



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione elettrochimica di materiali elettrodici
nanostrutturati di batterie al litio e litio-ione per applicazioni di
potenza

Mauro Pasquali



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS/2011/302

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI MATERIALI ELETTRODICI NANOSTRUTTURATI DI
BATTERIE AL LITIO E LITIO-IONE PER APPLICAZIONI DI POTENZA.

Mauro Pasquali (Università di Roma "La Sapienza")

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile Progetto: Mario Conte, ENEA

INDICE

1. LiFePO ₄	4
1.1 Sintesi dell'LiFePO ₄	4
1.2 Analisi Raggi X.....	6
1.3 Analisi termogravimetrica e calorimetria differenziale dei campioni 3 e 5.....	12
1.4 Analisi Morfologica mediante foto SEM.....	15
1.5 Le prove elettrochimiche.	25
2. TiO ₂	30
2.1 sintesi dell'ossido di titanio.....	31
a. Pre-trattamento.	31
b. Pre-anodizzazione.	31
c. Anodizzazione elettrochimica.	32
d. Pre-trattamento termico.....	33
e. Trattamento termico.	33
2.2 Analisi al SEM	35
2.3 Prove elettrochimiche	38
Conclusioni	43

Descrizione dell'attività svolta:

L'attività sperimentale svolta nel primo periodo si è basata sulla sintesi e caratterizzazione elettrochimica di LiFePO_4 come materiale catodico e del TiO_2 nanostrutturato come materiale anodico.

1. LiFePO_4

1.1 Sintesi dell' LiFePO_4

Per quanto riguarda la sintesi dell' LiFePO_4 ci si è basati su una nuova procedura che consiste nella sintesi di litio ferro fosfato cristallino nanostrutturato contenente intrinsecamente carbone. La nuova via sintetica proposta si basa nella reazione ad alta temperatura, di un fosfonato alchilico o arilico di ferro (II) con carbonato di litio. L'uso come precursore dell'alchil (o aril) fosfonato di ferro ha i seguenti vantaggi:

- 1- Nella degradazione e reazione con il Li_2CO_3 fornisce contemporaneamente il fosforo, il ferro e il carbone.
- 2- Essendo stabile all'aria non genera impurezze durante la preparazione della miscela omogenea con l'altro reagente.

Durante la reazione, il fosfonato si ossida a fosfato ed il gruppo alchilico si ossida in parte a carbonio elementare, che rimane intrappolato nella struttura del materiale. Il ruolo del carbone è di duplice importanza. Da una parte questo è necessario per impartire conducibilità elettronica al materiale, che è un forte isolante, e dall'altra, riesce a controllare la crescita cristallina limitandola a dimensioni nanometriche.

In vista di un possibile sviluppo industriale della procedura di sintesi si è voluto studiare se è possibile ridurre i costi di produzione intervenendo sulla procedura di sintesi e non sui costi dei precursori i quali sono legati soprattutto alle quantità ordinate.

Il Trattamento di decomposizione previsto prevede che il tempo e la temperatura di decomposizione dei reagenti dipendono dal tipo di sostituente R presente sul fosfonato. Tale temperatura, non può essere inferiore a quella di decomposizione del fosfonato ($\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$) e non superiore a $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura di sinterizzazione del prodotto finale).

Il tempo di reazione è ovviamente funzione della temperatura. La decomposizione si può effettuare in un unico stadio per diretto riscaldamento ad una temperatura intermedia a quelle sopra riportate per un tempo di 32 ore o più, oppure in due o più "steps" per differenti tempi e temperature.

In precedenti studi si è visto che allungare troppo i tempi di trattamento termico non è conveniente, soprattutto per la morfologia della polvere che sinterizza, facendo perdere tutti i vantaggi legati all'uso di un materiale nanostrutturato. Si è visto anche che una procedura con doppio trattamento termico, cioè un primo trattamento a $650\text{ }^\circ\text{C}$ per 16 ore e un secondo a $800\text{ }^\circ\text{C}$ per 16 ore, ha fornito un materiale molto buono in termini di prestazioni elettrochimiche in cella con anodo di litio.

In questa attività abbiamo voluto seguire la procedura del doppio trattamento modificando i tempi e le temperature di sintesi. Inoltre si è tentato di preparare l'LiFePO₄ utilizzando come precursore del litio oltre al classico carbonato (Li₂CO₃) un fenil fosfonato di litio, allo scopo di far aumentare la quantità di carbone nel composto finale.

In particolare:

- sono stati sintetizzati cinque campioni di LiFePO₄, di cui quattro a partire da Fe fenilfosfonato e carbonato di litio [Fe(C₆H₅PO₃) e Li₂CO₃]e uno avente come precursori Li fenilfosfonato e Fe fenilfosfonato [Li₂C₆H₅PO₃ e Fe(C₆H₅PO₃)], dopo essere stati miscelati nel mulino meccanico, i campioni sono stati sottoposti a differenti condizioni di calcinazione, variando la temperatura, il tempo e l'atmosfera.
- i campioni sono stati sottoposti a caratterizzazione strutturale, mediante analisi ai Raggi x, ad analisi chimica-fisica mediante spettrofotometria Ir, termogravimetria e calorimetria differenziale a scansione e inoltre per determinare la dimensione delle particelle i campioni sono stati analizzati tramite microscopio elettronico a scansione.
- I campioni sono stati sottoposti a tests elettrochimici in celle a due tre elettrodi con contro elettrodo ed elettrodo di riferimento di litio metallico. Con le celle così realizzate sono state eseguite sia prove di ciclazioni galvanostatiche che prove di spettroscopia di potenziale.

	Precursori	1° Macinazione e aspetto della polvere	1° Trattamento termico	2° Macinazione	2° Trattamento termico	Ambiente di reazione ed analisi finale
Campione 1	<i>Li₂CO₃ e Fe(C₆H₅PO₃)H₂O</i>	2 h con mulino meccanico polvere sottile grigio chiaro	20 h a 620 °C rampa 2 °C/min			Hydrostar (95% Ar + 5% H ₂) C=2.99% ; H=0.109% N=0% ; S=0%
Campione 2	<i>Li₂CO₃ e Fe(C₆H₅PO₃)H₂O</i>	2 h con mulino meccanico	20 h a 600 °C rampa 2 °C/min	1 h con mulino meccanico	16 h a 620 °C	Inerte per N ₂ C=11.15% ; H=0% N=0% ; S=0%
Campione 3	<i>Li₂CO₃ e Fe(C₆H₅PO₃)H₂O</i>	2 h con mulino meccanico polvere sottile bianco-grigia	20 h a 600 °C	1h con mulino meccanico	16 h a 800 °C	Inerte per N ₂ C=13.26% ; H=0% N=0% ; S=0%
Campione 4	<i>Li₂CO₃ e Fe(C₆H₅PO₃)H₂O</i>	2 h con mulino meccanico polvere sottile beige scuro (presenza di un contaminante di Fe ³⁺)	16 h a 620 °C	1 h con mulino meccanico	20 h a 620 °C	1° Tratt. termico atmosfera inerte per N ₂ 2° Tratt. termico atmosfera riducente per Hydrostar C=9.80% ; H=0% N=0% ; S=0%
Campione 5	<i>Li₂C₆H₅PO₃ e Fe(C₆H₅PO₃)H₂O</i>	1 h con mulino meccanico polvere nera, in superficie rosso mattone (presenza di un contaminante di Fe ³⁺)	16 h a 620 °C	1 h con mulino meccanico	10 h a 620 °C	1° Tratt. termico atmosfera inerte per N ₂ 2° Tratt. termico atmosfera riducente per Hydrostar C=6.45% ; H=0.12% N=0% ; S=0%

Tabella1 riassuntiva delle diverse condizioni di sintesi dell' LiFePO₄

1.2 Analisi Raggi X

Campione 1

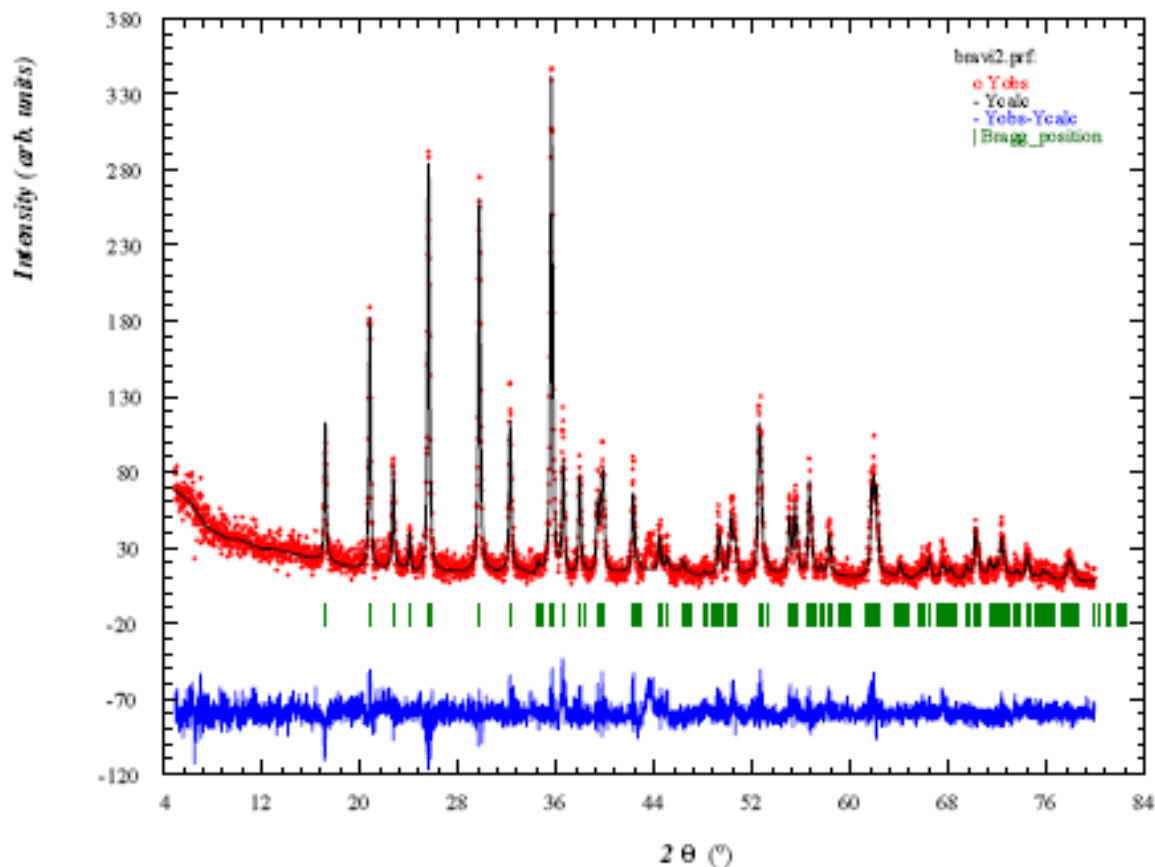


Figura 1: Diffrattogramma di polveri del Campione 1

Dall'analisi dei Raggi X del campione 1 risulta che l'unica fase cristallina presente nella polvere analizzata è LiFePO_4 . L'analisi Rietveld eseguita sul diffrattogramma di questo campione ha rilevato la presenza di un'unica fase cristallografica ortorombica con il gruppo spaziale Pnma avente i seguenti parametri di cella: $a=10.32710$; $b=6.00620$; $c=4.69240$. Tale struttura cristallina corrisponde a LiFePO_4 .

Campione 2

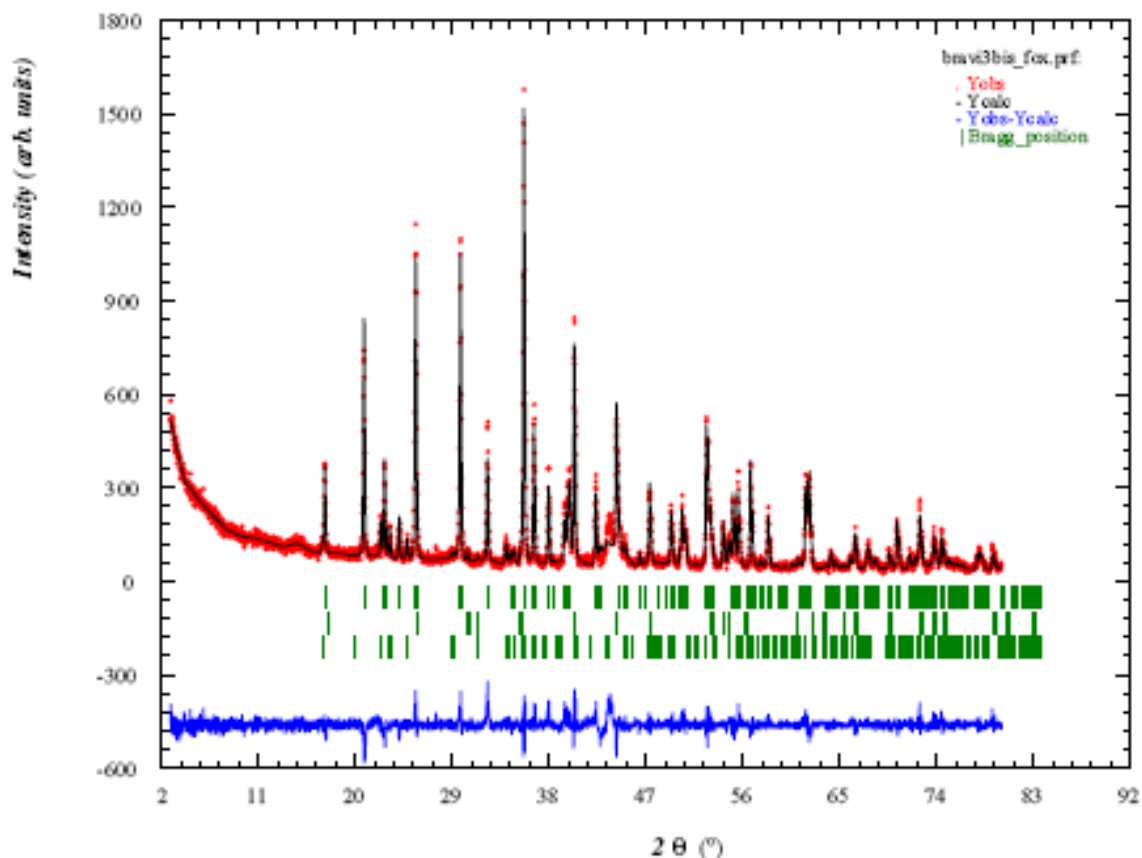


Figura 2: Diffratogramma di polveri del Campione 2

L'analisi di questo diffratogramma ha mostrato che nel Campione 2 sono presenti tre diverse fasi cristalline corrispondenti alla presenza contemporanea di cristalliti di LiFePO_4 , Fe_2P e Li_3PO_4 . La ripartizione in percentuale delle tre fasi presenti è stata calcolata e risulta essere:

LiFePO_4	79.65%
Fe_2P	15.52%
Li_3PO_4	4.83%

Il campione 2 risulta, quindi, essere composto, oltre che da LiFePO_4 , da una piccola quantità di fosfato di litio (Li_3PO_4) e una consistente quantità di fosfuro di ferro (Fe_2P). Quest'ultimo è un conduttore di elettroni e la presenza contemporanea di LiFePO_4 e Fe_2P è stata recentemente valutata non compromettente da Nazar *et al.* per quanto riguarda le caratteristiche elettroniche del materiale catodico, in quanto, il fosfuro di ferro, aumenta la conducibilità elettronica del LiFePO_4 . Il fosfato di litio invece è un materiale isolante. LiFePO_4 presenta gruppo spaziale Pnma e i parametri di cella sono: $a=10.312$, $b=5.997$, $c=4.683$.

