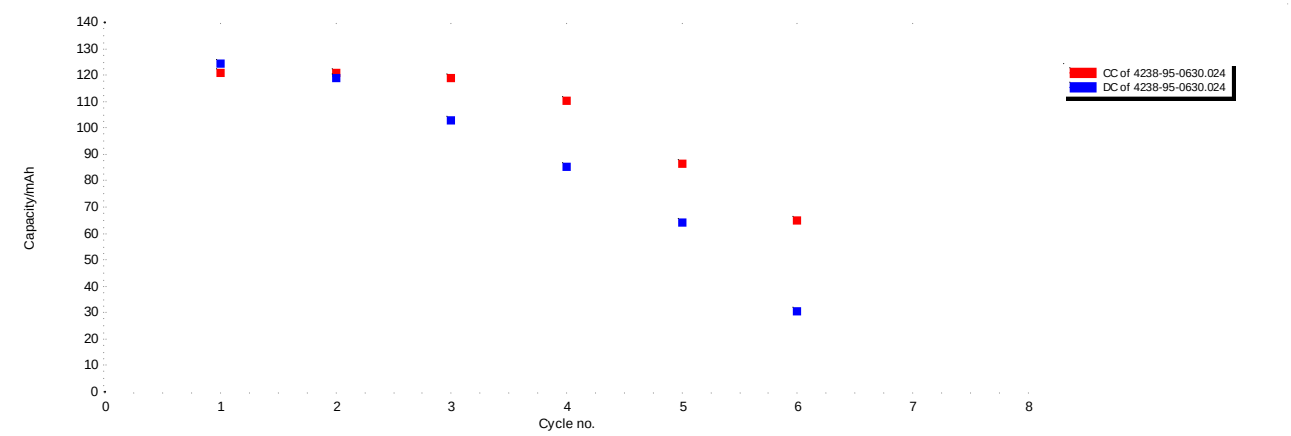

Figura 33. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 7.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

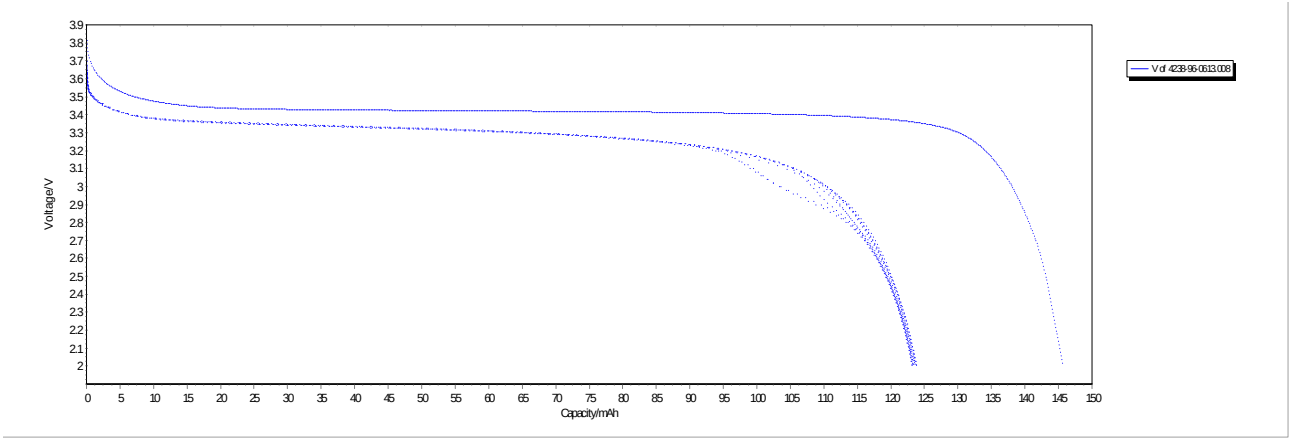

Figura 34. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 7.0.

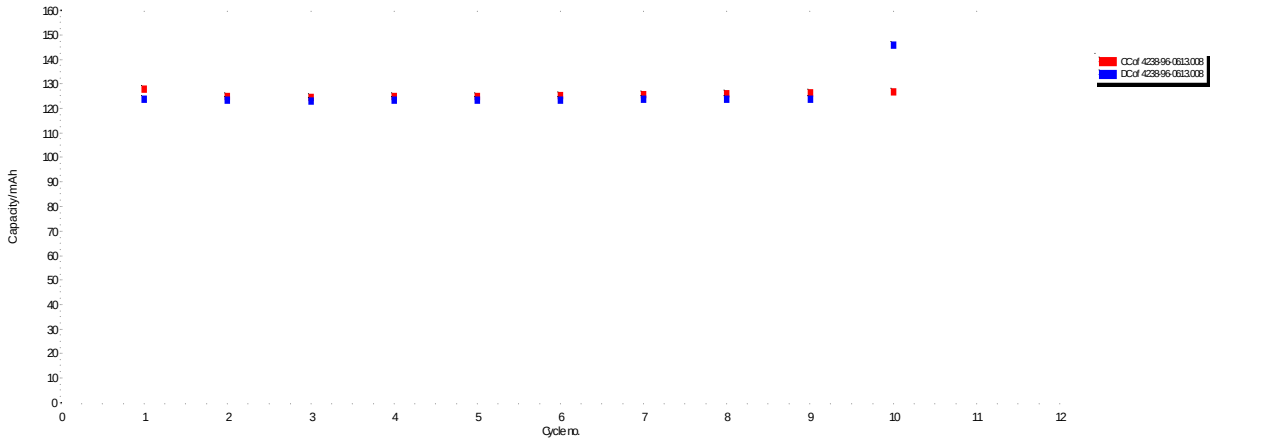

Figura 35. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 7.0.

3.8 Ottava prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 8.0)

Materiale preparato da Mauro da fosfato di ammonio. Si prelevano 50 (PM 150.8 n = 0.3315) grammi del materiale seccato e si mescolano con 25.0 grammi di di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.378) R = 1.15 e a 2.0 di carbone. Si mescola in mulino per 30 minuti. Si caricano 77.00 grammi di materiale (circa il 100% del totale) e trattati 40 minuti a 300°C poi portati a 560°C e trattato per altri 30 minuti. Si ottengono 53.73 grammi di materiale che dovrebbero contenere circa 52.32 g di materiale finale e 1.41 grammi di carbone (2.5%).
Si prepara un elettrodo mescolando 461 mg di materiale contenente circa 450 di m.a. 11.6 mg di carbone con 90 mg di carbone e 48 mg di Tefon. Peso finale 600 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 18.1 = 13.575 g di m.a. 2.3 mAh fatta ciclare file 4238.99.3669.003(Vario Rate)
B = 18.6 = 13.95 g di m.a. 2.37 mAh fatta ciclare file 4238.96.3752.020 (C rate - C/10 Rate)

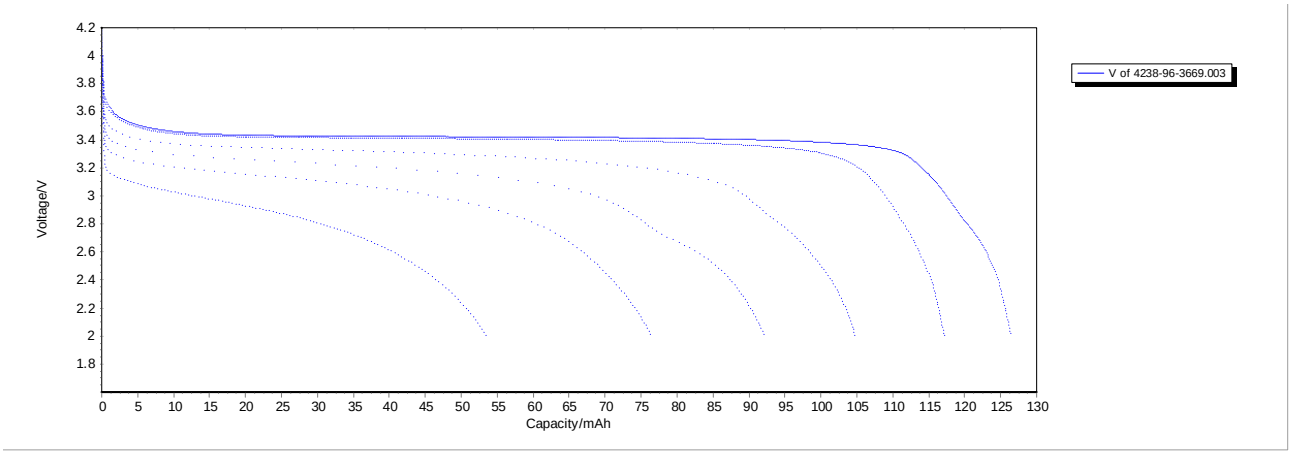

Figura 36. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 8.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

