



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 elettrodi nanostrutturati di batterie al litio e litio-ione per applicazioni di potenza

Mauro Pasquali



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Report RdS/2012/234

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

Mauro Pasquali (Università di Roma La Sapienza, Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria)

Settembre 2012

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 del Progetto: Mario Conte, ENEA

Si ringrazia L'ing. Alessandro Dell'Era e la Dott.ssa Maria Montanino per l'aiuto apportato allo svolgimento dell'attività di ricerca.

Indice

Sommario	4
Introduzione	5
Descrizione del lavoro svolto	6
<i>Paragrafo A) Ricerca sui materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici con prestazioni migliorate</i>	<i>6</i>
Caratterizzazione chimico-fisica dei precursori	6
Caratterizzazione elettrochimica dell' $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$	12
<i>Paragrafo - B) Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali anodici con prestazioni migliorate</i>	<i>17</i>
Caratterizzazione strutturale e morfologica dei nanotubi di TiO_2 a diverse temperature.	18
Conclusioni	34
Riferimenti bibliografici	35

Sommario

E' stata fatta la sintesi di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ con $0 < x < 1$ utilizzando una procedura che consiste nella sintesi del fosfato di litio, manganese e ferro cristallino nanostrutturato contenente intrinsecamente carbone. Le prove elettrochimiche su tali campioni hanno rivelato che non si ottiene il composto desiderato ma una miscela di LiFePO_4 e LiMnPO_4 disaggregati.

Interessanti sono invece i risultati ottenuti utilizzando i nanotubi di TiO_2 preparato mediante il processo di anodizzazione del Ti. Sono stati ottenuti centinaia di cicli anche a regimi molto severi 50C e 100C con una buona ritenzione della capacità

Introduzione

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria dell'Università "Sapienza" di Roma riguardano lo studio sperimentale di materiali elettrodici nano strutturati, in prosecuzione dell'attività già avviata con il PAR 2008-2009, per batterie al litio e litio-ione per applicazioni di potenza attraverso la caratterizzazione elettrochimica, e l'esecuzione di prove di stabilità degli elettrodi mediante ciclazioni prolungate su batterie litio ione formate dall'accoppiamento del catodo a base di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ e titanato di litio come anodo. Lo studio fatto ha visto la caratterizzazione elettrochimica, di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ come materiale catodico [1,2] e l'ottimizzazione della produzione di TiO_2 sotto forma di nanotubi come materiale anodico [3,4].

La sintesi del fosfato di litio, manganese e ferro cristallino nanostrutturato ($\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, con $0 < x < 1$), partendo dal fenil fosfonato di ferro (II) e del fenil fosfonato di manganese (II) con carbonato di litio doveva portare alla formulazione dell' $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ con una carica di carbone nanostrutturato derivante dalla decomposizione della componente organica dei precursori [5-10]. Tale carbone oltre a migliorare il contatto elettrico tra le particelle funziona da volano per l'ottenimento di particelle nanostrutturate di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$.

L'introduzione di Mn nella struttura olivina, con drogaggi di piccola entità (5-10% in moli), è stato fatto per incrementare la conducibilità intrinseca del materiale catodico, mentre, la sostituzione massiccia del ferro(II) della Triphylite con il manganese(II) per ottenere un aumento del potenziale di scarica maggiore di 3.6V, e quindi dell'energia specifica della batteria [11-16]. I catodi sono stati preparati seguendo una procedura standard, per via "umida" mediante deposizione sulla rete di alluminio di un impasto ottenuto da un adeguato mescolamento di materiale attivo, conduttore elettronico (carbon black) e il PVDF (polivinilidene fluoruro) come legante. Le ciclazioni galvanostatiche sui diversi materiali e la spettroscopia di potenziale hanno consentito di valutare i valori di capacità e i potenziali di scarica e carica dei diversi materiali.

L'obiettivo è stato quello di ottenere una formulazione ottimizzata per $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ sintetizzato a partire dai fenil fosfonato di ferro (II) e manganese (II) per prestazioni migliori in cella rispetto a quelle di LiFePO_4 .

Nel precedente anno di attività, il nostro laboratorio ha definito una tecnica elettrochimica di produzione di nanotubi di TiO_2 mediante l'ossidazione del Ti in bagni di anodizzazione con fluoruri, seguita da un trattamento termico di cristallizzazione [17,18]. Prove elettrochimiche di ciclazione galvanostatiche in celle con anodo di litio, di campioni di TiO_2 prodotti con questo metodo hanno dato risultati molto interessanti. La mancata determinazione della quantità di materiale attivo ottenuto con questa tecnica aveva consentito di valutare le prestazioni del TiO_2 solo attraverso la densità di corrente (mA/cm^2) che riusciva a sopportare e la ciclabilità.