Campione 3

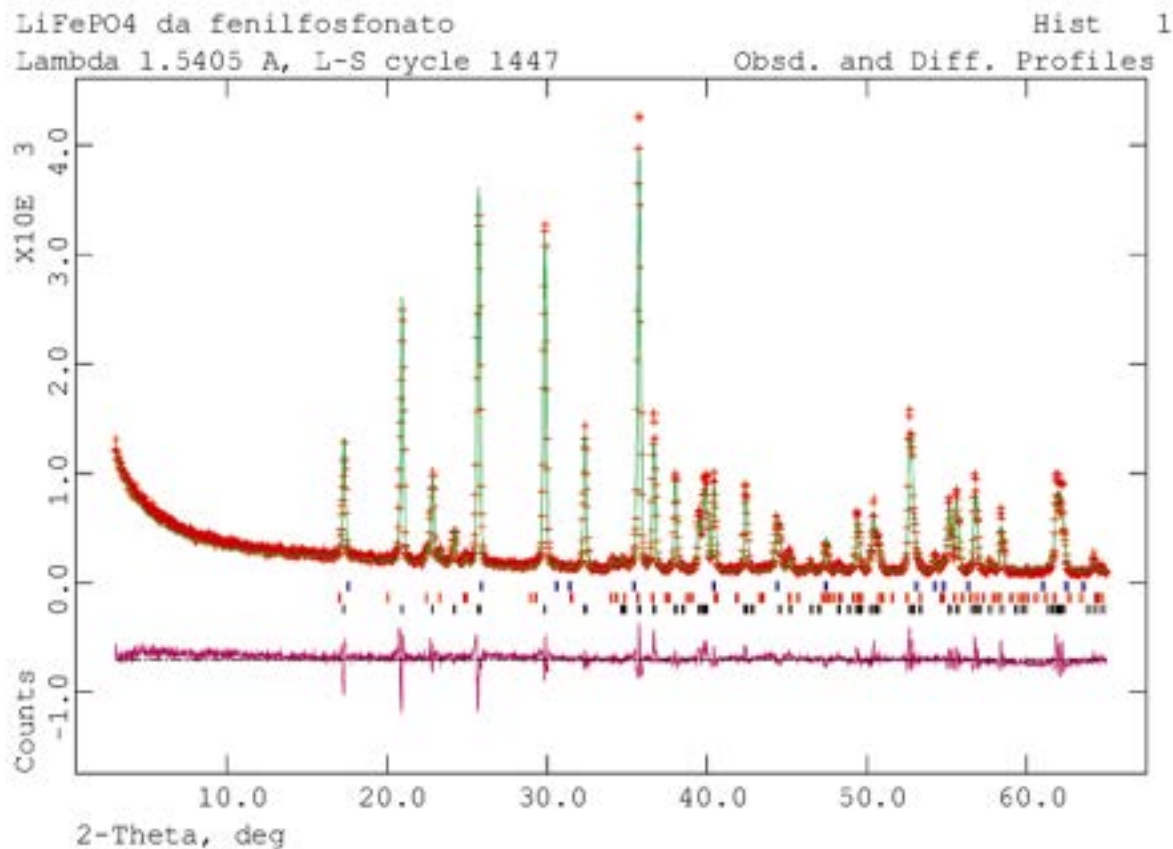


Figura 3: Diffrattogramma di polveri del Campione 3

Anche in questo caso, l'analisi del diffrattogramma da polveri ha rilevato la presenza di tre diverse fasi cristalline corrispondenti a LiFePO_4 , Li_3PO_4 e Fe_2P , con la seguente ripartizione in percentuale:

LiFePO_4 :	92,1%
Fe_2P :	2.1%
Li_3PO_4 :	5.8%

Il Campione 3 risulta essere simile a quello precedente (Campione 2), ma in questo caso la maggior parte della polvere analizzata è costituita da LiFePO_4 , mentre il fosforo di ferro e il fosfato di litio sono presenti soltanto come inquinanti, vista la scarsa quantità trovata. I parametri di cella sono: $a=10.3281$, $b= 6.006$, $c=4.6917$.

Campione 4

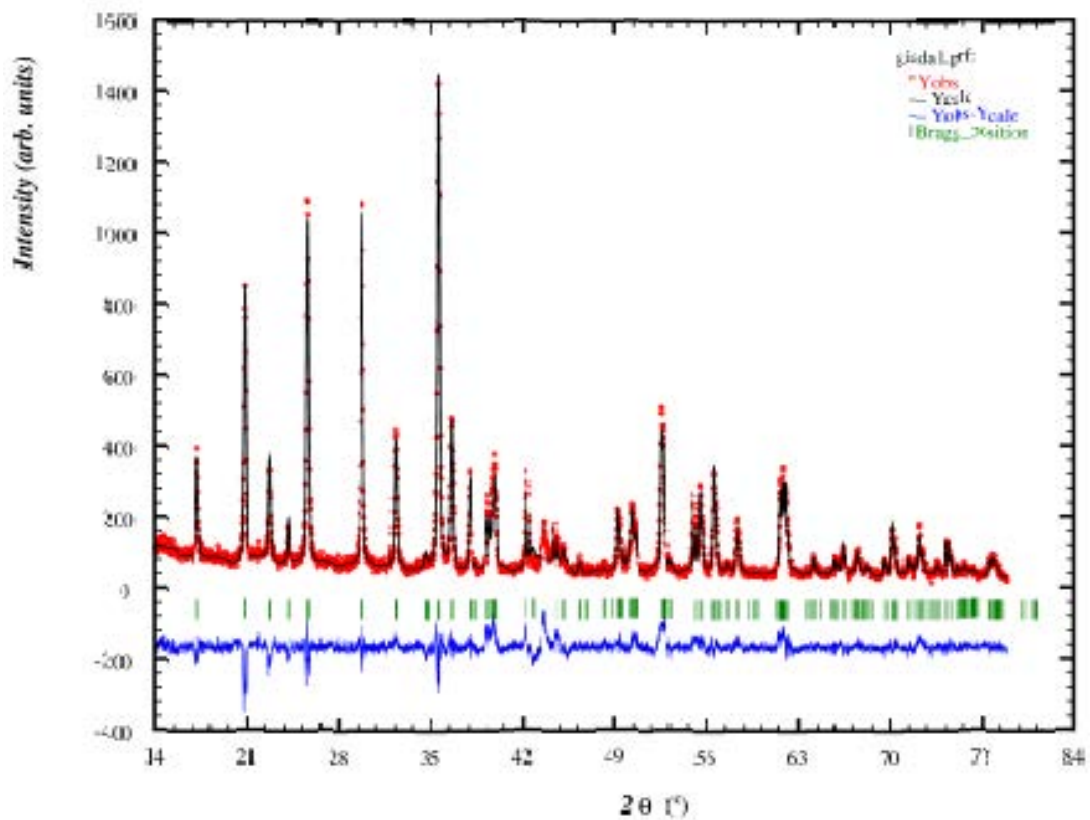


Figura 4: Diffrattogramma da polveri del Campione 4.

Il Campione 4 presenta un diffrattogramma analogo a quello del Campione 1, in quanto è presente un'unica fase cristallina corrispondente a LiFePO_4 puro, mostrando i seguenti parametri di cella: $a=10.329575$, $b=6.007761$, $C=4.692165$.

Campione 5

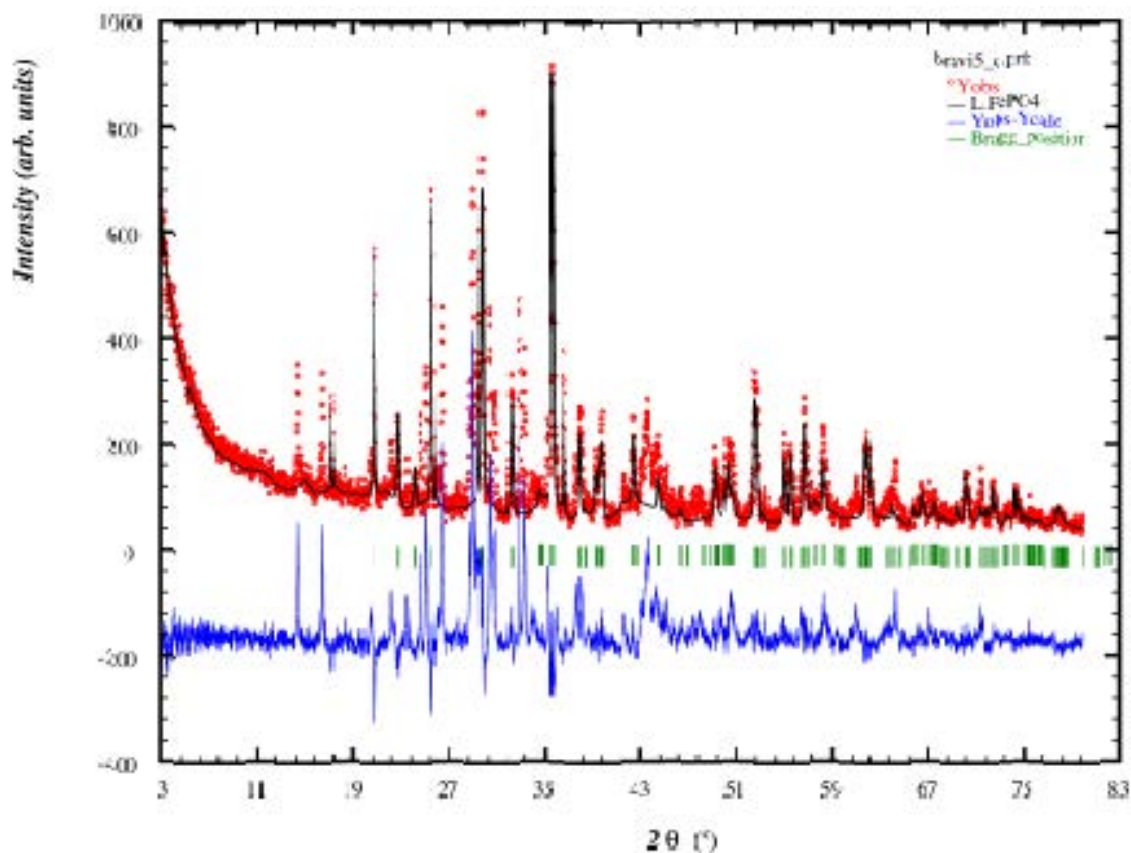


Figura 5: Diffrattogramma da polveri del Campione 5.

L'analisi strutturale del Campione 5, preparato tramite calcinazione di una miscela omogenea contenente litio fenilfosfonato e ferro fenilfosfonato monoidrato, ha mostrato la presenza di LiFePO_4 come prodotto del trattamento termico. In questo specifico caso, l'analisi strutturale non è stata completata in quanto sono presenti anche alcune altre fasi cristalline non identificabili con i campioni usati. È comunque presente la fase cristallografica ortorombica con il gruppo spaziale Pnma dell' LiFePO_4 e i parametri di cella del campione sono: $a=10,3258$, $b=6,0078$, $c=4,6919$.

Tabella 2 riassuntiva dell'analisi con i Raggi X

Campione	Parametri cristallografici			Fasi individuate e loro %
	a	b	c	
Campione 1	10.32710; 6.00620; 4.69240			Un'unica fase cristallografica corrispondente ad una struttura cristallina ortorombica con il gruppo spaziale Pnma
Campione 2	10.312,	5,997,	4,683	Sono state individuate tre fasi LiFePO ₄ : 79.65% Fe ₂ P: 15.52% Li ₃ PO ₄ : 4.83%
Campione 3	10.3281,	6.006,	4.6917	Sono state individuate tre fasi LiFePO ₄ : 92.1% Fe ₂ P: 2.1% Li ₃ PO ₄ : 5.8%
Campione 4	10.32957, 6.00776, 4.69216			Un'unica fase cristallografica corrispondente ad una struttura cristallina ortorombica con il gruppo spaziale Pnma
Campione 5	10,3258,	6,0078,	4,6919	L'analisi strutturale non è stata completata, sono presenti oltre ad Fe ₂ P ed Li ₃ PO ₄ anche alcune altre fasi cristalline non identificabili

In conclusione sembra di capire che se il primo trattamento viene fatto a 600 °C la reazione si evolve formando fasi diverse da quella dell'LiFePO₄ che non sono convertibili a litio ferro fosfato nel successivo trattamento. Questo è un risultato importante perché fissa la temperatura di sintesi.

1.3 Analisi termogravimetrica e calorimetria differenziale dei campioni 3 e 5

Campione 3

Nella seguente figura 6 è riportata l'analisi TGA eseguita sul precursore $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)\text{H}_2\text{O}]$ in ambiente inerte.

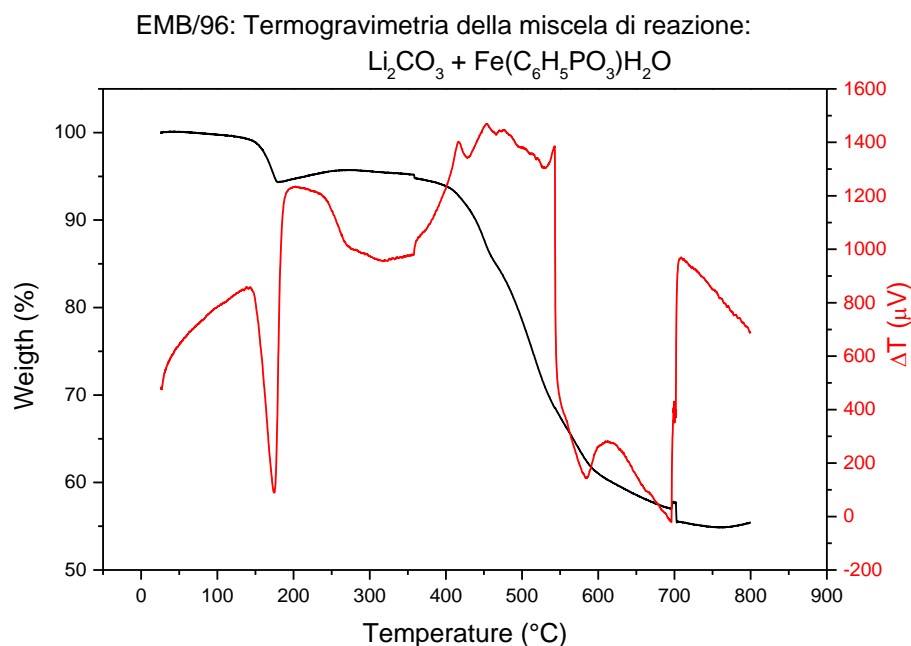


Figura 6. TGA-DSC della miscela $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)\text{H}_2\text{O}$ sotto azoto.