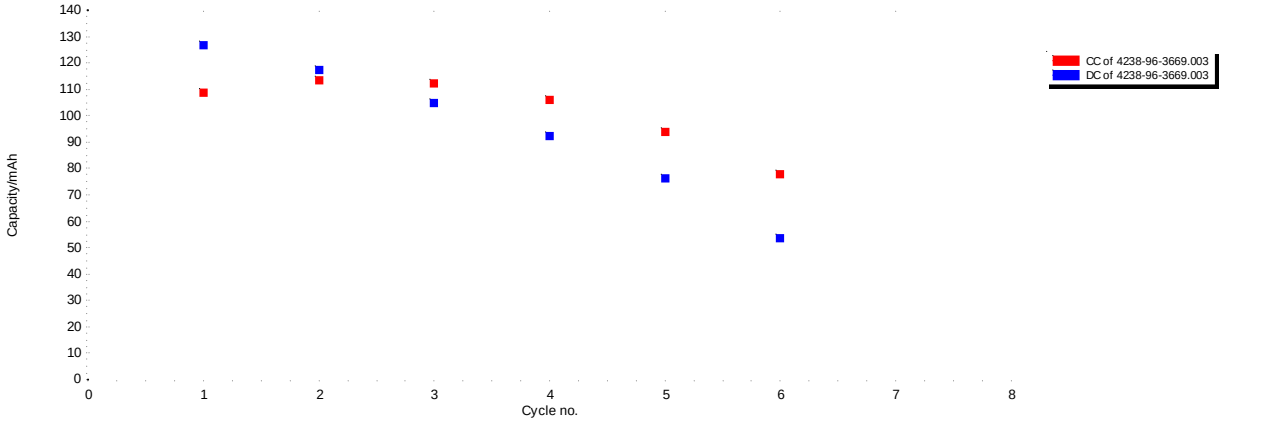

Figura 37. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 8.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

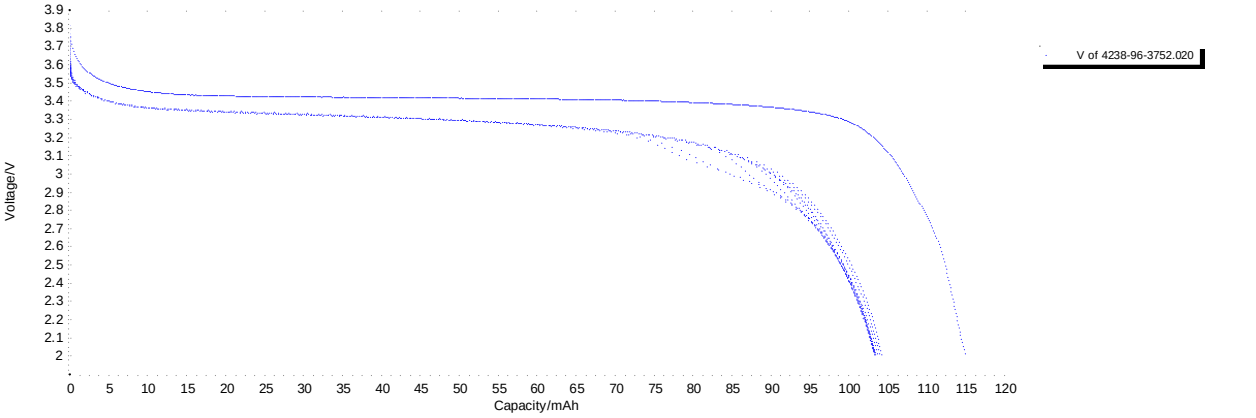

Figura 38. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 8.0.

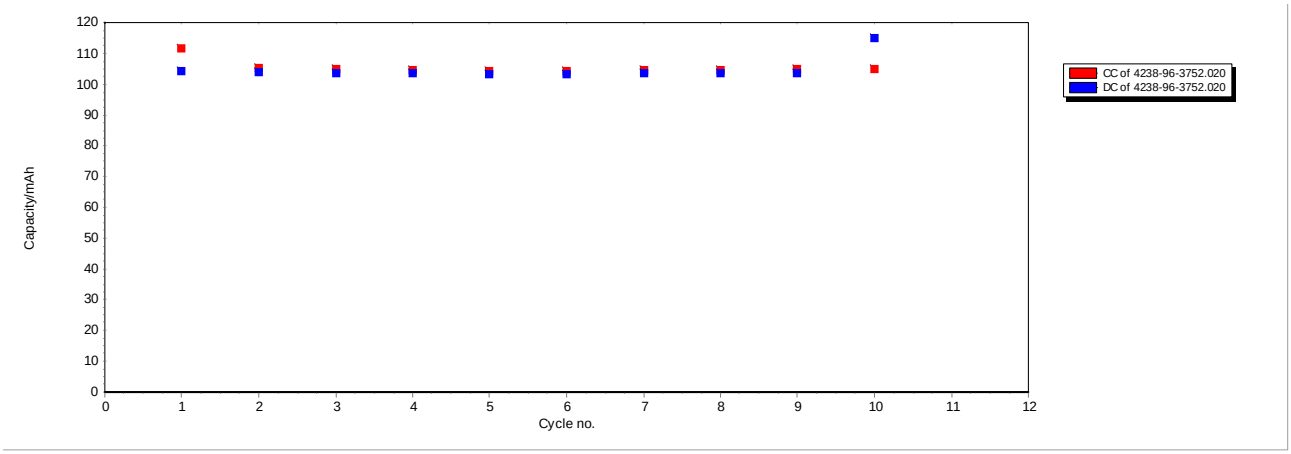

Figura 39. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 8.0.

3.9 Nona prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 9.0)

Si prelevano 50 (PM 150.8 n = 0.3315) grammi del materiale seccato e si mescolano con 25.0 grammi di di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.378) R = 1.15 e a 2.0 di carbone. Si mescola in mulino per 30 minuti. Si caricano 77.00 grammi di materiale (circa il 100% del totale) e trattati a 300°C. Si valuta la perdita di peso durante il trattamento.

Tabella 2. Perdita di peso dei precursori a 300 °C in funzione del tempo.