La Produzione di grosse quantità di TiO_2 nanostrutturato in modo da poterlo asportabile dal supporto di titanio metallico, dove viene ottenuto è stato il primo obiettivo posto. Lo scopo ovviamente era quello di vedere se fosse possibile mediante il controllo del processo di anodizzazione ottenere grosse quantità sotto forma di polvere in modo da poter utilizzare le tecniche convenzionali di preparazione degli elettrodi, cioè mediante la formazione di "slurry" di materiale attivo con carbon black e legante, per poi poterlo facilmente supportare sul connettore elettrico.

La determinazione della quantità di ossido nanostrutturato che si ottiene al variare delle condizioni operative del processo di anodizzazione ha dato l'idea dello spessore di Ti metallico che viene convertito in ossido. Questo risultato ha stimolato la ricerca per produrre i nanotubi di TiO_2 direttamente su un nastro di rame ricoperto di Ti il cui spessore sarà ottimizzato per ottenere la giusta carica dell'elettrodo.

L'obiettivo è di ottenere un nastro anodico da utilizzare direttamente nel processo di assemblaggio delle batterie.

Un altro materiale interessante, a base di ossidi di titanio, è $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Si è pensato all'utilizzo dei precursori metallo-organici contenenti titanio (IV), come l'ossalato di titanile e litio acetato oppure usare dei

carbossilati di titanio e litio in modo da produrre per decomposizione termica $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, monofasico e nanostrutturato;. Tali precursori a base di carbonio potrebbero essere in grado di lasciare un residuo carbonioso durante la calcinazione, la cui presenza potrebbe aumentare la conducibilità elettronica dell'ossido di titanio, che di per se non è un buon conduttore elettronico. L'aumento della conduttività elettronica di $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ può determinare un incremento sensibile delle prestazioni elettrochimiche come anodo in celle agli ioni Li [$\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (come catodo) / $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (come anodo)] tanto da poter essere il punto di forza per una reale commercializzazione. E' noto infatti, che più brevi lunghezze di diffusione degli ioni Li^+ e l'aumento del trasporto elettronico nelle nanoparticelle migliorano le prestazioni degli elettrodi a vantaggio soprattutto della possibilità di essere utilizzati in batterie litio-ioni di potenza.

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi è stata fatta, mediante le usuali tecniche elettrochimiche: ciclagioni galvanostatiche e mediante voltammetrie cicliche o spettroscopia di potenziale. Le prove di stabilità degli elettrodi a base di TiO_2 saranno fatte mediante ciclagioni prolungate su celle con anodo di litio seguendo un protocollo concordato con ENEA.

Descrizione del lavoro svolto

Paragrafo A) Ricerca sui materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici con prestazioni migliorate.

Per quanto riguarda la sintesi di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ si è utilizzata la procedura già usata nel primo anno per preparare LiFePO_4 , che consiste nella sintesi del fosfato di litio, manganese e ferro cristallino nanostrutturato contenente intrinsecamente carbone. La nuova via sintetica proposta si basa sulla reazione ad alta temperatura, di fenil fosfonato di ferro (II) e del fenil fosfonato di manganese (II) con carbonato di litio doveva portare alla formulazione dell' $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ con $0.1 < x < 1$ cioè ($\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4$ e LiMnPO_4).

Innanzitutto abbiamo affrontato la sintesi dei precursori e cioè il fenil fosfonato di ferro (II) e manganese (II) a partire dall'acido fenilfosfonico e i solfati di Fe e di Mn in proporzione per la formulazione desiderata secondo la reazione:



con $x=0.1, 0.2, 0.3$ ecc..

Le polveri microcristalline di colore bianco sporco, sottoposte ad analisi elementare, hanno dato risultati che confermano la struttura dei fenilfosfonati drogati attesi.

	Trovato				Teorico			
	% C	% H	% Fe	% Mn	% C	% H	% Fe	% Mn
$\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	31.78	3.12			31.33	3.07	21.90	2.39
$\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	30.93	2.89			31.34	3.07	19.48	4.78
$\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	31.55	3.02			31.35	3.07	17.05	7.18

Caratterizzazione chimico-fisica dei precursori

I precursori ibridi organici-inorganici, sono stati sottoposti all'analisi diffrattometrica, e i risultati sono mostrati nella tabella 1 seguente in cui sono riportati i parametri di cella di ogni precursore e confrontati con quelli del Fenilfosfonato di Fe e Fenilfosfonato di Mn.

Tab.1: Parametri di cella di diversi fenilfosfonti.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Fe(C₆H₅PO₃)*H₂O	5.6528	14.4041	4.8827
Fe_{0.9}Mn_{0.1}(C₆H₅PO₃)*H₂O	5.6800	14.4106	4.9006
Fe_{0.8}Mn_{0.2}(C₆H₅PO₃)*H₂O	5.6957	14.4337	4.9093
Fe_{0.7}Mn_{0.3}(C₆H₅PO₃)*H₂O	5.7073	14.3990	4.9236
Mn(C₆H₅PO₃)*H₂O	5.7514	14.3911	4.9535

Dal parametro di cella *a* si evince che il suo aumento è concorde all'incremento di drogaggio di manganese che si è effettuato sul precursore ibrido.