La curva termogravimetrica della miscela di litio carbonato e Fe(II) fenilfosfonato mostra una perdita di peso nell'intervallo di temperatura che va dalla temperatura ambiente a 200°C. Questa corrisponde all'eliminazione delle molecole di acqua coordinate agli ioni Fe(II). Un'ulteriore perdita di peso del 45%, si è registrata nella regione tra 200 e 800°C. La curva di analisi termica differenziale mostra un effetto esotermico a 450°C.

Campione 5

La figura 7 mostra l'analisi TGA-DSC dell'ibrido organico-inorganico $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)$ utilizzato come precursore del Campione 5.

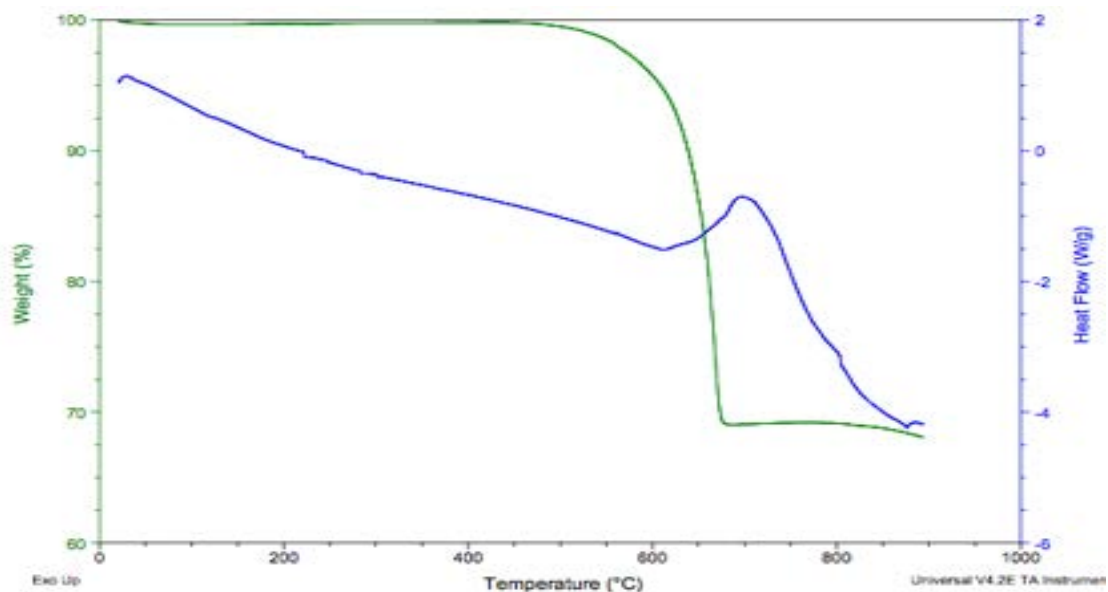


Figura 7: TGA-DSC di $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)$ tra 20 – 900 $^{\circ}\text{C}$ sotto azoto.

Dalla termogravimetria si deduce che il litiofenilfosfonato non mostra alcuna perdita di peso fino a 450 $^{\circ}\text{C}$. Questo comportamento sembra escludere sia la presenza di acqua di cristallizzazione che la presenza di acqua di coordinazione. Infatti anche il grafico DSC non mostra picchi rilevanti. Il composto inizia a perdere peso ad una temperatura superiore di 450 $^{\circ}\text{C}$ fino a 670 $^{\circ}\text{C}$. La perdita di peso complessivo risulta essere del 31 %. Dopo il raggiungimento di una temperatura superiore a 670 $^{\circ}\text{C}$, sembrano essere completate le reazioni in atto durante il trattamento termico. Infatti il peso del campione calcinato rimane pressoché invariato a temperature superiori a 670 $^{\circ}\text{C}$. Nell'intervallo di temperatura tra 450 – 670 $^{\circ}\text{C}$ si nota anche una deviazione nella curva DSC. Un calcolo, basato sulla formula $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)$, della sola parte organica presente nel composto (anello benzenico) corrisponde ad una perdita di peso pari a ca. il 45 % e quindi nettamente maggiore al 31 % di perdita osservata.

Nella seguente figura 8 è riportato l'analisi TGA eseguita con la miscela $\text{Li}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3) + \text{Fe}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)\text{H}_2\text{O}]$ in ambiente inerte.

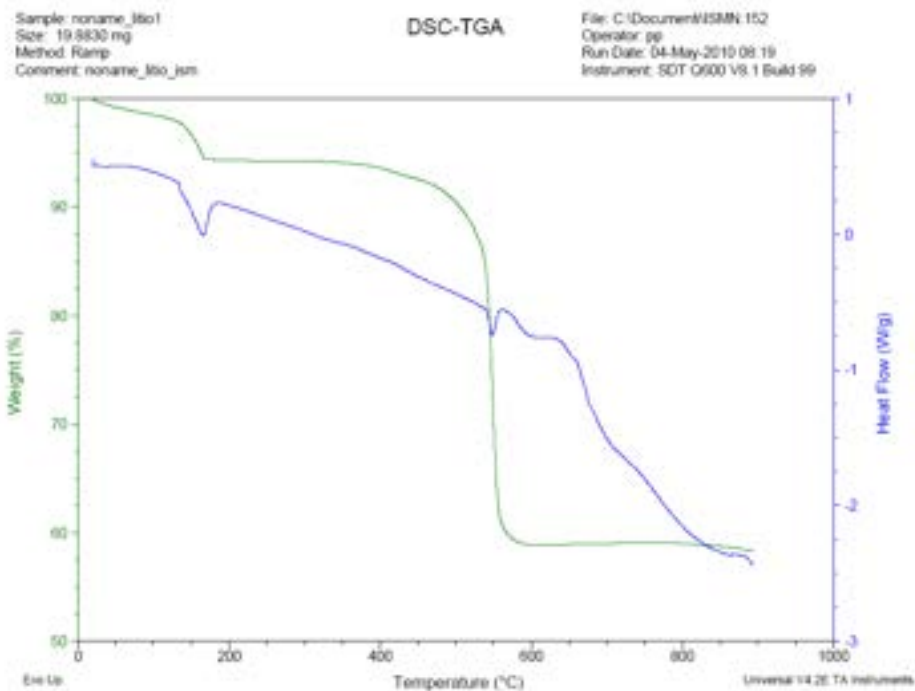


Figura 8: TGA-DSC del campione 5 tra 20 – 900 °C sotto azoto.

La miscela presenta una perdita in peso di circa il 40%, al di sotto di 600°C. In effetti a 560°C si è conclusa la perdita in peso. In conclusione, possiamo notare che 600°C sono sufficienti per calcinare una miscela che contiene litio-fenilfosfonato.

1.4 Analisi Morfologica mediante foto SEM

Campione 1

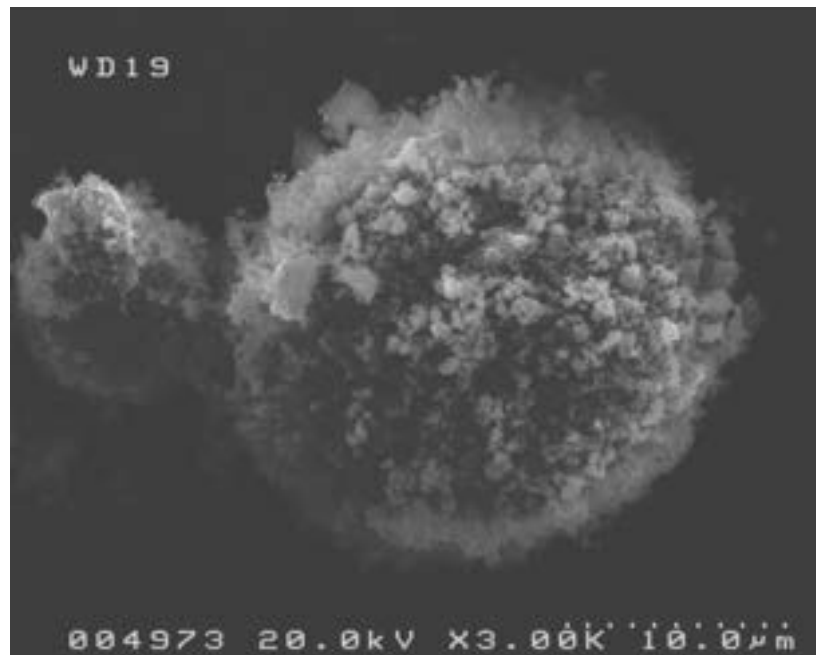


Figura 9: Microfotografia del LiFePO₄ campione 1

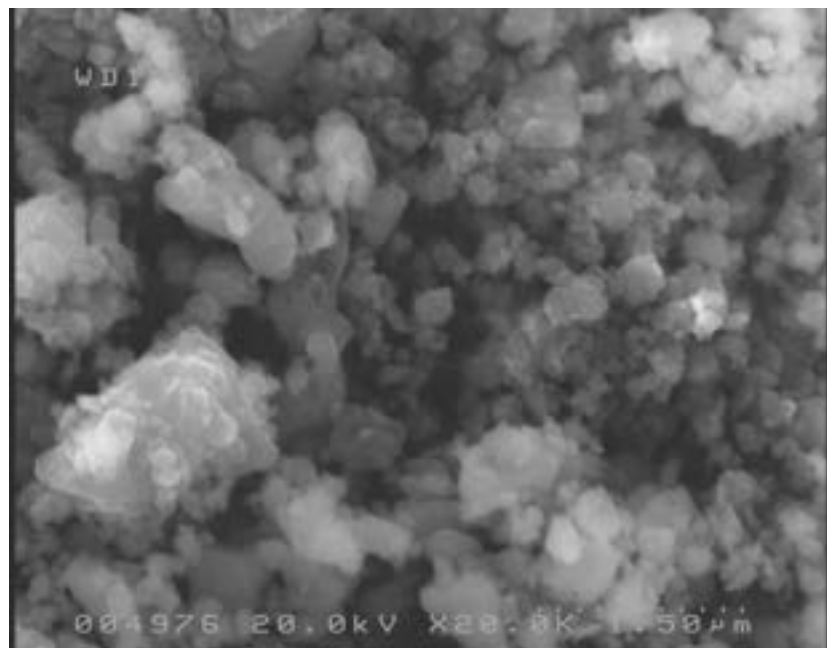


Figura 10: Microfotografia LiFePO₄ campione 1 (particolare ingrandito)

Le figure 9 e 10 sono microfotografie del LiFePO₄ relative al Campione 1. La figura 9 riporta una visione globale della distribuzione delle particelle e del loro ricoprimento di carbonio che non è

uniformemente distribuito e non ricopre totalmente i singoli grani. Tale risultato è supportato anche dalle analisi elementari in quanto la quantità di carbonio che dovrebbe ricoprire i grani per migliorare il contatto elettrico tra essi è molto bassa (2.9%). Nella figura 10 è mostrato un ingrandimento dal quale si possono ricavare le dimensioni delle particelle; la maggior parte hanno dimensioni inferiori al micron, mentre alcune sono superiori. Comunque mediamente possiamo dire di avere una distribuzione piuttosto uniforme delle particelle con diametro compreso tra i 300 e 150 nm.

Inoltre, sempre dalla figura 10, si può notare come i grani risultino piuttosto lisci, cioè non sono sufficientemente ricoperti di carbonio.

Campione 2

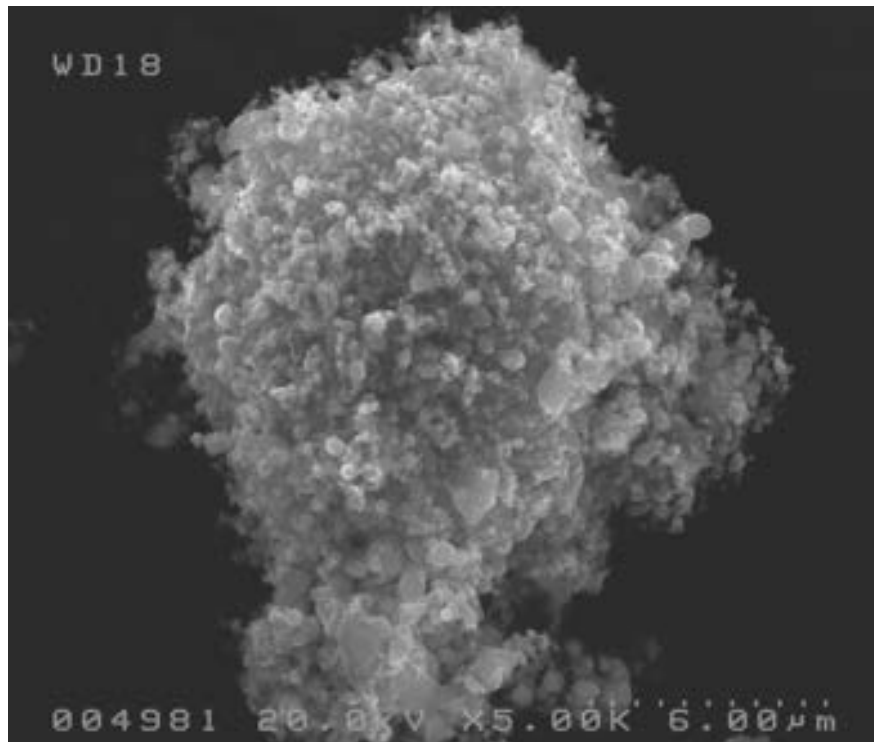


Figura 11: Microfotografia del LiFePO₄ Campione 2

La figura 11 mostra un agglomerato di particelle di LiFePO₄ che in analogia con il campione precedentemente visto, riporta particelle di dimensioni molto diverse tra loro. Però al contrario del campione 1 si può vedere una maggiore quantità di carbonio che ricopre i grani del materiale, riscontrato anche con le microanalisi che registrano 11.15 % di carbonio, quanto detto si può osservare meglio nel particolare riportato di seguito.

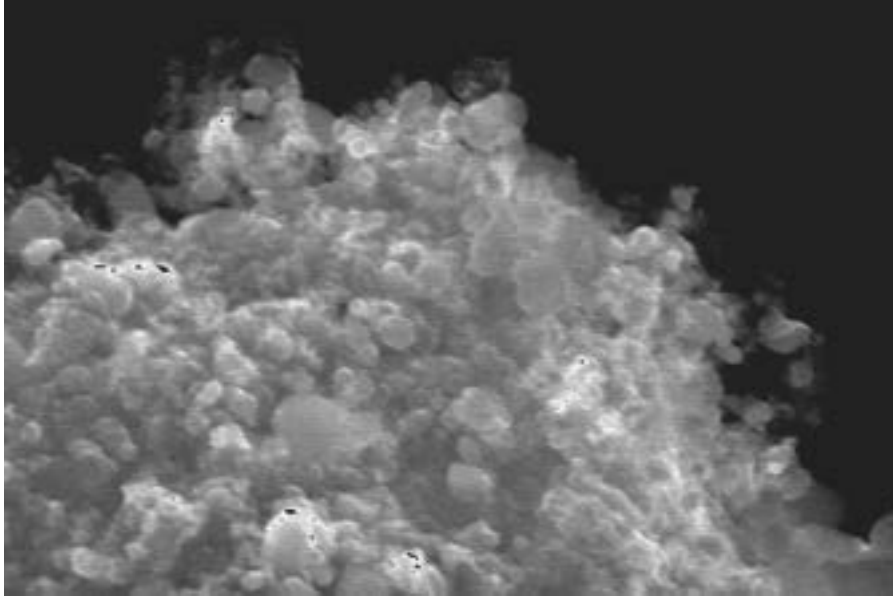


Figura 12: Particolare della microfotografia del LiFePO_4 campione 2

Il particolare della microfotografia (figura 12) permette di individuare la presenza del carbonio grafittico che ricopre le particelle. Un'analisi delle dimensioni delle particelle basata su quest'ultima immagine rivela che molte particelle sono ben al di sotto di un micron, ma le dimensioni dei grani del materiale non sono uniformi neanche in questo campione, dal momento che sono presenti grani di dimensioni molto superiori.