Tempo / minuti	Peso / grammi
20	4.45
40	10.0
60	14.5
80	16.0

Si porta a 560°C per altri 30 minuti. Si ottengono 53.7 grammi di materiale che dovrebbero contenere circa 52.32 g di materiale finale e 1.37 grammi di carbone (2.5%).
Si prepara un elettrodo mescolando 329.4 mg di materiale contenente circa 321 di m.a. 8.23 mg di carbone con 64 mg di carbone e 34 mg di Tefon. Peso finale 428 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 18.0 = 13.5 g di m.a. 2.29 mAh fatta ciclare file 4239.04.9634.002(Vario Rate)
B = 18.35 = 13.76 g di m.a. 2.34 mAh fatta ciclare file 4238.44.2049.004 (C rate - C/10 Rate)

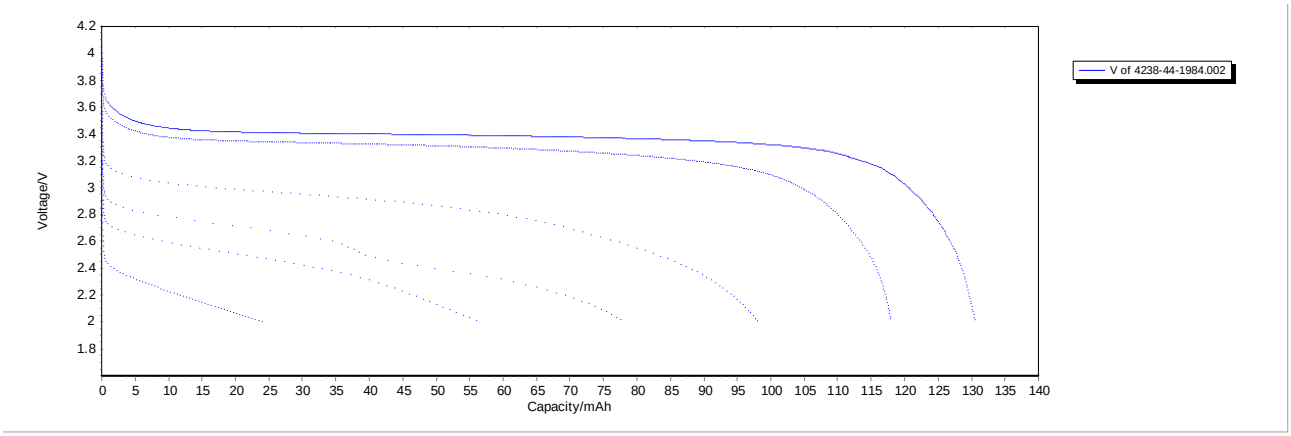

Figura 40. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 9.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

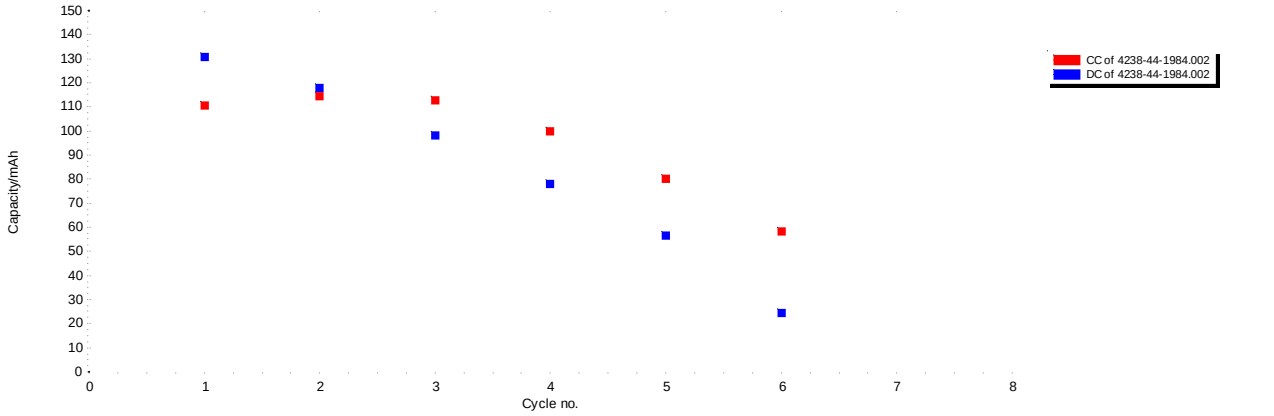

Figura 41. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 9.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

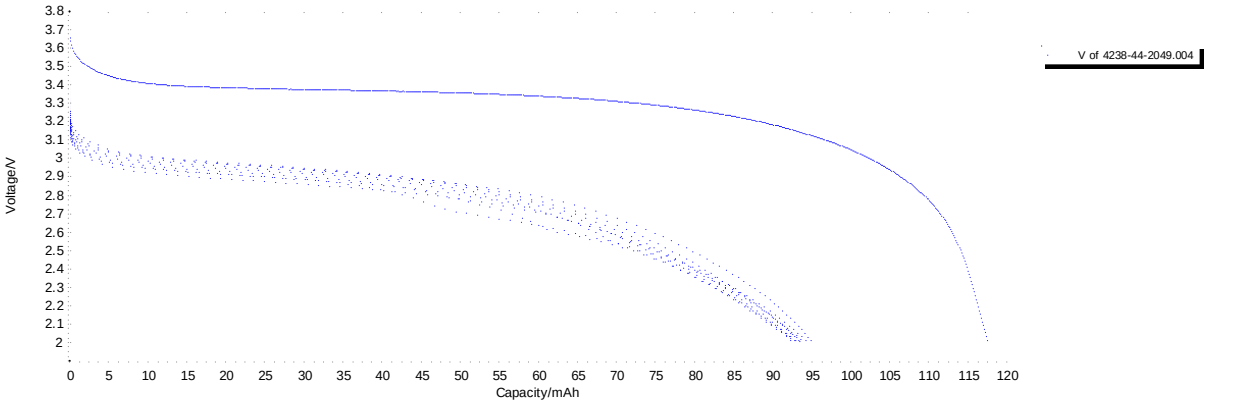

Figura 42. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 9.0.

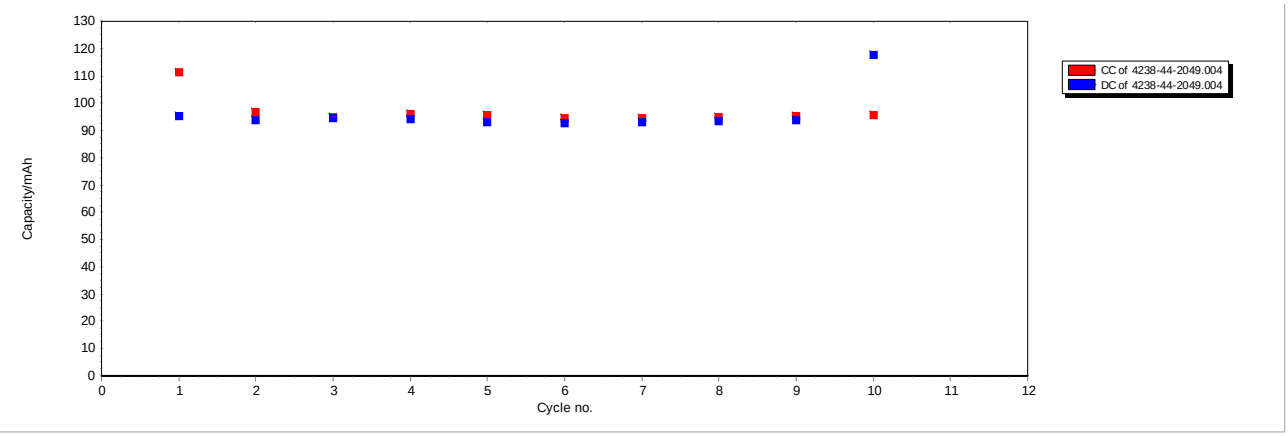

Figura 43. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 9.0.