Inoltre dall'analisi dei Raggi x dei campioni risulta che l'unica fase cristallina presente nella polvere analizzata è corrispondente al fenilfosfonato aspettato. Dall'analisi Rietveld eseguita sul diffrattogramma di questi campioni si è rilevata la presenza di un'unica fase cristallografica ortorombica con il gruppo spaziale Pmn2₁. I precursori così ottenuti sono stati mescolati accuratamente con il carbonato di litio, e la polvere così ottenuta è stata sottoposta a TGA per stabilire quale fosse la temperatura da utilizzare per la calcinazione.

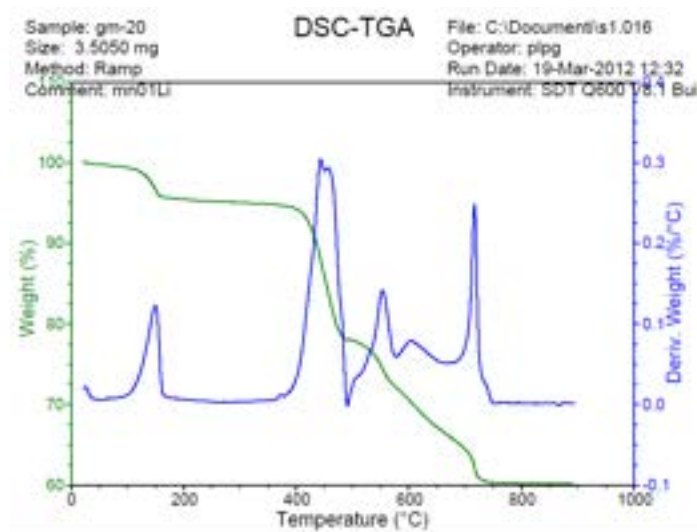


Fig. 1: TGA della miscela Fe_{0.9}Mn_{0.1}(C₆H₅PO₃)*H₂O e Li₂CO₃

Dall'analisi della TGA sembra che il processo di calcinazione si concluda a 750 °C. Sulla base di questa analisi, la miscela costituita dai precursori ed Li₂CO₃ sono stati messi in muffola in atmosfera controllata a diverse temperature, 700, 750 e 850 °C per 16 ore. Questa calcinazione è stata condotta in un unico trattamento o in due trattamenti con in mezzo un rimescolamento della polvere, in questo secondo caso i tempi di calcinazione sono stati raddoppiati.

Le prime prove hanno riguardato LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO₄.

Si è esplorato il comportamento elettrochimico di questo unico drogaggio al variare della temperatura di calcinazione (700°C - 750°C - 850° C) e al variare della composizione dell'elettrodo.

Una volta scelta la temperatura migliore, si sarebbe preparato il materiale catodico a diversa composizione (LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO₄, LiFe_{0.7}Mn_{0.3}PO₄), per poi farlo ciclare con la composizione catodica migliore.

Nella tabella 2 sono riportate le condizioni di calcinazione e la diversa composizione del catodo (rimanendo fissa la % del materiale attivo abbiamo variato le quantità di Binder e di carbone aggiunto), le sigle individuano la preparazione e LFMP è l'acronimo di $\text{LiFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{PO}_4$ e LFP di LiFePO_4

Tab. 2: Condizione di calcinazione di diversi campioni e composizione del catodo.

COMPOSIZIONE ELETTRODO	CONDIZIONI DELLE CALCINAZIONI: 20°C x 60min=>T _{max} x 16h (sotto azoto)					
	T _{max} = 700°C		T _{max} = 750°C		T _{max} = 850°C	
	1°calcinaz.	2°calcinaz.	1°calcinaz.	2°calcinaz.	1°calcinaz.	2°calcinaz.
LFMP = 85% PVDF = 10% Super-P = 5%	Gm30		Gm26 Gm32	Gm26A Gm32A	Gm27	Gm27A
LFMP = 85% PVDF = 7% Super-P = 8%	Gm36_1	Gm36A_1	Gm26_1	Gm26A_1		Gm27A_1

Mostriamo alcuni spettri ottenuti dalla preparazione Gm32, analogo al campione Gm26 con un solo trattamento a 750°C e il del campione Gm32A che ha subito due trattamenti termici, per mostrare come si forma una sola fase e dall'ingrandimento di una porzione dello spettro non ci sono splittamenti che rivelino la presenza di diversi cristalli.