Anche dalla figura 13, si può notare come il ricoprimento di carbonio sia distribuito in modo abbastanza uniforme tra le particelle rispetto al campione 1 che presentava dei grani molto lisci.

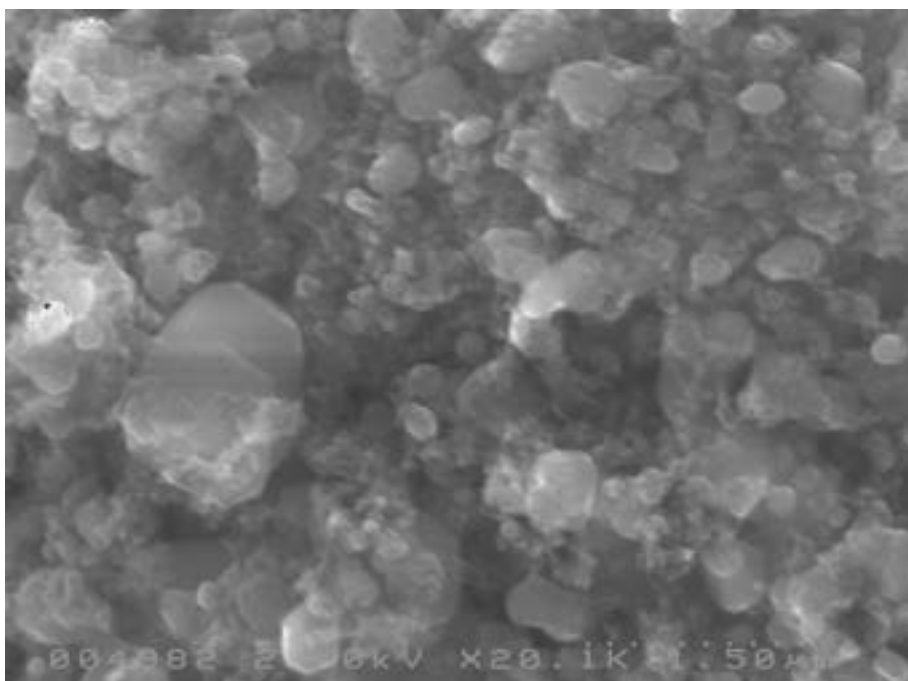


Figura 13: Microfotografia del LiFePO_4 Campione 2 (1.50 μm)

Le particelle sono piuttosto disomogenee ci sono comunque particelle molto piccole anche al di sotto dei 100 nm ed altre più grandi anche dell'ordine di 800 nm

Per il campione 3 non è stato possibile effettuare un'analisi morfologica mediante SEM a causa della scarsa quantità di prodotto disponibile.

Campione 4

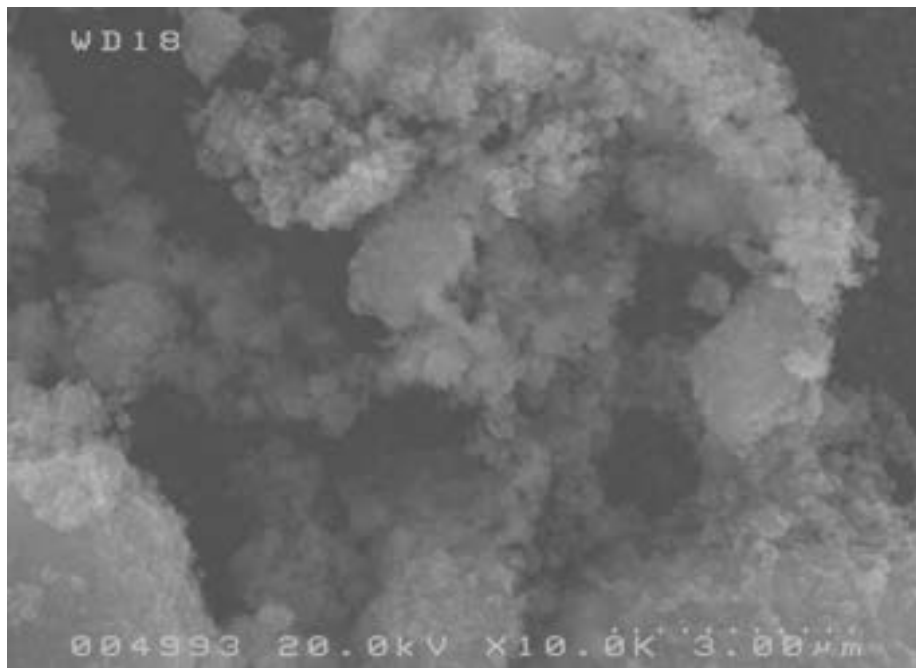


Figura 14: Microfotografia del LiFePO_4 del campione 4

La figura **14** permette una visione generale delle dimensioni delle particelle del campione 4 e della distribuzione del carbonio sulla superficie dei grani. La dimensione dei grani è estremamente ridotta, a differenza dei campioni precedentemente analizzati, inoltre si riscontra la presenza di una elevata quantità di carbonio presente sulla superficie dei grani. In questo caso le analisi elementari hanno evidenziato la presenza di carbonio pari a 9,80 %.

La quasi completa copertura dei singoli grani con carbonio è visibile con maggiore precisione nella figura seguente (figura **15**).

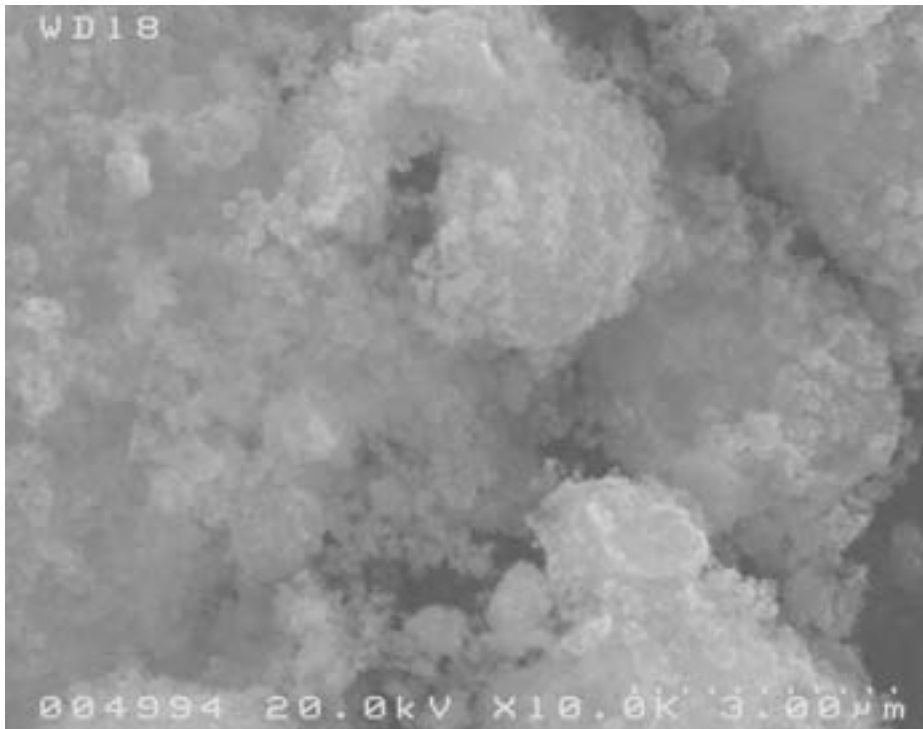


Figura 15: Microfotografia di LiFePO₄ campione 4

La figura **16** (dettaglio della Figura **15**) mostra un grano abbondantemente ricoperto di carbonio.

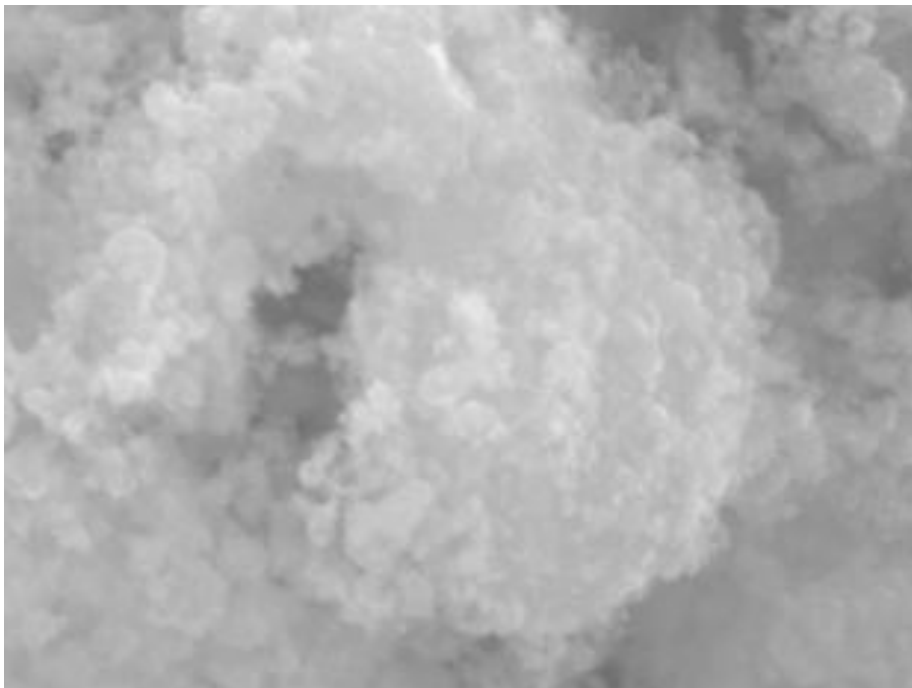


Figura 16: Particolare della figura 15

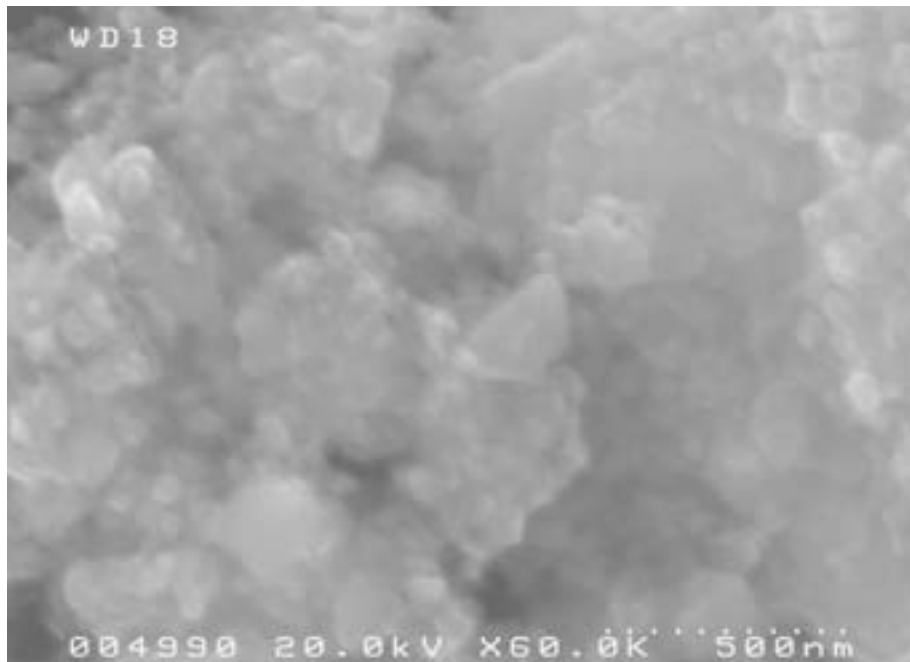


Figura 17: Microfotografia di LiFePO_4 del campione 4

Da questa immagine (figura **17**) si nota che l' LiFePO_4 , è formato da agglomerati di particelle di dimensioni dell'ordine dei 100 nm e ciò costituisce un buon risultato in termini di contatto elettrico tra le particelle.

Campione 5

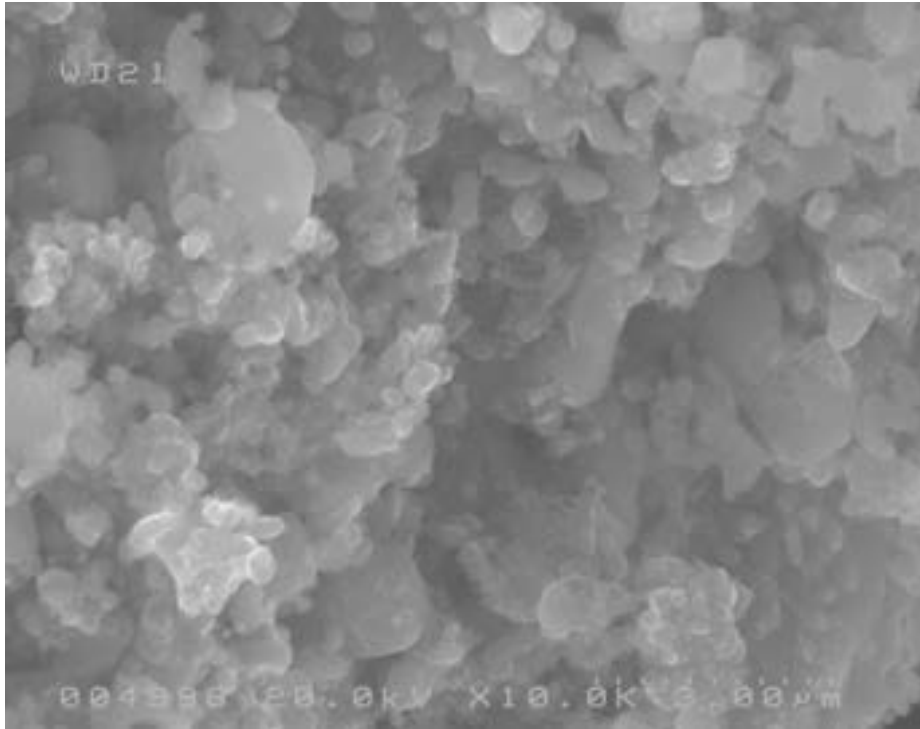


Figura 18: Microfotografia del LiFePO_4 Campione 5

Attraverso questa immagine (figura **18**) si può notare che il campione 5 è costituito da grani di dimensioni sopra al micron e soprattutto è importante osservare che i grani mostrano una superficie estremamente liscia, ciò sta ad indicare che la quantità di carbonio presente nel composto è bassa, in accordo con le microanalisi che riportano una quantità di carbonio pari a 6.45%.

Questo aspetto è meglio chiarito dalla figura seguente.