3.10 Decima prova da 50 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 10.0)

Si prelevano 50 (PM 150.8 n = 0.3315) grammi del materiale seccato e si mescolano con 25.0 grammi di di LiAcetato (anidro, PM 66 n = 0.378) R = 1.15 e a 2.0 di carbone. Si mescola in mulino per 30 minuti. Si caricano 76.7 grammi di materiale (circa il 100% del totale) e trattati 80 minuti a 300°C (persi 12 grammi) poi portati a 560°C e trattato per altri 30 minuti. Si ottengono 53.73 grammi di materiale che dovrebbero contenere circa 52.32 g di materiale finale e 1.41 grammi di carbone (2.5%).
Si prepara un elettrodo mescolando 461 mg di materiale contenente circa 450 di m.a. 11.6 mg di carbone con 90 mg di carbone e 48 mg di Tefon. Peso finale 600 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 18.1 = 13.575 g di m.a. 2.3 mAh fatta ciclare file 4238.34.6496.003(Vario Rate)
B = 18.6 = 13.95 g di m.a. 2.37 mAh fatta ciclare file 4238.34.6513.007 (C rate - C/10 Rate)

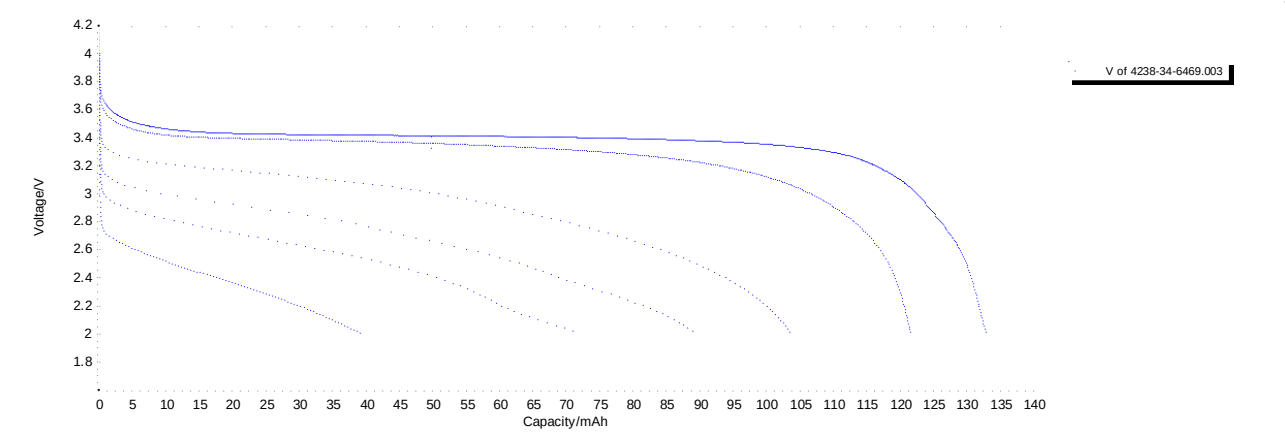

Figura 44. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 10.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

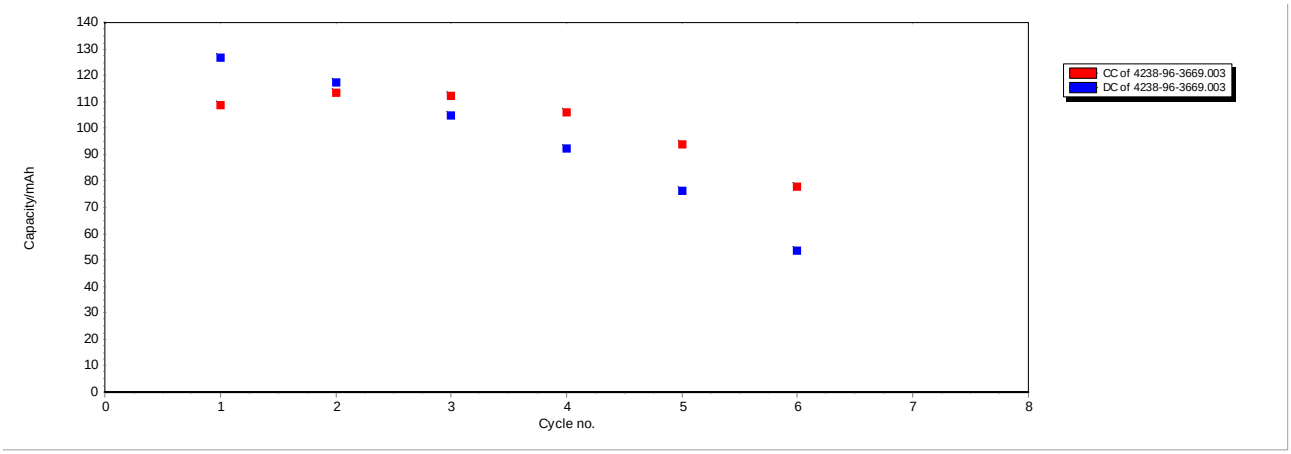

Figura 45. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 10.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

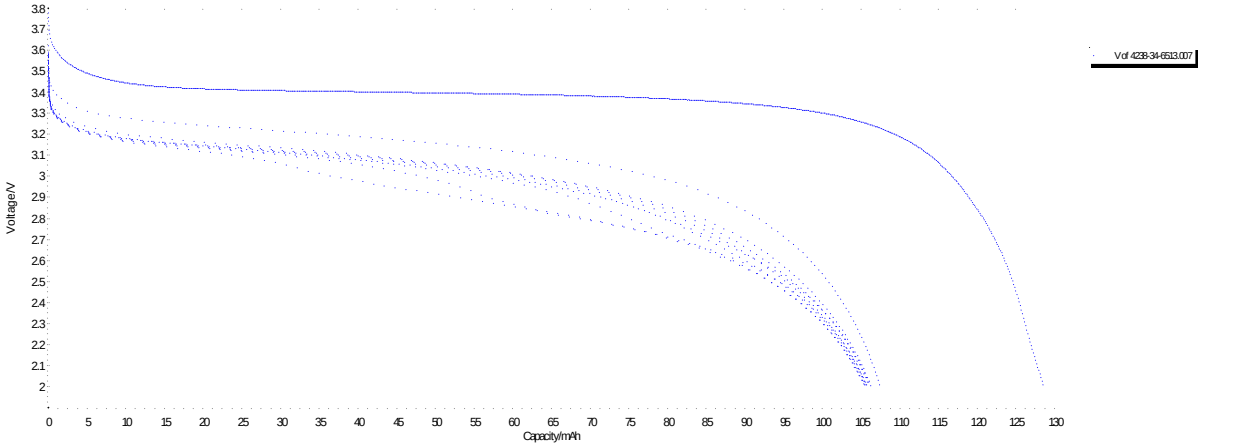

Figura 46. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 10.0.

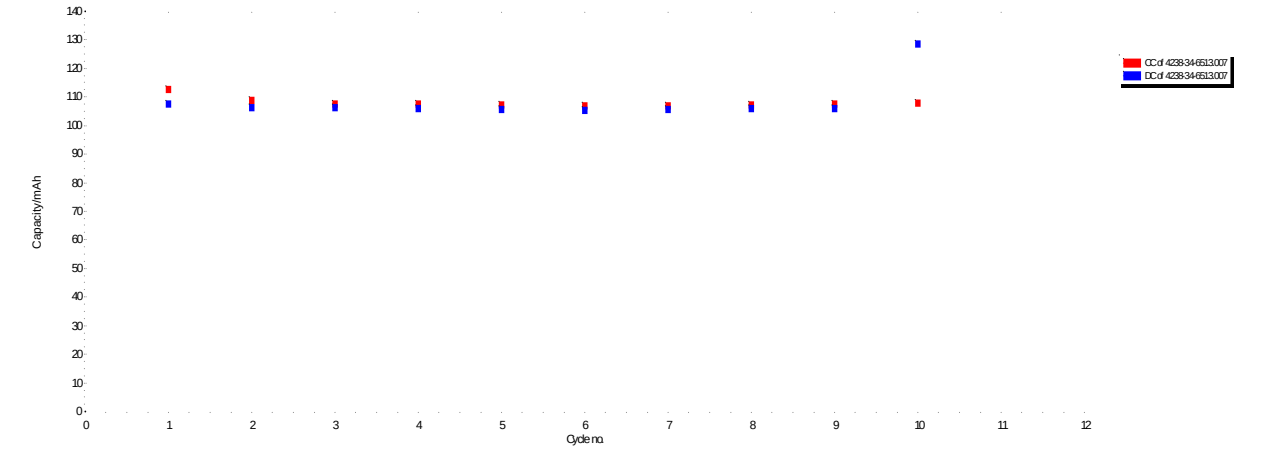

Figura 47. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 10.0.