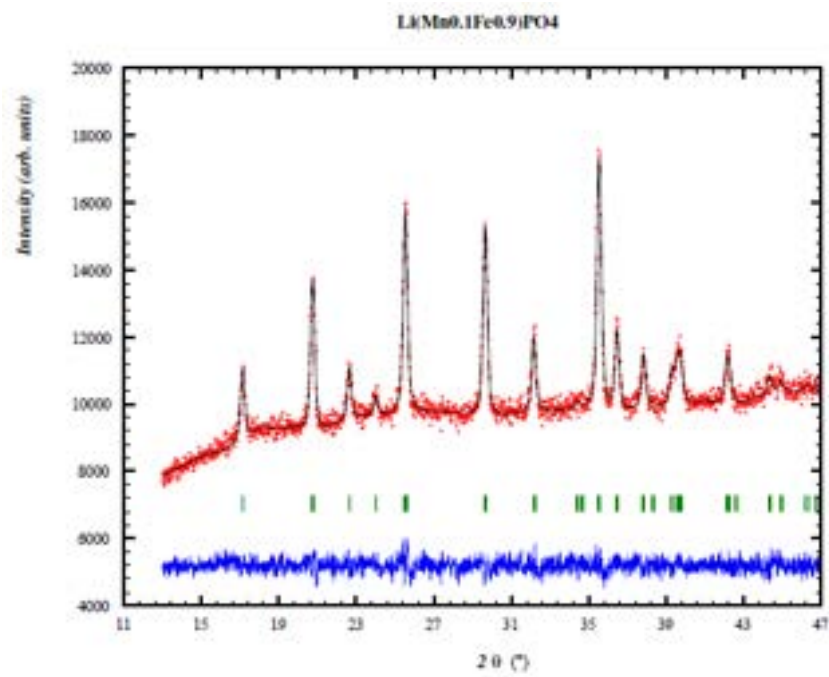
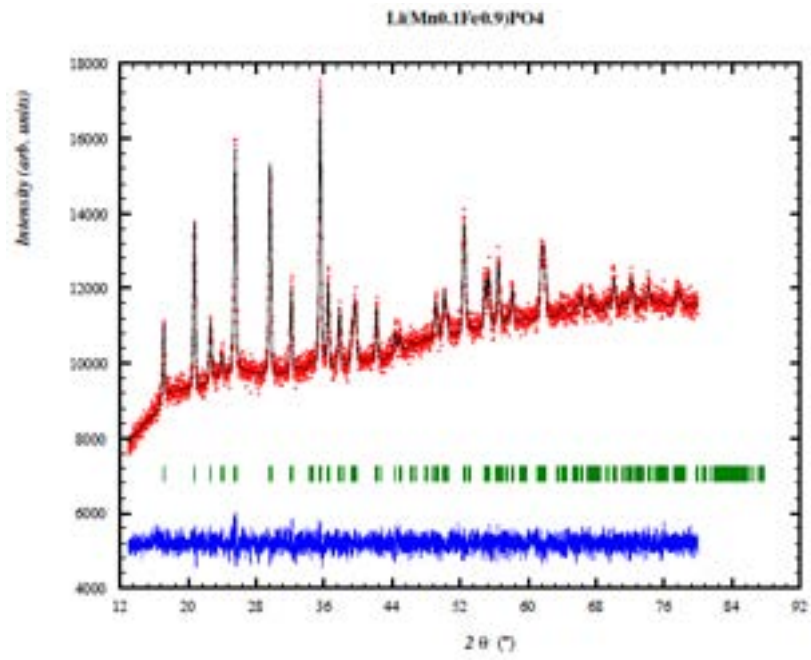
Rapporto tecnico analisi XRD

Campione: GM32 $\text{Li}(\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})\text{PO}_4$
gruppo spaziale: P mna (62:1)

a	b	c	α	β	γ
10.3529	6.0244	4.7023	90.0000	90.0000	90.0000

Elemento	Posizione	X	Y	Z	Occupazione	U
Mn	4c	0.28220	0.25000	0.97470	0.10000	0.00507
Fe	4c	0.28220	0.25000	0.97470	0.90000	0.00507
Li	4a	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.01773
P	4c	0.09489	0.25000	0.41822	1.00000	0.00456
O5	4c	0.09679	0.25000	0.74247	1.00000	0.00836
O6	4c	-0.04279	0.25000	0.29415	1.00000	0.00836
O7	8d	0.16552	0.04646	0.28486	1.00000	0.00836