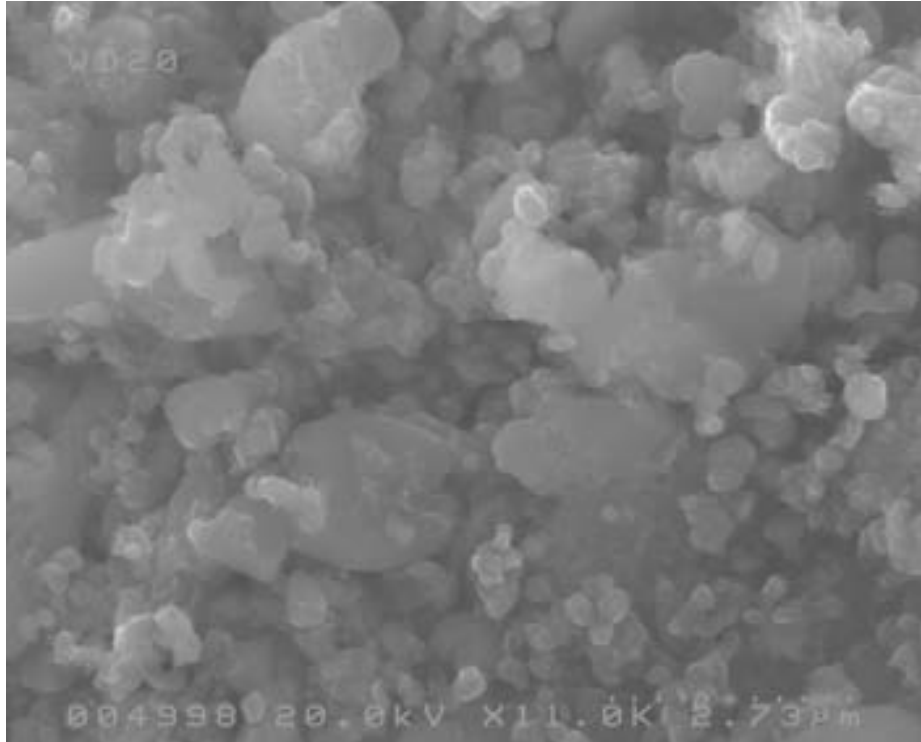
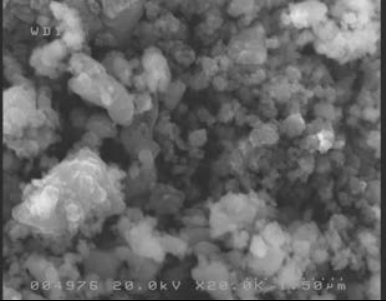
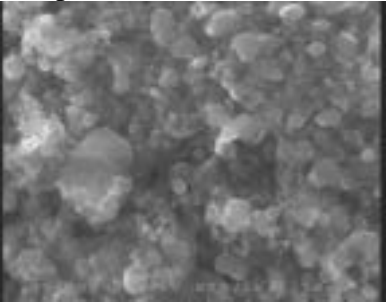
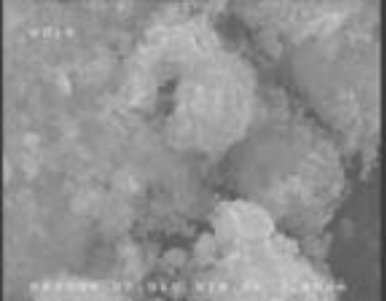
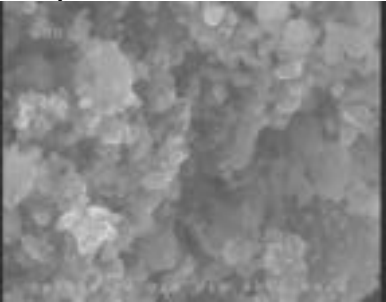


Figura 19: Microfotografia del LiFePO₄ campione 5

Nella figura **19**, infatti si vedono molti grani di dimensioni superiori ai 2 μm , anche se un grosso numero di particelle hanno dimensione di 600 nm ed anche di 300 nm.

Il campione 5, così come il campione 1, non sembrano avere caratteristiche ottimali per ottenere buone prestazioni elettrochimiche, in quanto hanno dei grani di dimensioni elevate e soprattutto la quantità di carbonio presente nel composto non è sufficiente a garantire un contatto intimo tra le particelle.

Tabella 3 riassuntiva dell'analisi al SEM

Campioni		
<p>Campione 1</p> 	<p>Le particelle sono abbastanza uniformi mediamente dell'ordine di 150 nm, anche se ci sono molte particelle più piccole</p>	<p>C=2.99% ; H=0.109% N=0% ; S=0%</p>
<p>Campione 2</p> 	<p>Le particelle sono piuttosto disomogenee ci sono particelle molto piccole anche al di sotto dei 100 nm ed altre più grandi anche dell'ordine di 800 nm, ben ricoperte dal carbone</p>	<p>C=11.15% ; H=0% N=0% ; S=0%</p>
<p>Campione 3</p>		<p>C=13.26% ; H=0% N=0% ; S=0%</p>
<p>Campione 4</p> 	<p>In questo campione le particelle sono uniformi e con dimensioni dell'ordine dei 100 nm, ben ricoperte dal carbone</p>	<p>C=9.80% ; H=0% N=0% ; S=0%</p>
<p>Campione 5</p> 	<p>In questo campione le particelle sono disomogenee con dimensione mediamente di 300 nm fino ad avere particelle anche di 600 o più nm</p>	<p>C=6.45% ; H=0.12% N=0% ; S=0%</p>

1.5 Le prove elettrochimiche.

Preparazione del catodo

Composizione:

85% di LiFePO_4 come ottenuto dalla sintesi ciascun campione con il contenuto di carbonio

10% carbone Super P

5% PVDF.

La massa del materiale attivo veniva calcolata di volta in volta tenendo presente tutto il carbone, quello di sintesi più quello aggiunto.

Il tutto si amalgama in NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone), mediante l'azione di un mulino con giare e biglie di agata per 3 ore.

La pasta, così preparata, viene stesa su un nastro di Al (domopak) utilizzando uno strumento a coltello mobile che consente di spalmare uniformemente la pasta, ottenendo uno slurry abbastanza omogeneo.

Il tutto è stato fatto seccare in stufa a 55°C fino a completa evaporazione del solvente, poi in stufa sotto vuoto a 90°C per 1 ora. Il nastro viene poi passato nel laminatoio. Da questo nastro si ottengono dei dischi di 0.87 mm di diametro che vengono ulteriormente seccati e conservati in dry box.

Allestimento della cella

Come cella è stato utilizzato un raccordo di tipo idraulico (in polipropilene) a "T" a tenuta, dotato di pistoni di acciaio che servono da portacorrente, e mantengono il pacchetto, costituito dalla sequenza anodo/separatore/catodo, ben compatto. Come elettrolita è stato usato una soluzione 1M di LiPF_6 in etilene carbonato (EC) e dimetilcarbonato (DMC) con un rapporto 1:1 in peso. Il separatore usato è un foglio di lana di vetro (GFD A) di spessore 0.4 mm a secco.

Le prove galvanostatiche sono state fatte fissando la corrente di scarica in base ai grammi di materiale attivo degli elettrodi in modo da effettuare scariche a C/n rate desiderato; il valore della capacità dell' LiFePO_4 per il calcolo è stato preso quello teorico cioè 170 mAh/g .

La carica è stata fatta alla stessa corrente fino al raggiungimento di un potenziale di 4.0 V poi si innescava automaticamente una carica potenziostatica a 4.25 volt che si interrompeva quando la corrente raggiungeva 1/10 del valore di corrente impostato per la carica galvanostatica.

Campione 1

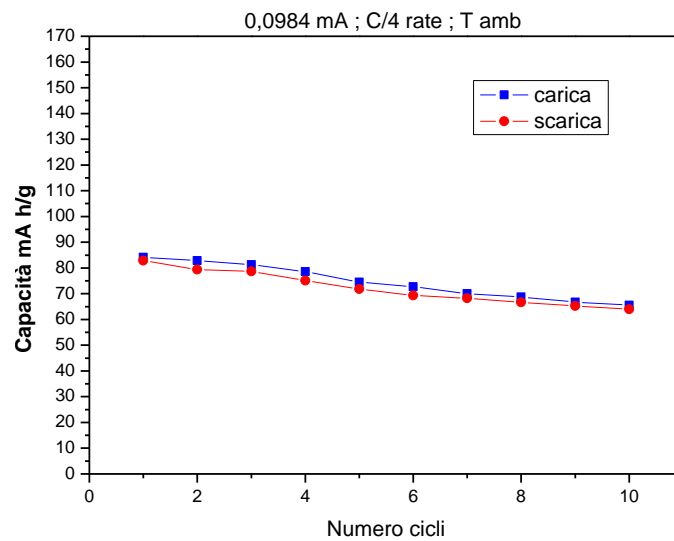


Figura 20: Capacità in funzione del numero di cicli del campione 1

Il Campione 1, se viene ciclato a C rate, fornisce una capacità non soddisfacente, e anche quando si cicla a C/4 la sua capacità è comunque bassa. Abbiamo attribuito questo comportamento al fatto che nel campione 1 c'è solo 2.99% di C di sintesi.

Campione 2

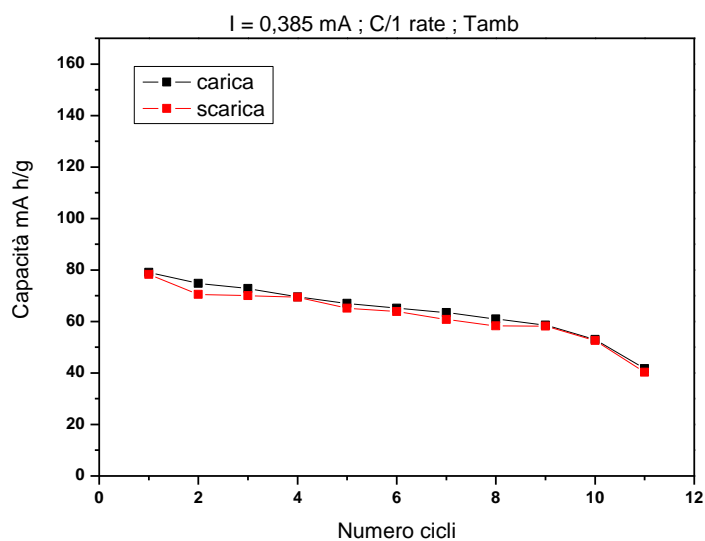


Figura 21: Capacità in funzione del numero di cicli del campione 2

Grazie al suo maggiore contenuto di carbonio di sintesi e all'elevato contenuto di Fe_2P (15.52%), che entrambi migliorano il contatto elettrico delle particelle, si riesce a ciclare a C rate, ma la sua capacità è bassa sia per la presenza di particelle piuttosto grandi sia per la presenza di fasi diverse (4.83% di Li_3PO_4), e quest'ultima non essendo elettrochimicamente attiva incide sulla capacità specifica.

Campione 3

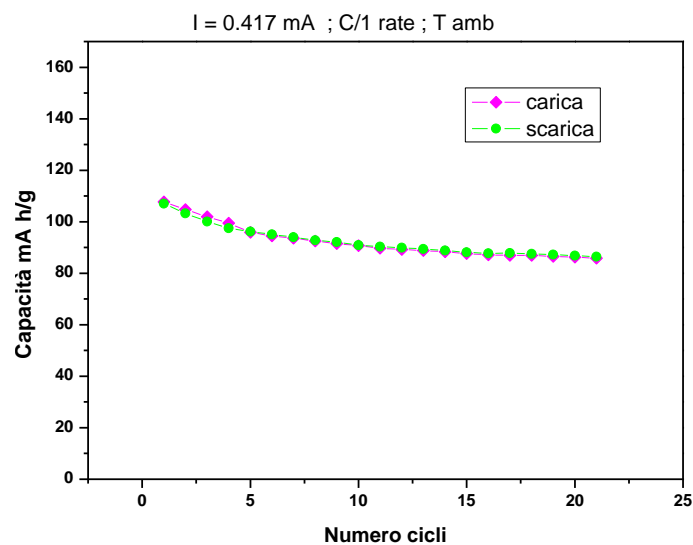


Figura 22: Capacità in funzione del numero di cicli del campione 3

Grazie al suo maggiore contenuto di carbonio di sintesi e alla presenza di Fe_2P (2.1%), si riesce a ciclare il campione a C rate, con una buona capacità, ma la presenza di Li_3PO_4 (5.8%), non essendo questa elettrochimicamente attiva, incide sulla capacità specifica.

Campione 4

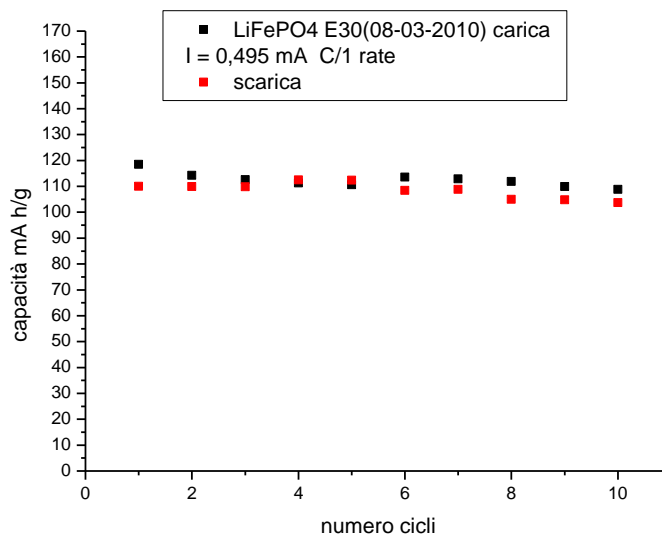


Figura 23: Capacità in funzione del numero di cicli del campione 4

Il campione 4, è quello che ha dato le migliori prestazioni in cella, infatti aveva tutti i requisiti per la buona funzionalità, un buon contenuto di carbonio di sintesi, particelle molto piccole e la sola fase cristallina LiFePO_4 .

Campione 5

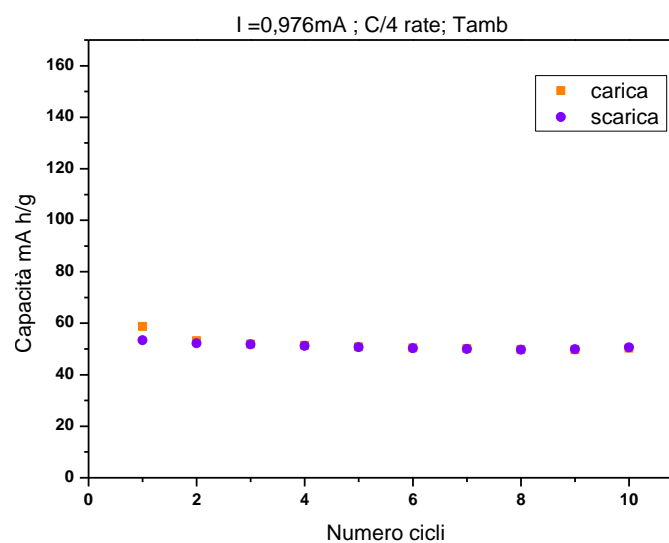


Figura 24: Capacità in funzione del numero di cicli del campione 5

Per quanto riguarda questo campione in cui noi avevamo riposto le migliori aspettative è risultato quello che ha dato le peggiori prestazioni elettrochimiche.