3.11 Prova da 500 grammi di $LiFePO_4$ (materiale PP 11.0)

Il materiale proveniente dalle 10 reazioni di sintesi (figura 48) è riunito tutto insieme (materiale PP 11.0). Utilizzando questo materiale si prepara un elettrodo mescolando 410 mg di PP 11.0 con 96 mg di carbone e 44 mg di Tefon. Peso finale 547 mg % m.a. = 75%.
si preparano due celle.
A = 20.6 = 15.45 g di m.a. 2.62 mAh fatta ciclare file 4239.55.1286.021 (Vario Rate)
B = 21.1 = 15.825 g di m.a. 2.69 mAh fatta ciclare file 4239.55.1315.022 (C rate - C/10 Rate)

Figura 48. I dieci campioni di $LiFEPO_4$ da 50 grammi ciascuno che sono poi stati riuniti per formare il campione PP 11.0 da 500 grammi.

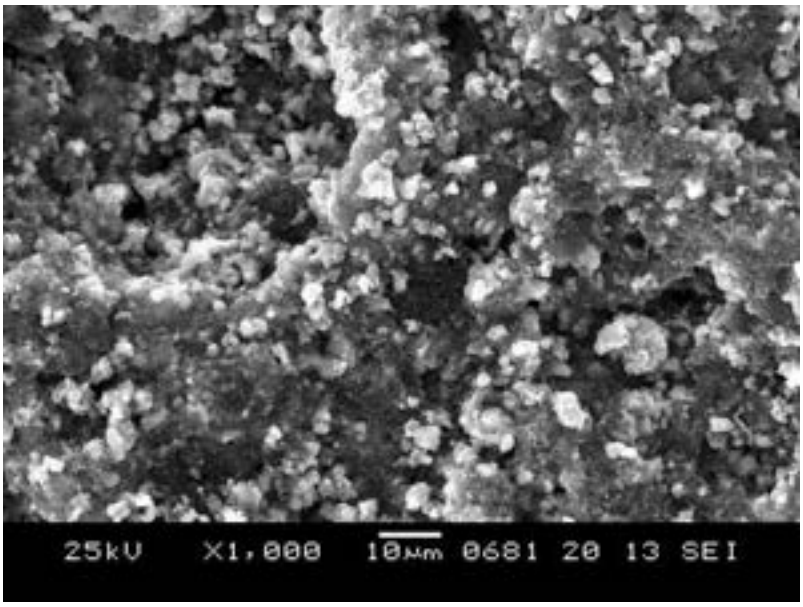

Figura 49. Immagine al microscopio elettronico del materiale PP 11.0.

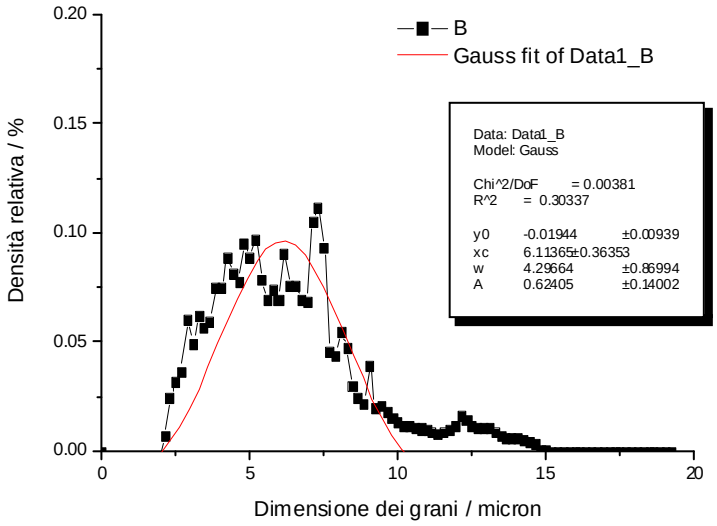

Figura 50. Distribuzione dei grani del materiale (punti neri) e interpolazione gaussiana dei punti (linea rossa).

Figura 51. Diffrattogramma del materiale PP 11.0 (in blu). In rosso sono riportati i picchi relativi al $LiFePO_4$, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) cards No. 40-1499.

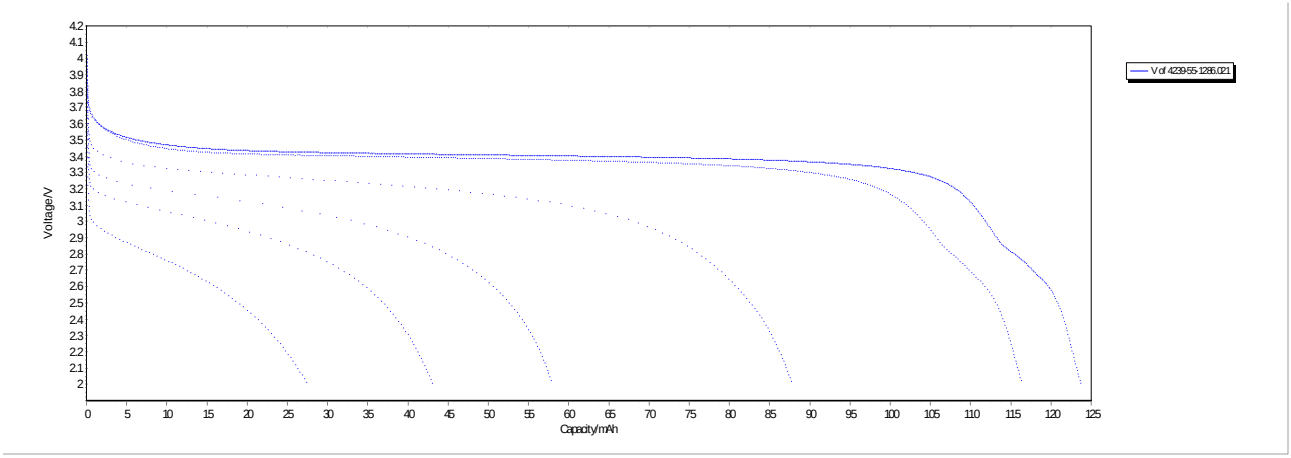

Figura 52. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 11.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

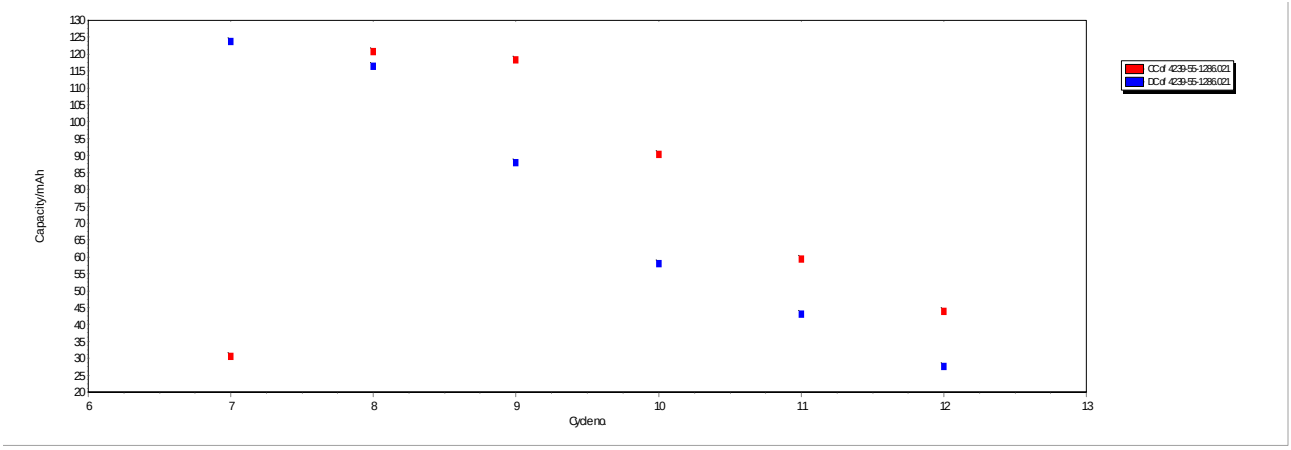

Figura 53. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP 11.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