R _{wp} %	R _p %	R _a %	χ^2
		3.36	



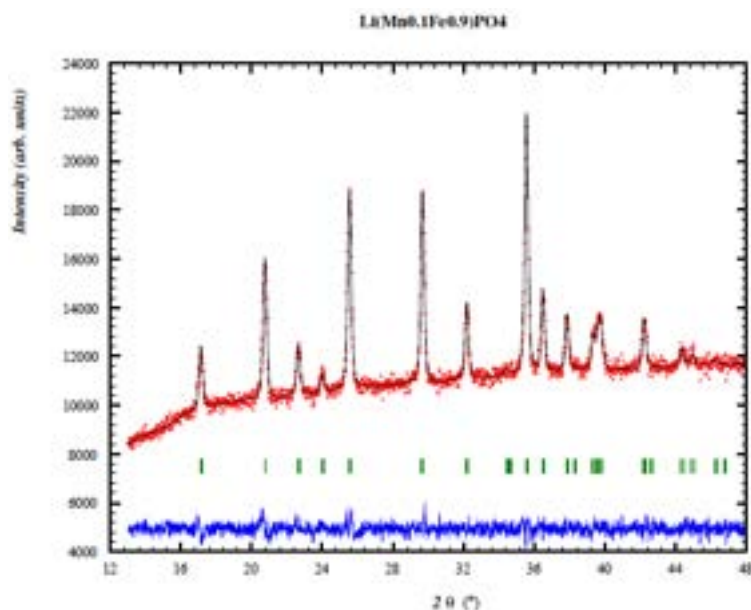
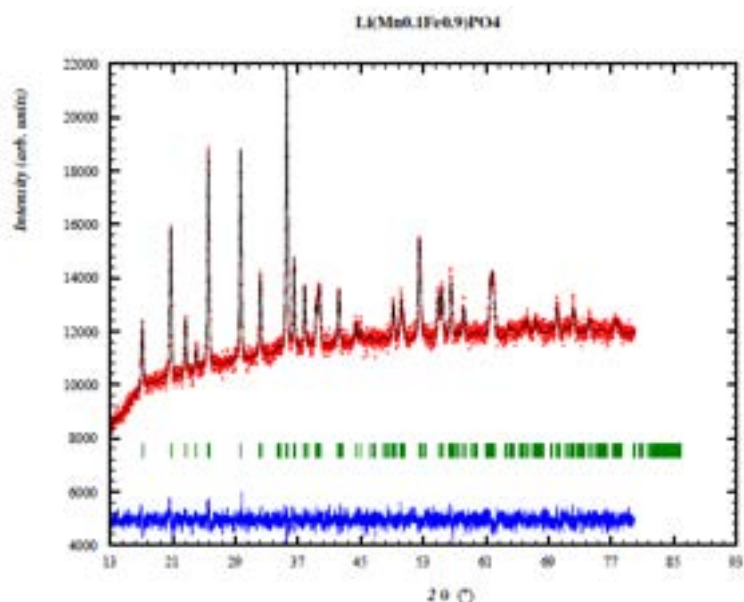
Rapporto tecnico analisi XRD

Campione: GM32a Li(Mn_{0.1}Fe_{0.9})PO₄
 gruppo spaziale: P mna (62:1)

a	b	c	α	β	γ
10.3477	6.0204	4.6997	90.0000	90.0000	90.0000

Elemento	Posizione	X	Y	Z	Occupazione	U
Mn	4c	0.28220	0.25000	0.97470	0.10000	0.00507
Fe	4c	0.28220	0.25000	0.97470	0.90000	0.00507
Li	4a	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.01773
P	4c	0.09489	0.25000	0.41822	1.00000	0.00456
O5	4c	0.09679	0.25000	0.74247	1.00000	0.00836
O6	4c	-0.04279	0.25000	0.29415	1.00000	0.00836
O7	8d	0.16552	0.04646	0.28486	1.00000	0.00836

R _{wp} %	R _p %	R _a %	χ^2
		3.30	



Nella tabella 3 sono stati riportati i parametri cristallografici ottenuti di raggi X dei materiali ottenuti con le diverse condizioni di sintesi.

Tab. 3: parametri cristallografici dei materiali ottenuti con le diverse condizioni di sintesi.

T _{max} +CAMPIONE		1° calcinazione					2° calcinazione				
		FASE	PARAMETRI CELLA			C%	FASE	PARAMETRI CELA			C%
			a	b	c			a	b	c	
600°C+600°C	Gm12						LFP	10,3296	6,0078	4,6921	9,80
700° C	Gm30	LFMP	10,3690	6,0289	4,7083	12,56					
	Gm36	LFMP	10,3553	6,0251	4,7034		LFMP	10,3573	6,0268	4,7036	
750° C	Gm26	LFMP	10,3566	6,0254	4,7060	12,71					8,83
	Gm32	LFMP	10,3529	6,0244	4,7023	5,33	LFMP	10,3477	6,0204	4,6997	7,78
850°C	Gm27	LFMP: 79,02% Fe ₂ P: 20,95%	10,3701	6,0343	4,7091		LFMP: 92,50% Fe ₂ P: 7,50%	10,3614	6,0275	4,7038	6,13

Osservando i risultati ottenuti dai raggi X, cioè confrontando i valori dei parametri di cella con quelli dell'LiFePO₄ si può affermare che il volume della cella unitaria dell' LiMn_{0.1}Fe_{0.9}PO₄ è maggiore di quella dell'LiFePO₄, La cosa ci ha lasciati soddisfatti e siamo passati a fare la caratterizzazione in cella con anodo di litio.