Era nostro intento riuscire a preparare LiFePO_4 a partire dai precursori Li fenilfosfonato e Fe fenilfosfonato [$\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3$ e $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)$], che potessero dare al contempo tutti gli elementi necessari alla formazione della fase di litio ferro fosfato e in più una quantità di carbonio di sintesi autosufficiente per una buona conducibilità elettronica.

Già dall'analisi elementare ci siamo accorti che non eravamo riusciti nel nostro intento, infatti la quantità di carbonio di sintesi è pari al 6.45% in peso, ben al di sotto di quello trovato nei campioni 3 e 4. Inoltre dai raggi X ci siamo accorti che il campione era formato da più fasi come Fe_2P ed Li_3PO_4 più altre fasi cristalline non identificabili. Le prove elettrochimiche sono la risposta di tutte queste componenti.

L'idea di partenza non è male, solo che occorre fare ulteriori prove per cercare le condizioni di sintesi appropriate, che a questo punto, possiamo dire sono diverse da quelle da noi usate.

2. TiO₂

Il titanato di litio (LTO) $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ è ottenuto dalla litiazione dell'ossido di titanio, un materiale molto comune, economico e non tossico. Può essere inoltre ottenuto per sintesi diretta, e si trova anche in natura. Il LTO ha una struttura a spinello, che soffre meno dei problemi di conducibilità elettronica che affliggono l' LiFePO_4 , grazie al fatto che la sua struttura è costituita da un network tridimensionale di ottaedri TiO_6 , collegati tra loro da uno spigolo, e gli ioni di litio strutturali sono contenuti negli spazi vuoti. Esso è in grado di intercalare altri ioni di litio, sempre in un network tridimensionale, formando $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, incorporando quindi uno ione di litio ogni 4 atomi di ossigeno, con una variazione di volume prossima a zero: grazie a questa ed ad altre attraenti proprietà, il titanato di litio è stato studiato molto negli ultimi anni come materiale attivo per le batterie Li-Ion.

Infatti, il suo uso nell'anodo di tali batterie potrebbe aiutare a risolvere molti dei problemi che caratterizzano il materiale anodico scelto per le batterie Li-Ion classiche, e cioè la grafite. La grafite è in grado di intercalare ioni di litio a potenziali simili, di poco superiori, al potenziale di riduzione degli ioni di litio a litio metallico, e anche se questa condizione contribuisce alla massimizzazione del potenziale di cella di una batteria Li-Ion carica, essa genera problemi intrinseci. Oltre al problema legato all'instabilità dell'elettrolita, di cui si è già parlato, l'anodo a base di grafite risulta poco tollerante nei confronti della sovraccarica della batteria: questa infatti potrebbe portare alla formazione di dendridi di litio metallico sulla superficie dell'anodo. Se anche un solo dendrite riuscisse ad attraversare il separatore ed ad entrare quindi in contatto con l'anodo, si genererebbe un corto circuito.

Le scariche elettriche conseguenti al corto circuito innalzerebbero la temperatura dell'elettrolita, con aumento della pressione nell'involucro della batteria ed eventuale sviluppo di reazioni indesiderate. Se la pressione aumenta troppo la batteria può esplodere, e l'esplosione può essere intensificata da una combustione dell'elettrolita, che si trova ormai ad alta temperatura, e dalla reazione del litio metallico formatosi con l'umidità dell'aria, con pericolosa produzione di idrogeno. Se si ha intenzione di progettare una batteria Li-Ion intrinsecamente sicura è quindi importante che i potenziali che caratterizzano tale batteria siano lontani dal potenziale di riduzione del litio.

Il titanato di litio è in grado d'intercalare ioni di litio a un potenziale di circa 1.5V vs. Li^+/Li , all'interno dell'intervallo di stabilità elettrochimica degli elettroliti comunemente usati e sufficientemente lontano dal potenziale di riduzione del litio. La sua capacità teorica è 172 mAh/g. Anche nel caso del LTO le reazioni di litiazione/delitiazione sono caratterizzate dalla presenza di 2

fasi, e ciò significa che il profilo di voltaggio è piatto, quindi l'intercalazione avviene a un potenziale circa costante.

Nel nostro laboratorio è stato recentemente messo a punto un procedimento di sintesi, semplice ed efficiente, del TiO_2 che porta ad ottenere un ossido di titanio nanostrutturato con morfologia nanotubica. Si è voluto quindi indagare se litiando tale struttura si poteva ottenere un Titanato di litio in grado di assolvere al compito di anodo nelle batterie litio-ione.

2.1 sintesi dell'ossido di titanio

Per quanto riguarda la sintesi dell'ossido di titanio da utilizzare come anodo in celle al litio ioni, sono state usate delle lastre di Titanio le quali sono state trasformate superficialmente in sistemi nanotubolari di TiO_2 attraverso i seguenti trattamenti:

- Pre-trattamento.
- Pre-anodizzazione.
- Anodizzazione elettrochimica.
- Pre-trattamento termico.
- Trattamento termico.

Il quadro generale dei trattamenti effettuato ai vari campioni è mostrato in tab.1.

a. Pre-trattamento.

Le lastre di Titanio (vedi tab.4) vengono sottoposte ad un decapaggio in una soluzione di $\text{HF} \setminus \text{HNO}_3$ in rapporto volumetrico di 1:3 e diluita con acqua distillata fino ad un volume di 100ml, al fine di eliminare lo strato di ossido superficiale e le varie impurezze presenti. Altri campioni hanno invece subito un trattamento "soft", che consiste nel lavaggio in acqua e sapone assistito da ultrasuoni, seguito da un risciacquo in etanolo puro e poi asciugato sotto un flusso di azoto.

b. Pre-anodizzazione.

Vari campioni (tab.1) sono stati sottoposti ad un trattamento di pre-anodizzazione in modo tale da ottenere uno strato di ossido superficiale uniforme. In questo caso, dopo il pretrattamento a) il Titanio viene inserito in una cella a tre elettrodi contenente una soluzione di KOH 1M e sottoposto

a un trattamento galvanostatico tramite un generatore Solartron 1286ad una densità di corrente prefissata ($1 \div 10 \text{ mA/cm}^2$) per tre minuti. Il contro elettrodo è costituito da una lamina di Pt, mentre il riferimento è un elettrodo di calomelano standard (SCE).

Tabella 4 riepilogo dei vari campioni trattati.

N° Campione	Pre-trattamento	Pre-anodizzazione	Anodizzazione	Pre-trattamento termico	Ttrattamento termico
1	Decapato in HNO ₃ -HF - 3 min	5 mA 3min in KOH 1 M	60 V x 3 h in GE+1%H ₂ O + 0,32 NH ₄ F		3 h a 600°C
3	Decapato in HNO ₃ -HF - 3 min	5 mA 3min in KOH 1 M	60 V x 6 h in GE+1%H ₂ O + 0,32 NH ₄ F		1 h a 580°C
6	Ultrasuoni 20min in acqua/sapone Risciacquo in acqua e in etanolo Asciugato in N ₂	3 mA 3min in KOH 1 M	60 V x 6 h in GE+1%H ₂ O + 0,32 NH ₄ F		1 h a 580°C
12	Decapato in HNO ₃ -HF - 3 min	1 mA 3min in KOH 1 M	60 V x 6 h in GE+1%H ₂ O + 0,25 NH ₄ F	overnight in Isopropilico + TT 80-100°C -0,7bar	1 h a 580°C
13	Decapato in HNO ₃ -HF - 3 min	1 mA 3min in KOH 1 M	60 V x 6 h in GE+1%H ₂ O + 0,25 NH ₄ F	overnight in Isopropilico + TT 80-100°C -0,7bar	1 h a 560°C
14	Decapato in HNO ₃ -HF - 3 min	1 mA 3min in KOH 1 M	60 V x 6 h in GE+1%H ₂ O + 0,25 NH ₄ F	overnight in Isopropilico + TT 80-100°C -0,7bar	1 h a 540°C
15	Decapato in HNO ₃ -HF - 3 min	1 mA 3min in KOH 1 M	60 V x 6 h in GE+1%H ₂ O + 0,25 NH ₄ F	overnight in Isopropilico + TT 80-100°C -0,7bar	1 h a 520°C
16	Decapato in HNO ₃ -HF - 3 min	1 mA 3 min in KOH 1 M	60 V x 6 h in GE+1%H ₂ O + 0,25 NH ₄ F	overnight in Isopropilico + TT 80-100°C -0,7bar	1 h a 500°C

c. Anodizzazione elettrochimica.

L'anodizzazione, e quindi la crescita dei nano-tubi di TiO₂, è stata effettuata utilizzando una soluzione di Glicole Etilico con 1wt% di H₂O distillata e 0,25wt% di NH₄F e applicando un potenziale costante di 60V per 6 ore tra un catodo di Pt e un anodo di titanio Fig. 1.

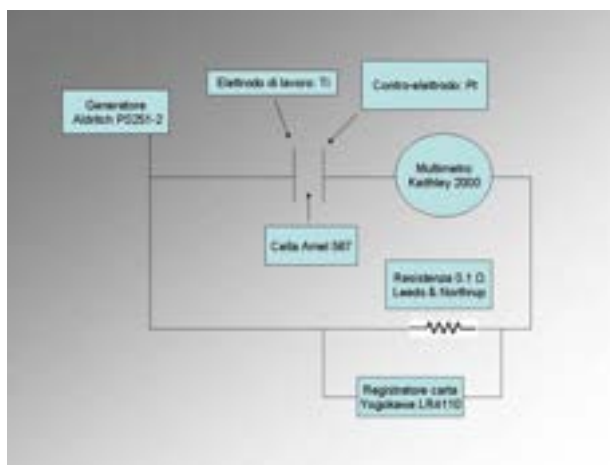


Fig. 25: Cella di anodizzazione per la crescita dei nano tubi di TiO_2 .

d. Pre-trattamento termico.

Per alcuni campioni è stato predisposto un ulteriore passaggio prima del trattamento termico, al fine di eliminare l'acqua residua rimasta dopo l'anodizzazione. La lastrina è stata, infatti, lasciata durante la notte in alcool isopropilico e poi sottoposta ad un trattamento termico ad 80-100 °C ad una pressione controllata di 0,7 bar in un forno.

e. Trattamento termico.

Le proprietà del TiO_2 dipendono dalla sua cristallinità e dalla sua morfologia. La titania presenta generalmente tre forme principali che sono l'anatasio, il rutilo e la brookite (fig.2) che differiscono per la struttura cristallografica. Il trattamento termico serve a cristallizzare i nano-tubi, ottenuti in fase amorfa dopo il processo di anodizzazione, in modo da poterne ottimizzare le prestazioni in cella. Da quanto riportato in letteratura sembra che la struttura che si presta meglio all'intercalazione dello ione litio sia l'anatase.

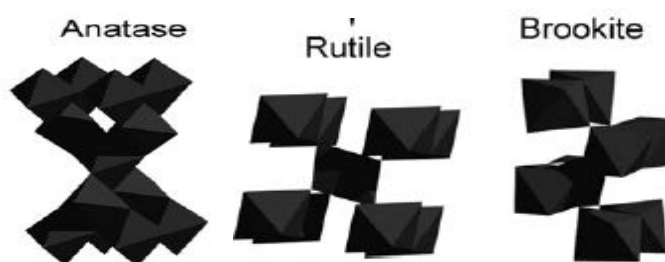


Fig. 26: Struttura dell'anatasio (tetragonale), rutilo (tetragonale) e brookite (orto rombico)

La cristallizzazione in fase di anatase inizia, indipendentemente dal tipo di atmosfera, ad una temperatura di 280°C, nel centro dei nano-tubi, lasciando amorfa la restante parte (fig.3.a). Aumentando la temperatura si favorisce la crescita dei cristalliti all'interno dei nano-tubi (fig.3.b). A 430°C, in ambiente d'ossigeno, inizia anche la formazione del rutilo all'interfaccia nano-tubo/titanio metallico, tuttavia, questa crescita non influenza la cristallizzazione dei nano-tubi nella forma anatase (fig.3.c). I dati in letteratura stabiliscono un trattamento termico ottimale in ambiente di ossigeno puro secco non oltre 580°C al fine di evitare un'abnorme crescita del rutilo all'interfaccia che può provocare fratture dell'intero substrato di ossido di titanio dal supporto metallico (fig.3.e).

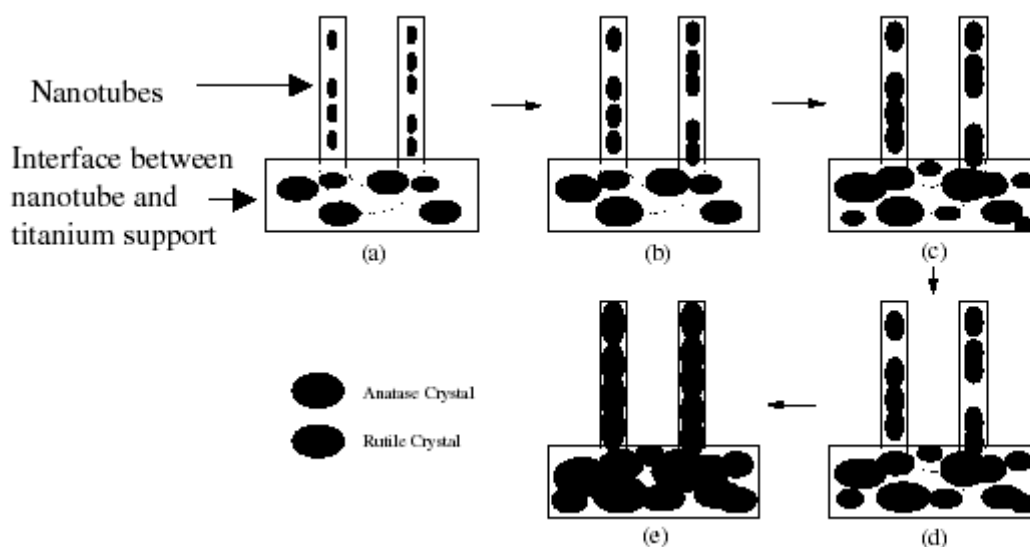


Fig. 27: Rappresentazione schematica della cristallizzazione dei sistemi nano tubolari di TiO₂: a) nucleazione dei cristalli di anatase ad un temperatura di 280 °C; b) crescita dei cristalli di anatase ad elevate temperature; c) nucleazione dei cristalli di rutilo a 430°C; d) crescita dei cristalli di rutilo a più alte temperature; e) completa trasformazione dei cristalli di rutilo a 620°C

2.2 Analisi al SEM

Qui di seguito riporto le analisi al SEM dei campioni preparati secondo le indicazioni della tabella 4

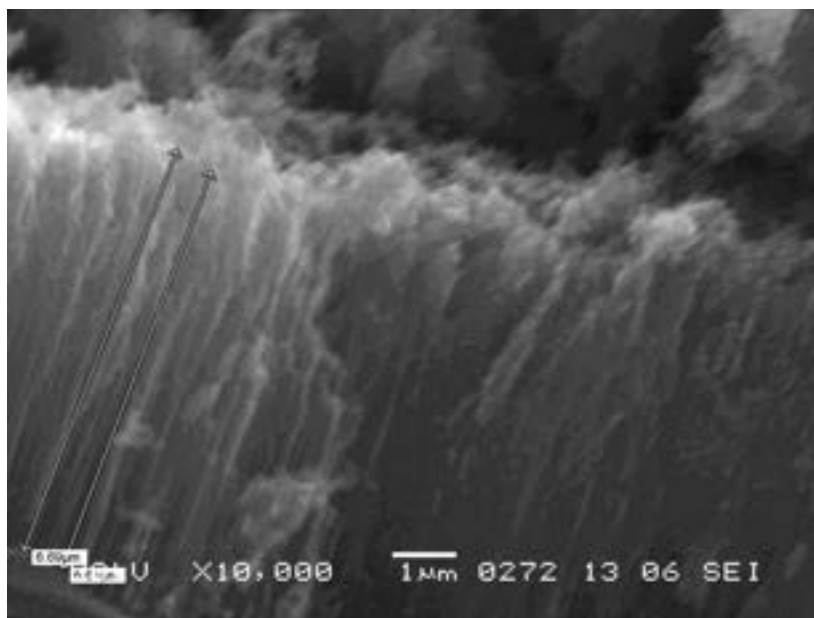


Fig. 27: Analisi SEM del campione 1 dopo anodizzazione a 60V per 3h in soluzione di glicole etilenico contenente 1% wt di NH_4F e 0,32% wt di H_2O .