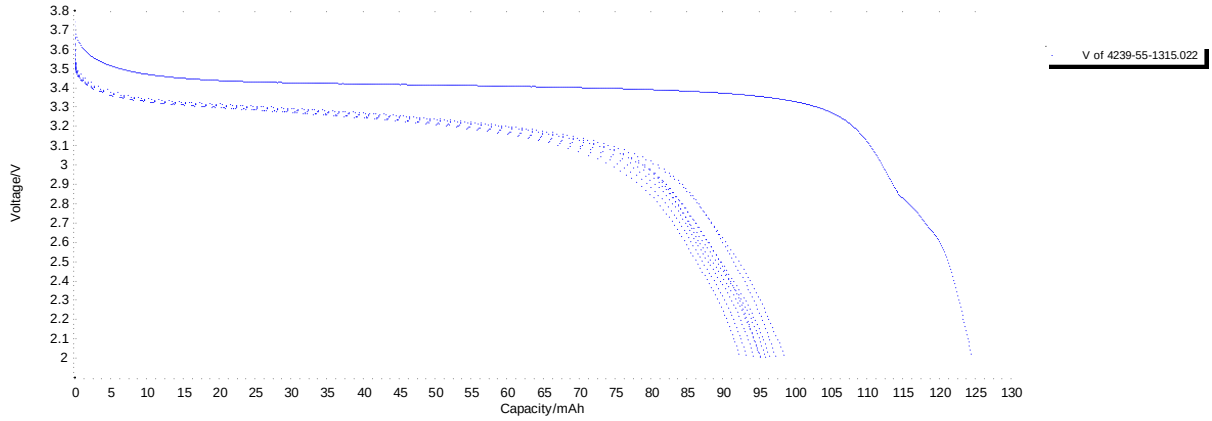

Figura 54. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP 11.0.

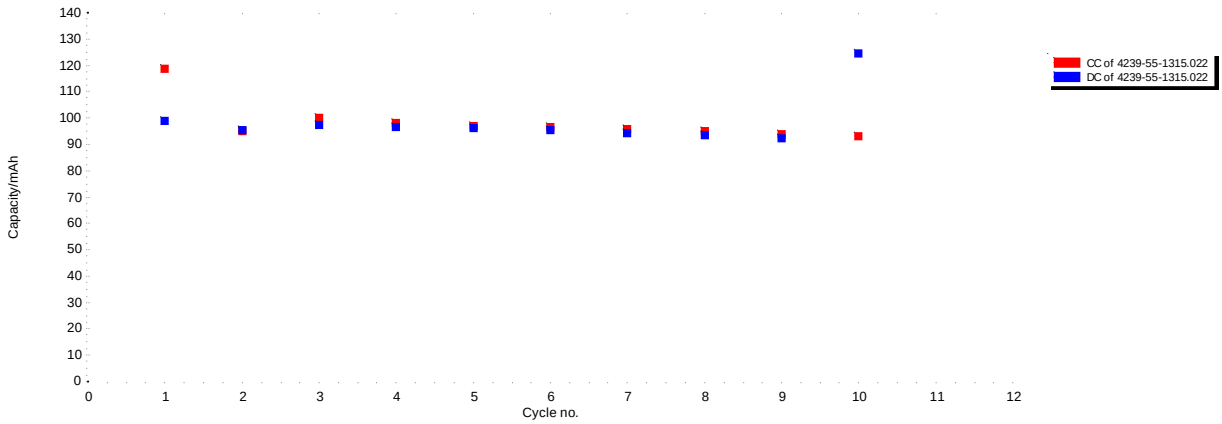

Figura 55. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP 11.0.

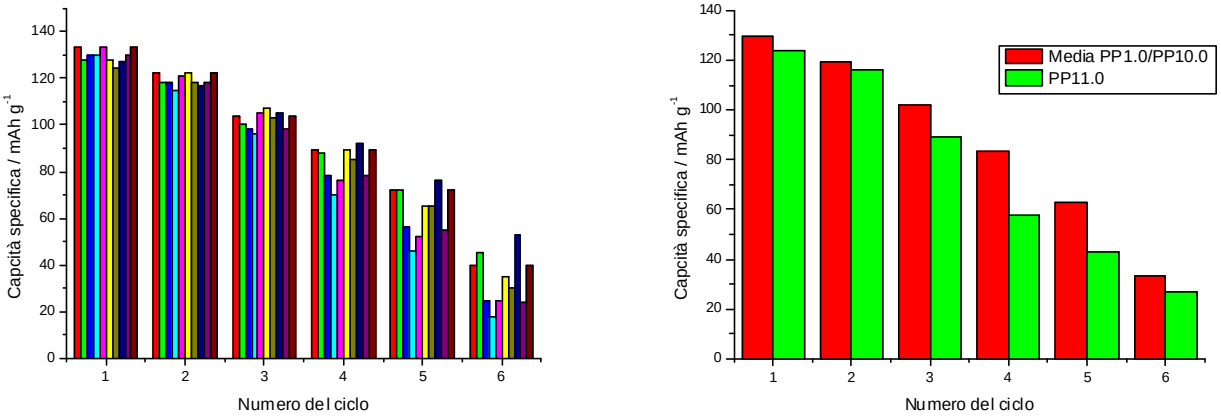

Figura 56. A sinistra: variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per i 10 materiali sintetizzati. A destra: variazione media della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per i 10 materiali sintetizzati (in rosso) a confronto con il materiale PP 11.0 (in verde).

Dalla figura 49 e 50 posiamo osservare che la dimensione degli aggregati varia tra 2 e 10 micron, con una media di circa 6 micron. La figura 51 mostra che il materiale ha una struttura cristallina di tipo olivina indicizzabile nel sistema ortorombico, nel gruppo spaziale Pnma (JCPDS cards No. 40-1499). Sempre tramite la diffrattometria ai raggi X possiamo valutare che le dimensioni medie dei cristalliti che formano in aggregazione le particelle del materiale è di 28-30 nm. Dalle figure 52 e 54 possiamo valutare che la capacità specifica a C/10 rate è di circa 125 mAh per grammo. Considerando che la capacità specifica teorica del materiale è di 170 mAh g^{-1} segue che la purezza del materiale è almeno del 73.5 %. La tensoione media di cella è di 3.41 V per cui la densità di energia è pari a 426 Wh per kg. le caratteristiche del materiale Pp 11.0 sono riassunte in tabella 3. In figura 56 a sinistra è riportata la variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per i 10 materiali sintetizzati. A C/10 rate la capacità dei materiali è compresa tra 120 e 140 mAh per grammo.

Tabella 3. Caratteristiche del materiale PP 11.0 (batch da 500 grammi).

Purità:	73.5%	valutata tramite misure elettrochimiche	
Crystal structure:	orthorhombic olivine-type structure	(by XRD analysis)	
Space group:	Pnma		
Crystalline size:	28-30 nm	(by XRD analysis)	
Particle size:	da 2 a 10 μm	(by SEM)	
Taglia media	60 μm	(by SEM)	
Specific capacity:	125mAh/g		
Discharge voltage:	3.41 V		
Specific energy:	426 Wh/kg		

Maggiori differenze si osservano per la capacità specifica all'aumentare del rate di scarica. A 5C rate la capacità è compresa tra 60 e 20 mAh per grammo. A destra, sempre nella stessa figura, è messa a confronto la capacità specifica media per i 10 materiali sintetizzati (in rosso) con il materiale PP 11.0 (in

verde) in funzione del numero dei cicli. Si nota che a tutti i rate di scarica, la capacità del materiale PP 11.0 risulta inferiore rispetto alla media ponderale ricavata utilizzando le capacità mostrate dai singoli costituenti il materiale PP 11.0.