Caratterizzazione elettrochimica dell' $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$

Sono state condotte ciclagioni galvanostatiche a diversi rate di scarica e carica (C/10, C/6, C/4, C/2 e C) con potenziale limite inferiore di 2.5 V e quello superiore di 4.25 V, alla fine di ogni carica veniva imposta una carica potenziostatica e mantenuta fino a che la corrente non raggiungeva 1/10 della corrente di carica. Nella figura 2 sono stati riportati i primi cicli di scarica e carica del campione Gm26

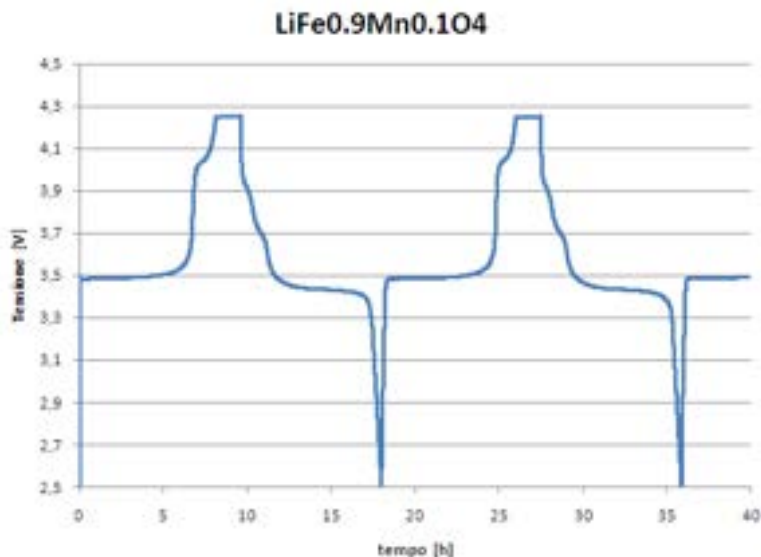


Fig. 2: Primi due cicli galvanostatici del Gm26A_1 (750°C) al rate di C/10

Già dalle prime prove elettrochimiche fatte a C/10 si possono fare le seguenti osservazioni: Nella carica, il litio che si de-intercala dal campione a due diversi potenziali il primo a 3.5 V e il secondo appena sopra i 4 V. Questo vuol dire che il litio è alloggiato in siti ai quali è associato un diverso potenziale chimico. Nella scarica il litio si intercala in siti differenti ai quali corrispondono potenziali di 3.9V, 3.7V e 3,4V. Abbiamo interpretato questo comportamento dicendo che lo ione Li^+ inizialmente fuoriesce dalla struttura dell' LiFePO_4 , infatti il primo plateau è situato al potenziale tipico della de-intercalazione del litio dall' LiFePO_4 , successivamente viene rilasciato ad un potenziale (~ 4.0 V) che è tipico dell'intercalazione del litio nell' LiMnPO_4 . Abbiamo quindi concluso che nonostante i raggi X non hanno fornito alcuna indicazione sulla presenza di LiFePO_4 e LiMnPO_4 le prove elettrochimiche hanno mostrato l'esistenza nella fase solida di intrusioni della fase MnPO_4 nella fase FePO_4 , e non si è ottenuto il drogaggio da noi auspicato. Ci si aspettava che il Mn prendesse il posto del Fe dando luogo ad una omogeneità di composizione nella struttura, cioè non si è formata un'unica fase di $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ma una miscela intima di LiFePO_4 e LiMnPO_4 . Tale risultato ci ha fatto desistere per ora dal sintetizzare altri materiali che avessero un maggior quantitativo di Mn. Si è tentato di cambiare le condizioni di sintesi per cercare di vedere se fosse possibile ottenere la fase desiderata $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$.

Il campione Gm27A, preparato a 850 °C, presenta lo stesso comportamento. Nella figura 3 sono riportati i primi cicli.

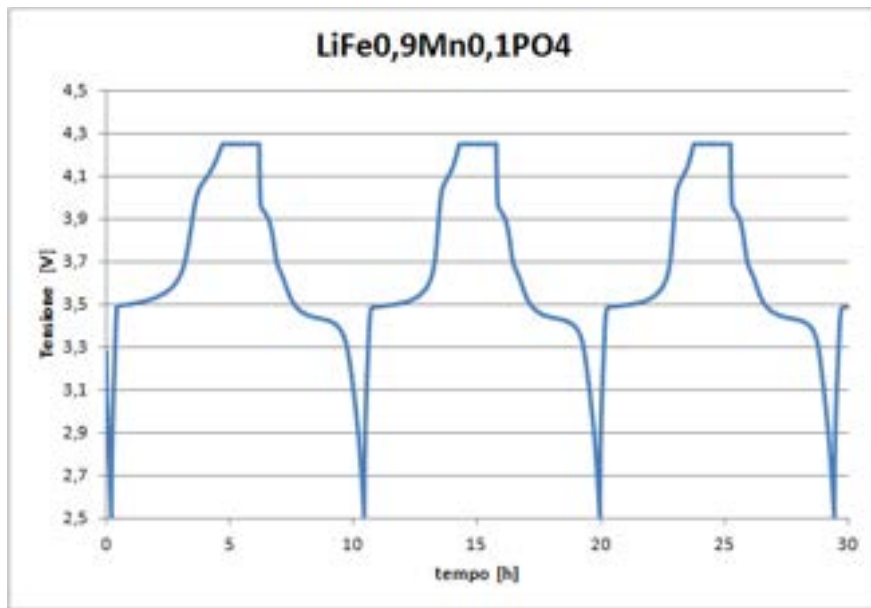


Fig. 3 : Cicli galvanostatici del Gm27 (850°C) ad un rate di C/10

Anche il campione Gm30, preparato a 700°C manifesta lo stesso comportamento, nella figura 4 sono riportati i cicli 4, 5 e 6.