Le figure 28 e 29, mostrano le immagini SEM dei campioni 3 e 6. La prima evidenza che il raddoppio del tempo di anodizzazione produce sistemi nano-tubolari di lunghezza 4 volte superiore ($\sim 27,1 \mu\text{m}$). La seconda invece rivela che un pretrattamento soft (Lavaggio con ultrasuoni per 20min in acqua/sapone e risciacquo in acqua e in etanolo Asciugato in N_2 e preanodizzazione di 3 mA per 3 min in KOH) produce sistemi nano-tubolari di lunghezza 2 volte superiore ($\sim 11,7 \mu\text{m}$).

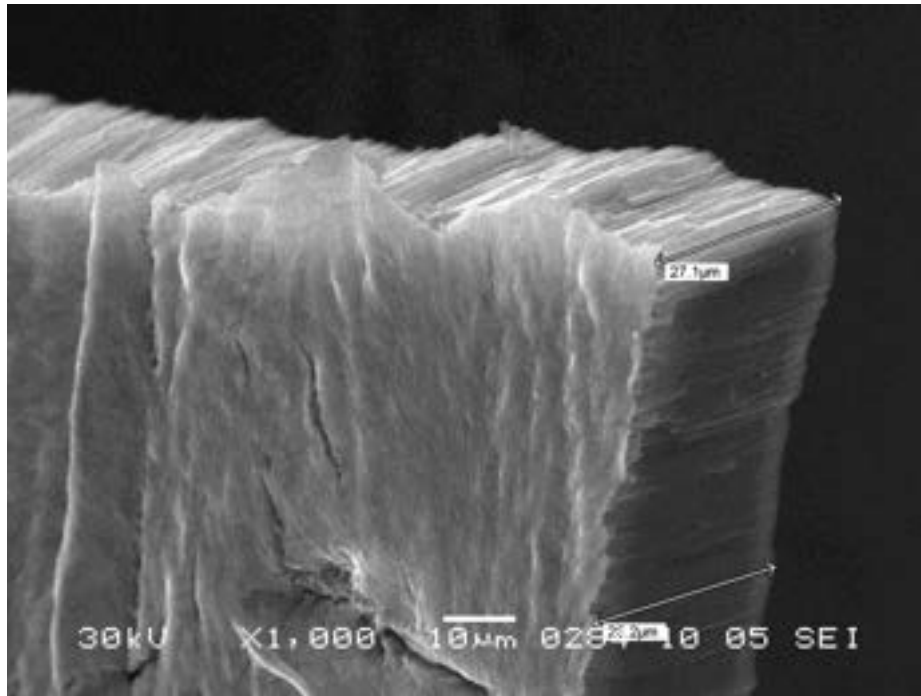


Fig. 28: Analisi SEM del campione 3 dopo anodizzazione a 60V per 6h in soluzione di glicole etilenico contenente 1% wt di NH_4F e 0,32% wt di H_2O

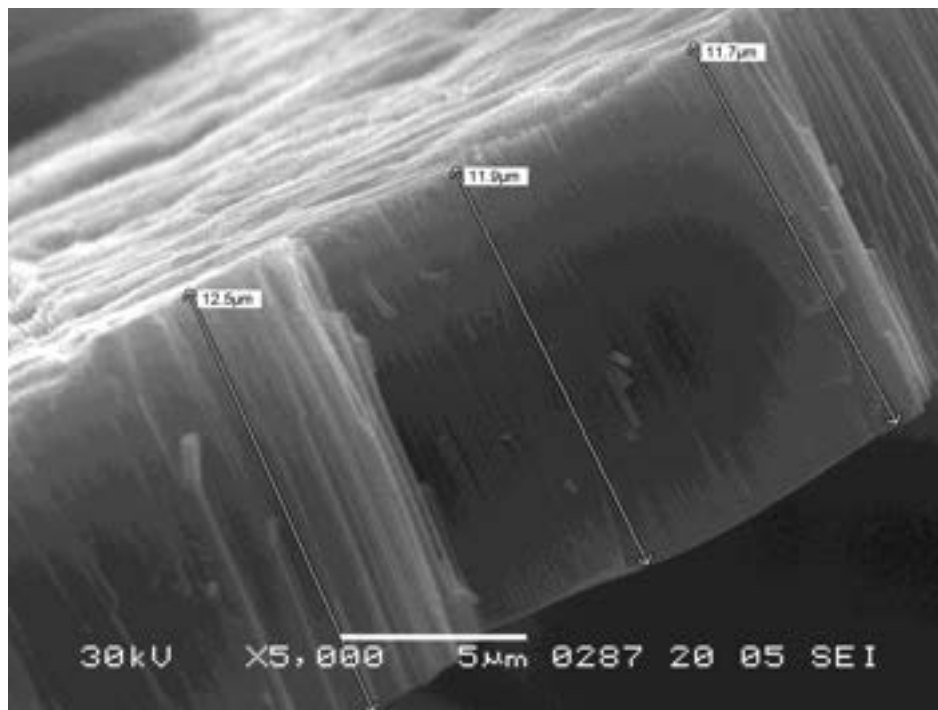


Fig. 29: Analisi SEM del campione 6 dopo pre-trattamento —soft e anodizzazione a 60 V per 6 h in soluzione di glicole etilenico contenente NH_4F 1 wt% e H_2O 0,32 wt%

In queste ultime due foto si vede la struttura tubolare (diametro esterno di ~ 100 nm) e se ne può valutare anche la dimensione del canale (~ 30 nm).

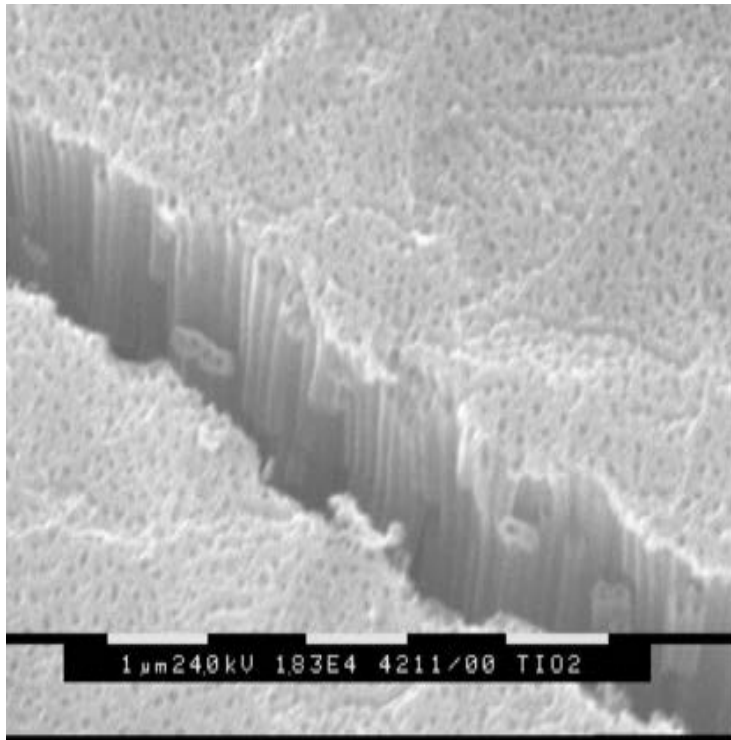


Fig. 30: Analisi SEM del campione 12 dopo anodizzazione a 60V per 3h in soluzione di glicole etilenico contenente 1% wt di NH_4F e 0,32% wt di H_2O .

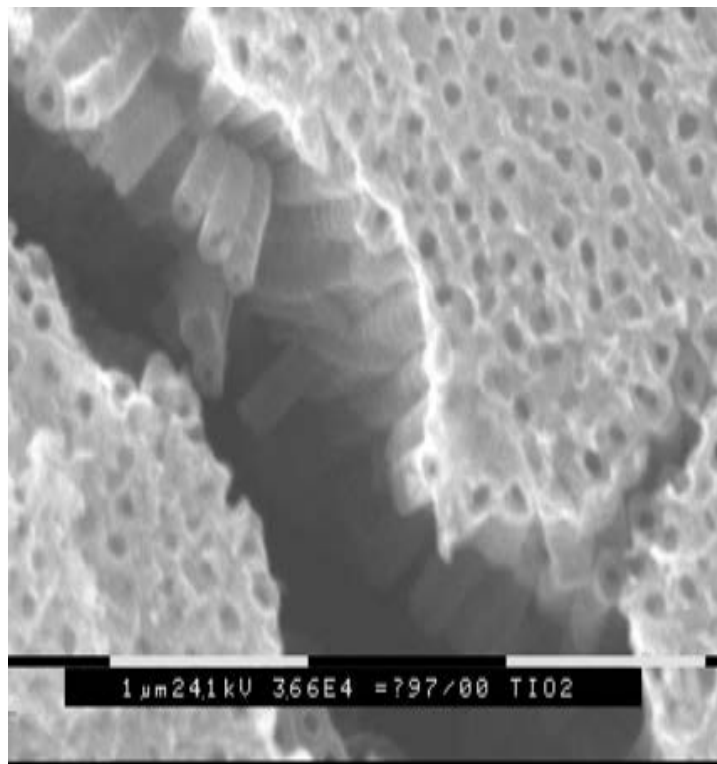


Fig. 31: Analisi SEM. Ingrandimento della foto 30

2.3 Prove elettrochimiche

Tutte le prove elettrochimiche sono state fatte direttamente sulle lastre di Ti sulle quali è stato ottenuto un riquadro di 1.0 cm^2 di TiO_2 , come già detto. I campioni quindi non contenevano additivi conduttori elettronici di corrente.

Test di spettroscopia di potenziale

Nella figura successiva è stato riportato il risultato di tre ciclazioni ottenute con la tecnica di voltammetria ciclica a step di potenziali, come si può vedere i processi elettrodici d'intercalazione e deintercalazione avvengono rispettivamente a 1,78 e 1.88 V rispetto al litio.

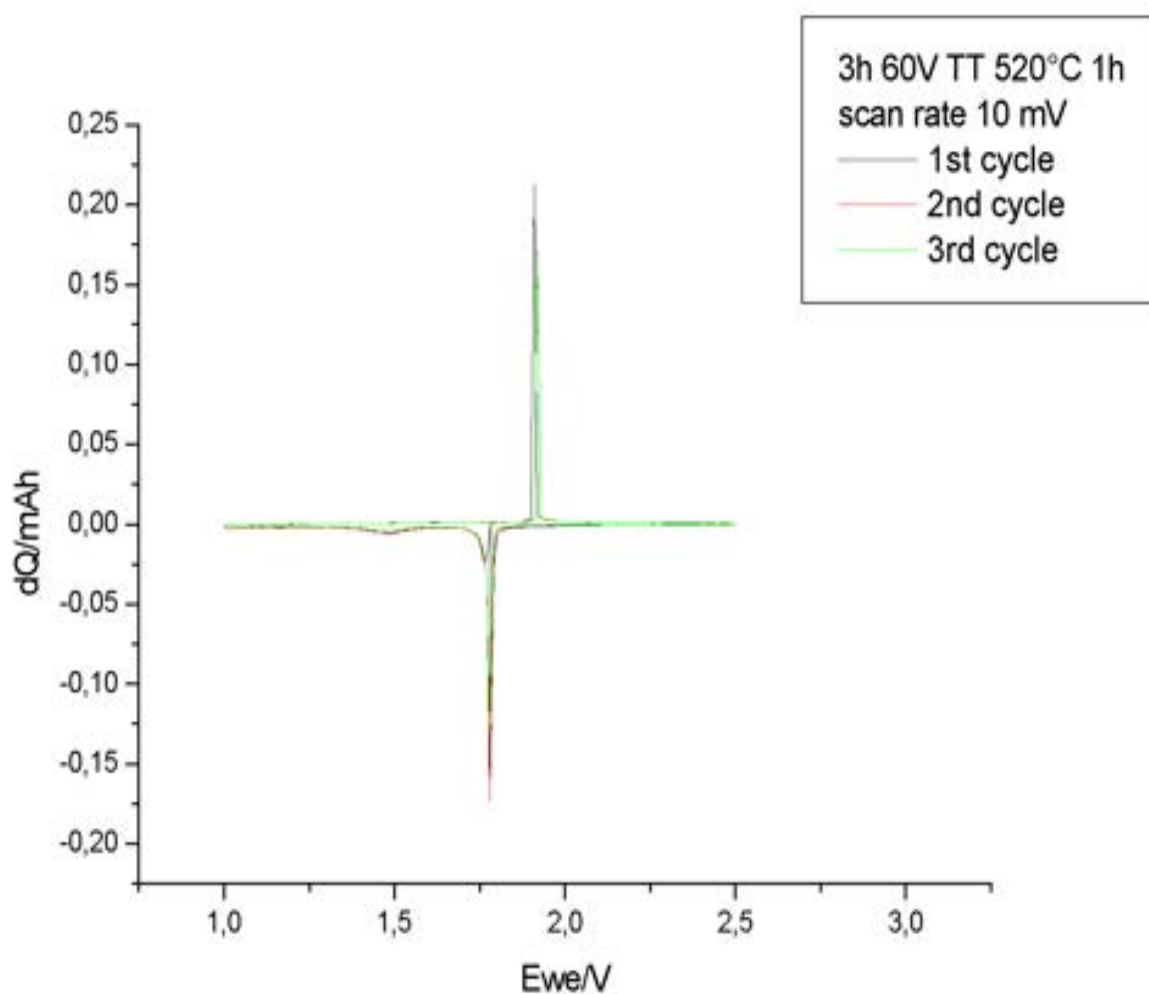


Figura 32: Voltammetria ciclica a step di potenziali di 10 mV per il campione che ha subito un trattamento termico a $520 \text{ }^\circ\text{C}$ per 1 h.

Ciclazioni galvanostatiche

I diversi campioni sono stati sottoposti a ciclazioni galvanostatiche a diverse correnti, i risultati sono stati riportati nelle successive figure 34,35,36,37 e 38.