4 Sviluppo di un processo di precipitazione in continuo

4.1 Descrizione del processo di precipitazione del $FePO_4$ in continuo

La realizzazione di un processo di precipitazione in continuo scalabile ed economicamente valido rappresenta sicuramente un fattore critico sia per la commercializzazione che per il controllo ottimale della qualità della produzione del materiale catodico. Il passaggio da un processo di precipitazione di tipo steady-state ad una in continuo significa che le proprietà del prodotto, così come le dimensioni del precursore, la morfologia, la distribuzione delle dimensioni e la densità delle particelle rimangono coerenti per tutto il tempo di funzionamento. Pertanto, la precipitazione in continuo fornisce una consistenza superiore nella qualità del prodotto e riduce i costi di produzione, incidendo su due fattori chiave per aumentare le prestazioni e ridurre il costo delle batterie. In un reattore chimico in continuo convenzionale la crescita delle particelle è difficilmente controllabile e si traduce nella formazione di particelle relativamente grandi (a volte anche con diametro superiore ai 30 micron) e questo può determinare effetti negativi sulle prestazione degli elettrodi. L'accrescimento delle particelle è un fenomeno complesso ed è regolato da numerose variabili, tra cui la geometria del reattore, la temperatura di reazione, il valore medio del pH, il tempo di residenza, la concentrazione nel reattore, la portata di alimentazione, la velocità di agitazione e il tipo di girante usato. Queste variabili hanno un forte impatto sulla nucleazione, sulla crescita, sulla la morfologia, e sulla densità delle particelle del materiale. Anche se un reattore chimico convenzionale garantisce la fattibilità economica del processo, le proprietà del prodotto che si ottiene con tale metodo possono essere molto difficili da controllare rispetto ai processi batch. Pertanto, è molto impegnativo produrre un precursore all'interno delle specifiche tecniche desiderate tramite un funzionamento continuo. pertanto all'interno di questa attività verrà anche sperimentata la possibilità di realizzare un processo di precipitazione continuo che permetta di avere una struttura delle particelle adatta per la sintesi di un materiale dalle proprietà performanti.

4.2 Sintesi del $FePO_4$ con il processo di precipitazione in continuo.

Si è preparato il precursore flussando due soluzioni all'interno di un becker che funge da reattore. La prima soluzione è stata preparata sciogliendo 23 grammi di ammonio fosfato in un becker con 0.6 litri di acqua e 10 ml di acqua ossigenata mentre la seconda è preparata sciogliendo 55.70 g di ferro solfato in 600 ml di acqua. Le due soluzioni sono flussate all'interno del becker dove sono stati preventivamente aggiunti 100 ml di acqua posta in agitazione tramite agitatore magnetico (figura 57). Il flusso è mantenuto pari a 20 ml al minuto. Terminata l'aggiunta il precipitato è centrifugato, lavato con acqua e seccato a 300°C fino a peso costante. Si ottengono 26.33 grammi di $FePO_4$ (resa 88%).

4.3 Sintesi del $LiFePO_4$ partendo da $FePO_4$ preparato con il processo di precipitazione in continuo (materiale PP 12.0).

Si prelevano 1.508 grammi (PM 150.8 n = 0.01) del materiale seccato e si mescolano con 0.76 grammi di di Li Acetato (anidro, PM 66 n = 0.0115) R = 1.15. Si mescola a mano nel mortaio. Si caricano 2.135 grammi di materiale (pari al 94% dell'iniziale) nella navicella e trattati 20 minuti a 300°C poi portati a 560°C e trattato per altri 20 minuti. Si ottengono 1.47 grammi di materiale (teorico 1.48 resa 99.0%).

4.4 Caratterizzazione elettrochimica del $LiFePO_4$ preparato con il processo di precipitazione in continuo.

Si prepara un elettrodo mescolando 300 mg di materiale con 68 mg di carbone e 32 mg di Tefon. Peso finale 400 mg % m.a. = 75%.
Si preparano due celle.

A = 15.5 = 11.625 g di m.a. 1.97 mAh fatta ciclare file 4243.04.7912.003 (Vario Rate)
B = 16.3 = 12.225 g di m.a. 2.07 mAh fatta ciclare file 4243.04.7981.004 (C rate - C/10 Rate)

Figura 57. Set up sperimentale per la reazione di precipitazione in continuo.

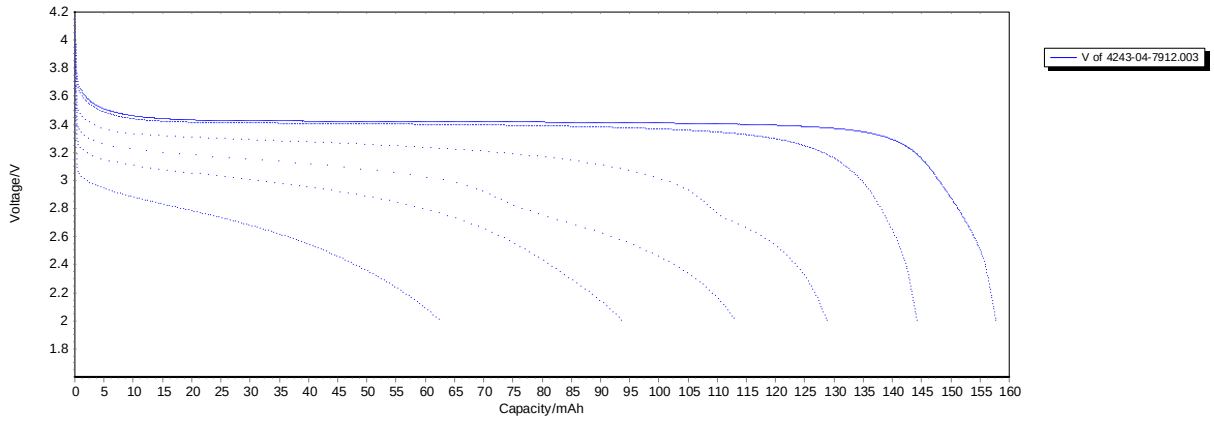

Figura 58. Profili di scarica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP12.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

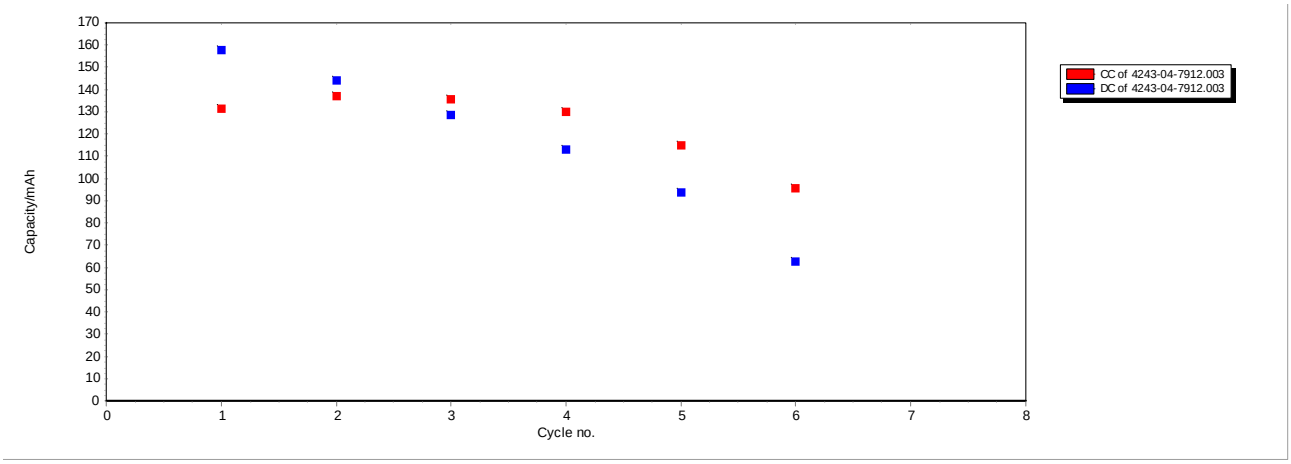

Figura 59. Capacità specifica per 6 cicli a diverso rate per il materiale PP12.0. I rate di scarica erano C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