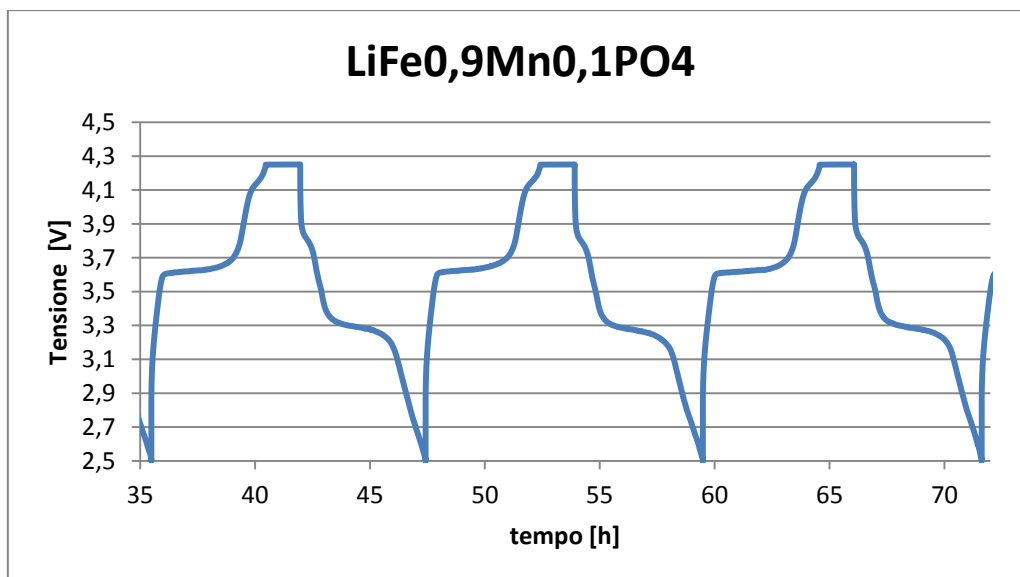


Fig. 4: Cicli galvanostatici del Gm30 (700°C) ad un rate di C/10

Riportiamo ora i grafici delle capacità in funzione del numero di cicli per i diversi materiali. Le ciclagioni galvanostatiche sono state ottenute a diversi rate di scarica e carica con la solita carica potenziostatica a fine carica, come abbiamo visto nelle figure che abbiamo poc' anzi mostrato.

Riportiamo per primo il comportamento del campione preparato con un solo trattamento a 750 °C, nella figura 5 è mostrata una ciclazione a C/10 e C/4.

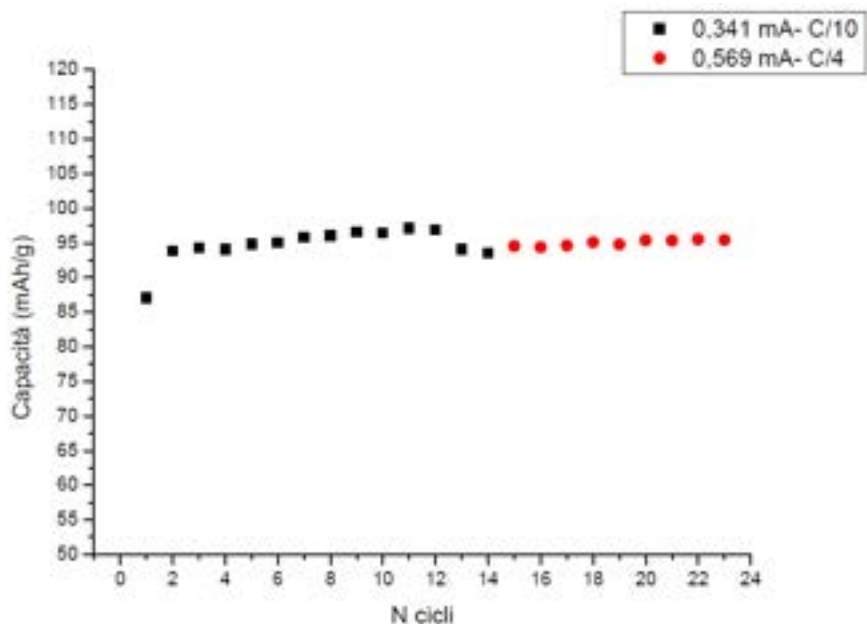


Fig. 5: Ciclazione del campione Gm26 preparato con un solo trattamento termico a 750°C

Quello che si nota è che il campione ha una capacità che è circa il 60% della capacità teorica e che non mostra grosse differenze quando si aumenta la corrente.