Nella figura 33 si può vedere il profilo di scarica e carica a 0.2 mA/cm^2 del campione che ha subito un trattamento termico a $520 \text{ }^\circ\text{C}$

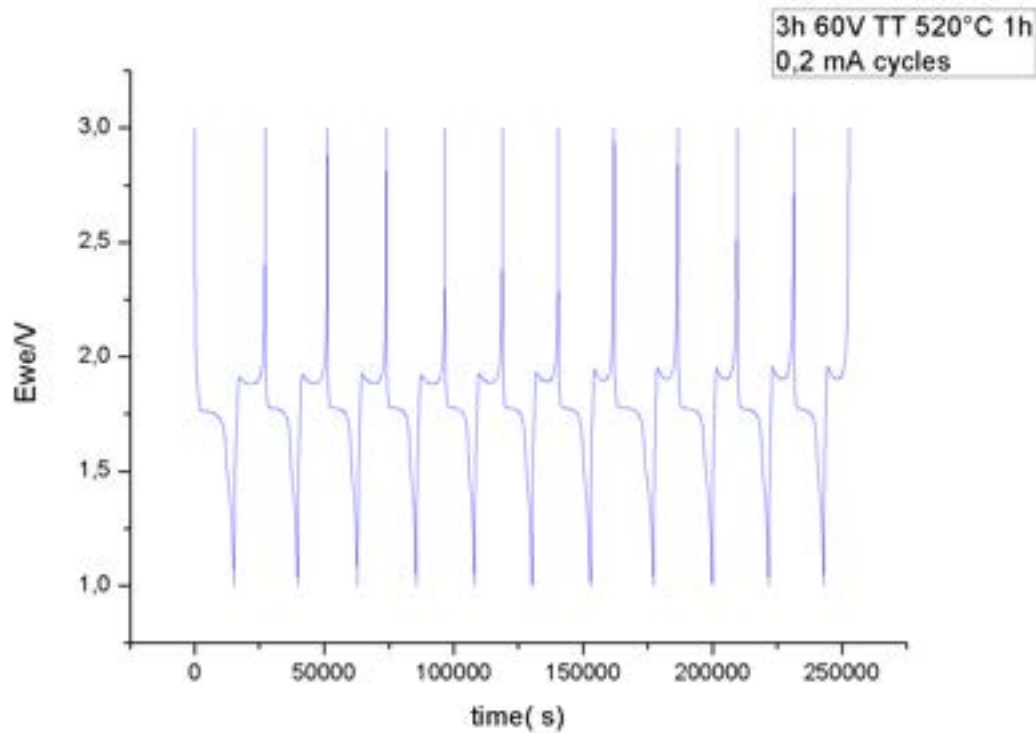


Figura 33: Variazione del potenziale in funzione del tempo per il che ha subito un trattamento termico a $520 \text{ }^\circ\text{C}$ per 1 h. Corrente assoluta 0.2 mA

Come possiamo vedere da queste prove il potenziale d'intercalazione è più alto rispetto al LTO il che significa che l'intercalazione dello ione litio avviene più difficilmente che nel titanato di litio, anche se, osservando la variazione della capacità di scarica e carica durante la ciclazione si vede che il tratto di scarica si allunga leggermente a potenziale di 1.5 V, anche se a tale aumento non corrisponde un uguale incremento della carica (processo di deintercalazione).

Riportando i valori dei mAh, che possiamo leggere anche come mAh/cm², che circolano nella cella in funzione del numero di cicli otteniamo per i diversi campioni preparati le seguenti figure

Campione 3h 60V 580°C1h

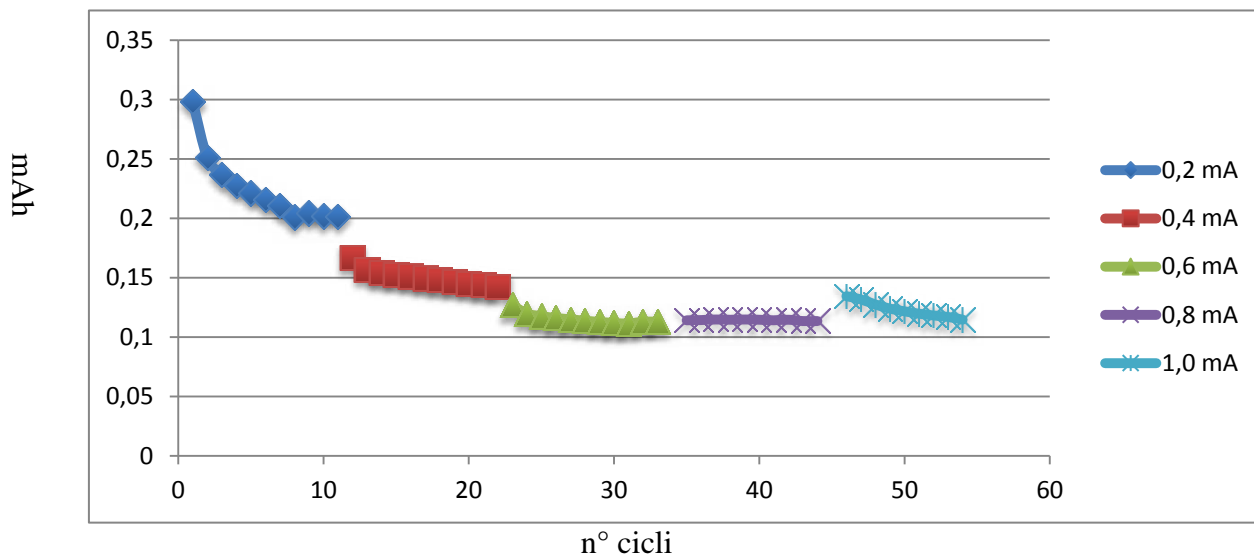


Figura 34: Capacità in funzione del numero di cicli a correnti crescenti per il campione che ha subito un trattamento termico a 580°C1h

Campione 3h 60V 560°C1h

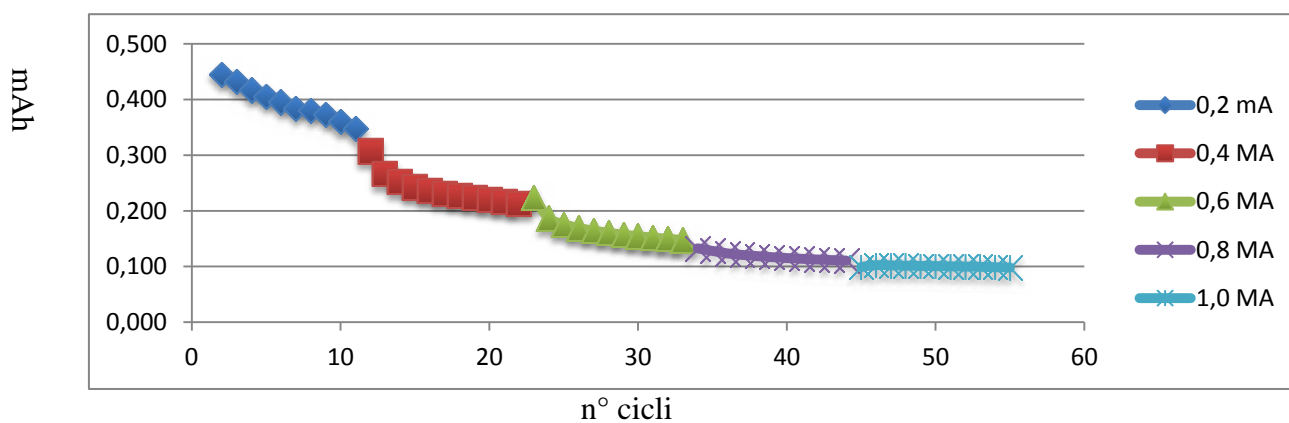


Figura 35: Capacità in funzione del numero di cicli a correnti crescenti per il campione che ha subito un trattamento termico a 560°C1h

Campione 3h 60V 540°C1h

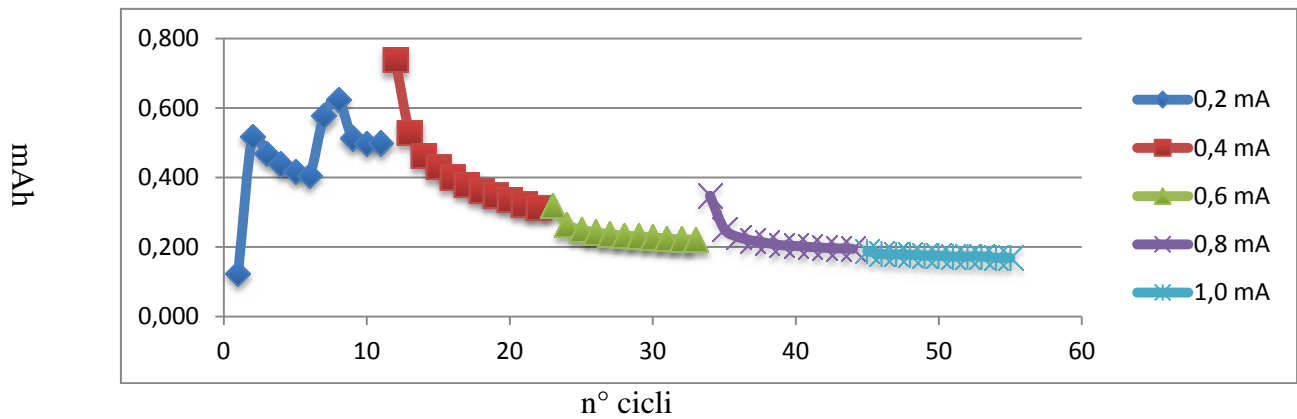


Figura 36: Capacità in funzione del numero di cicli a correnti crescenti per il campione che ha subito un trattamento termico a 540°C1h

Campione 3h 60V 520°C1h

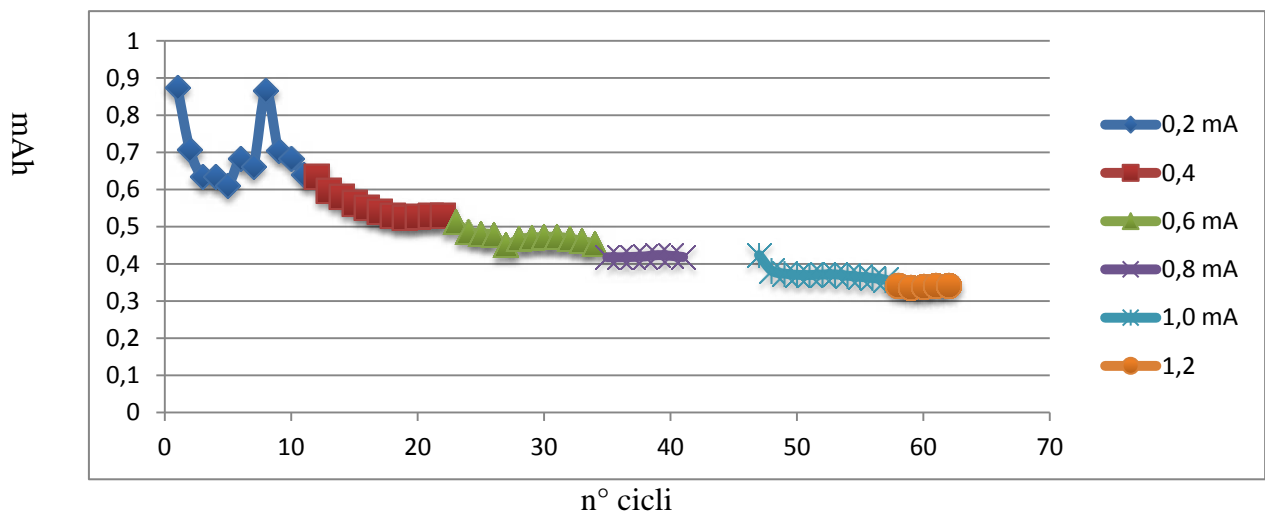


Figura 37: Capacità in funzione del numero di cicli a correnti crescenti per il campione che ha subito un trattamento termico a 520°C1h

Campione 3h 60V 500°C1h

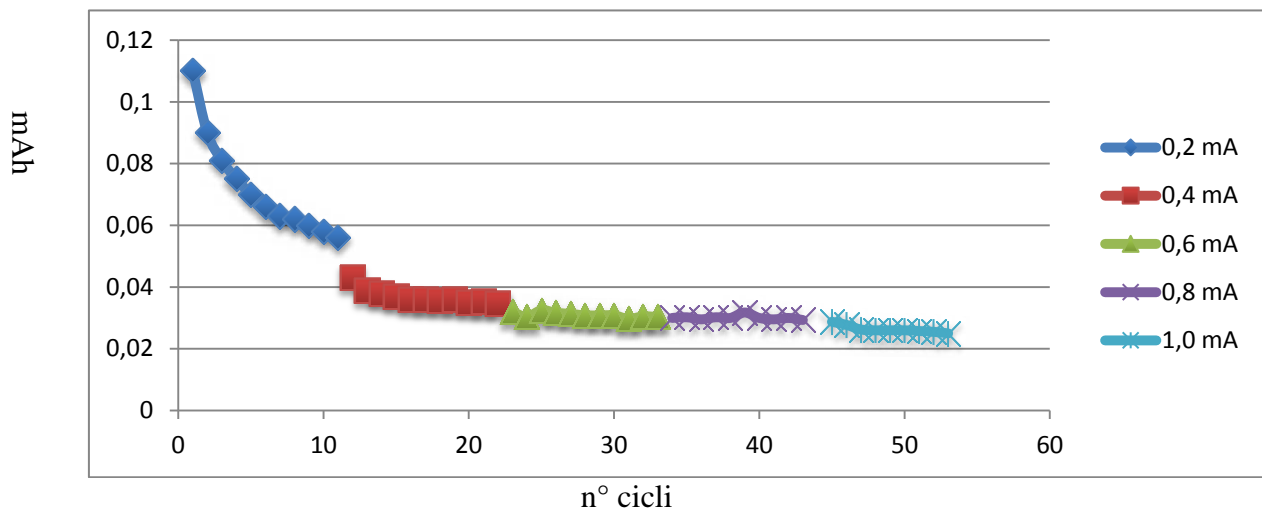


Figura 38: Capacità in funzione del numero di cicli a correnti crescenti per il campione che ha subito un trattamento termico a 500°C1h

La perdita di capacità nei primi cicli è sicuramente dovuto ad un assetto strutturale dell'ossido di titanio.

La cosa interessante che risulta da tutte queste prove, anche se con diversi valori assoluti di capacità, è che passando da 0.4 a 0.8 o a 1.0 mA la capacità varia poco.

I risultati sono a nostro parere interessanti e meritano di essere approfonditi.

Conclusioni

Per quanto riguarda l' LiFePO_4

L'idea di partenza, cioè usare come precursori Li fenilfosfonato e Fe fenilfosfonato [$\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3$ e $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)$] non è male, solo che occorre fare ulteriori prove per cercare le condizioni di sintesi appropriate, che a questo punto, possiamo dire sono diverse da quelle da noi usate.

In aggiunta si potrà riprendere un materiale composito $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ ottenuto sempre con l'uso di precursori metallorganici, per vedere di innalzare il potenziale di esercizio.

Per quanto riguarda il TiO_2

Il materiale è interessante, soprattutto perché risolve i problemi di sicurezza delle batterie litio ione se usate in applicazioni di potenza.

La morfologia nanostrutturata consente di far fronte alle elevate correnti di tali applicazioni.

Bisogna mettere a punto la tecnica di sintesi dei nanotubi di TiO_2 in modo da ottenerne grosse quantità sottoforma di polvere in modo da utilizzare le tecniche attuali di assemblaggio delle batterie.