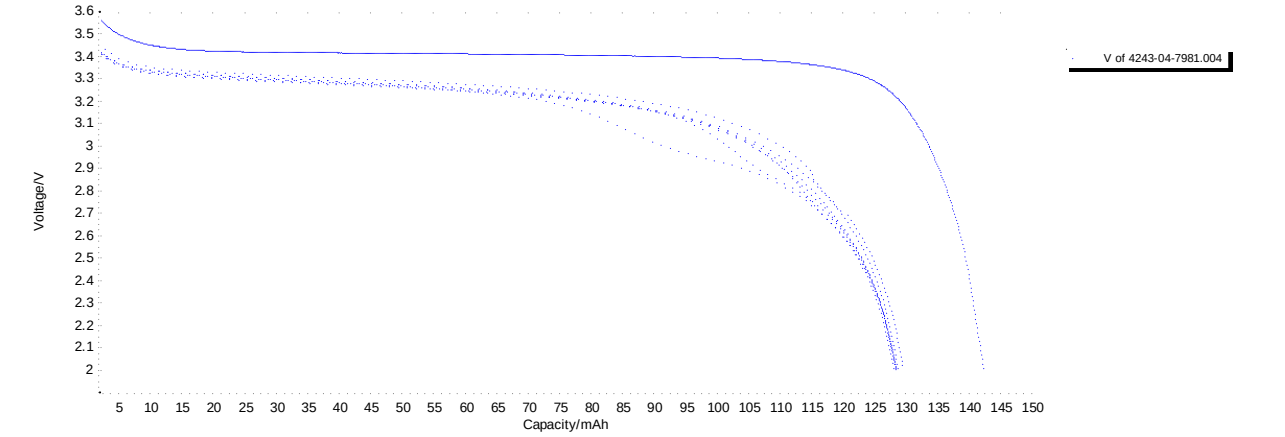

Figura 60. Profili di scarica per nove cicli a 1C rate e un ciclo a C/10 rate per il materiale PP12.0.

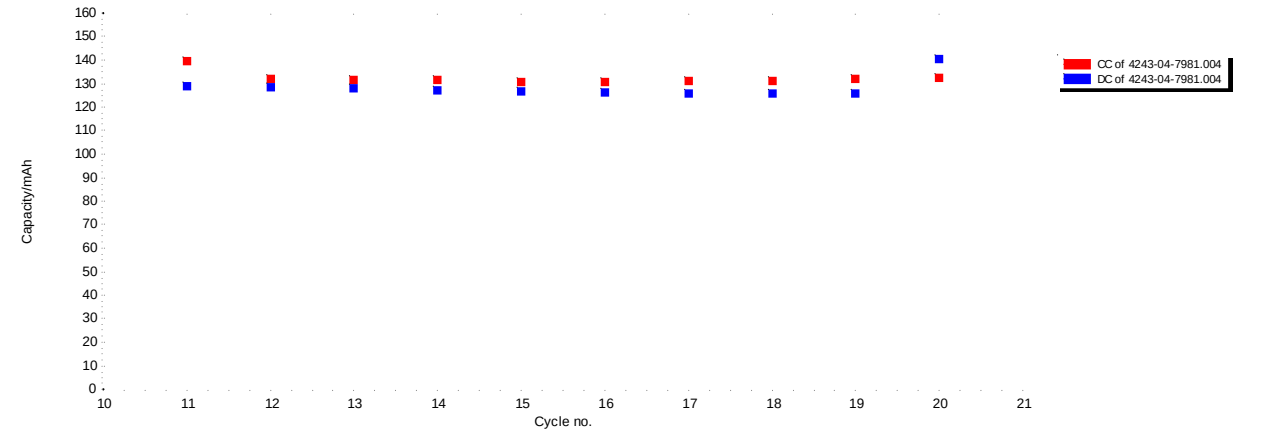

Figura 61. Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli per il materiale PP12.0.

Il materiale preparato con questo metodo si è rivelato più promettente del precedente in quanto a basso rate di scarica ha raggiunto una capavità prossima a quella nominale (160 mAh g^{-1} vs. 170 mAh g^{-1} nominali). La ritenzione di capacità con l'aumentare della corrente era anche significativa. A 5C la cella ha fornito 60 mAh g^{-1} che corrispondono al 37 % della capacità liberata a C/10. La cella ciclata a C rate ha dato circa 130 mAh g^{-1} che corrispondo a circa il 90% della capacità esibita dalla stessa cella a C/10 (145 mAh g^{-1}).

5 Conclusioni

Nonostante le prestazioni raggiunte dalle varie preparazioni effettuate e, in definitiva, dai 500 grammi di materiale non siano elevatissime (la purezza valutata con metodi elettrochimica è del 73.5%) il metodo di sintesi si è rivelato riproducibile dando un prodotto che, a basso regime di scarica, presentava piccole variazioni di capacità. Le maggiori variazioni di capacità sono state rilevate ad alto rate di scarica dove i differenti lotti di preparazione presentavano un divario di capacità che poteva raggiungere 40 mAh per grammo. Nonostante le prestazioni del materiale non siano elevatissime (la capacità specifica è di circa 125 mAh per grammo a C/10) la facilità di sintesi, la densità energetica (oltre 425 Wh per kg) e la risposta in potenza (oltre il 25 % della capacità esibita in scariche di 10 ore è rilasciata in scariche 50 volte più veloci) che caratterizzano il materiale lo rendono adatto ad essere usato con successo per applicazioni stazionarie nelle quali è richiesto un prodotto di costo contenuto e capace di rispondere in maniera rapida alle richieste della rete elettrica. Inoltre il metodo di precipitazione in continuo, che è stato testato al termine delle prove, ha prodotto un materiale dalle caratteristiche superiori rispetto al processo batch. Il suo sviluppo, in concomitanza con una migliore purificazione del precursore ed un più attento controllo delle condizioni di sinterizzazione del materiale (in termini di controllo della quantità di ossigeno presente nel forno) potrebbero aumentare ulteriormente le caratteristiche elettrochimiche del materiale in modo da sfruttarne appieno le potenzialità mantenendo comunque basso il costo di produzione.

6 Riferimenti bibliografici

1. N. Ravet, J.B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington and M. Armand, *Proc. 196th ECS Meeting*, Hawaii, October 17-22 (1999).
2. A.S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström and J.O. Thomas, *Solid State Ionics*, **130**, 41 (2000).
3. P.P. Prosini, D. Zane and M. Pasquali, *Electrochim. Acta,* **46**, 3517 (2001).
4. P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane and M. Pasquali, *Solid State Ionics,* **148**, 45 (2002).
5. H. Huang, S.-C. Yin, and F. Nazar, *Electrochem. and Solid State Letters*, **4** A170 (2001).
6. F. Croce, A. D Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, and B. Scrosati, *Electrochem.l and Solid State Letters*, **5**, A47 (2002).
7. M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, and Y. Sakurai, *Journal of Power Sources*, **97**, 508 (2001).
8. A. Yamada, S.C. Chung and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.,* **148**, A224 (2001).
9. P.P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, S. Passerini, and M. Pasquali, *J. Electrochem. Soc.,* **149**, A886 (2002).
10. Z. Chen and J.R. Danh, *J. Electrochem. Soc.,* **149**, A1184 (2002).
11. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy and J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., **144**, 1188 (1997).
12. A.S. Andersson, J.O. Thomas, B. Kalska and L. Häggström, *Electrochem. Solid State Letters*, **3**, 66 (2000).
13. A.S. Andersson and J.O. Thomas, *Journal of Power Sources* **97-98**, 498 (2001).