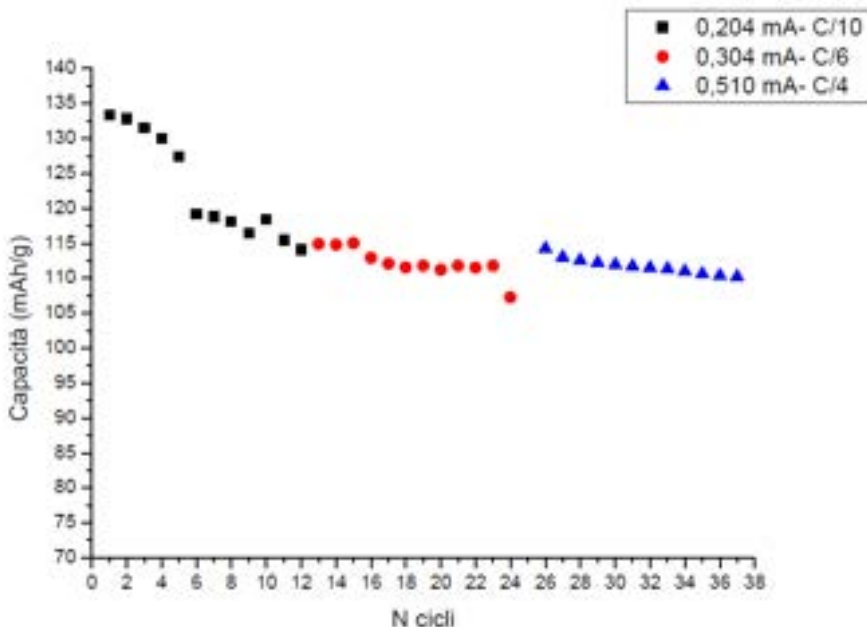


Fig. 6: Ciclazione del campione Gm26A preparato con un due trattamento termici a 750°C

ella figura 6 invece possiamo vedere l'effetto del secondo trattamento termico.

Il mescolamento tra i due trattamenti termici migliora la formazione di nano particelle e di conseguenza si riesce a sfruttare meglio il materiale, infatti la capacità è più alta.

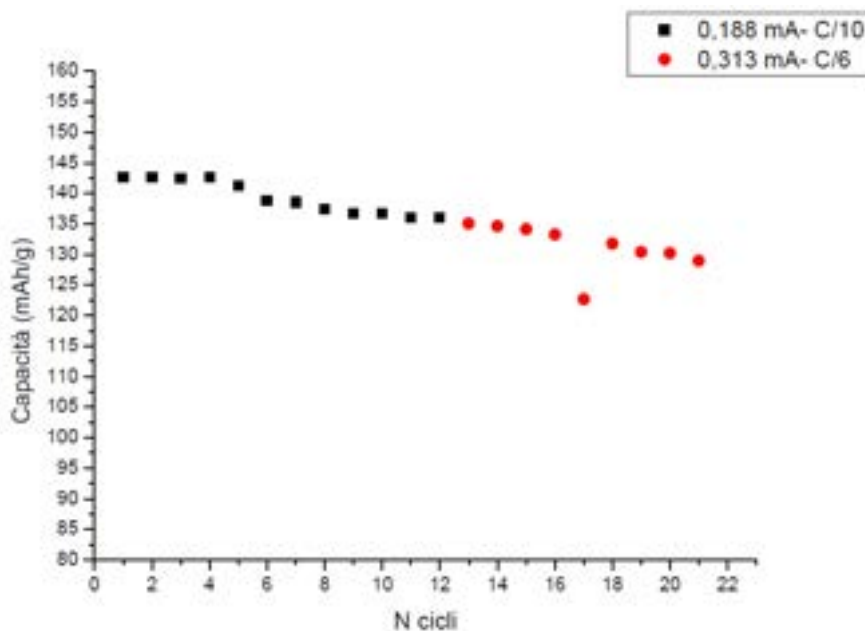


Fig. 7: Ciclazione del campione Gm26A_1 preparato a 750°C con due trattamenti termici.

Nella figura 7 si riportano i risultati ottenuti preparando un catodo con una formulazione diversa (LFMP 85% - PVDF = 7% - Super-P = 8%). La maggiore quantità di grafite aggiunta al materiale attivo migliora il contatto tra le particelle e si ottiene come risposta una più elevata capacità. Anche per questa cella si nota come aumentando la corrente la cella non ne risente.

Il campione Gm27 preparato ad 850 °C mostra, figura 8, la più bassa capacità della serie, e questo è da attribuirsi sicuramente alla presenza della fase Fe₂P presente nel campione.

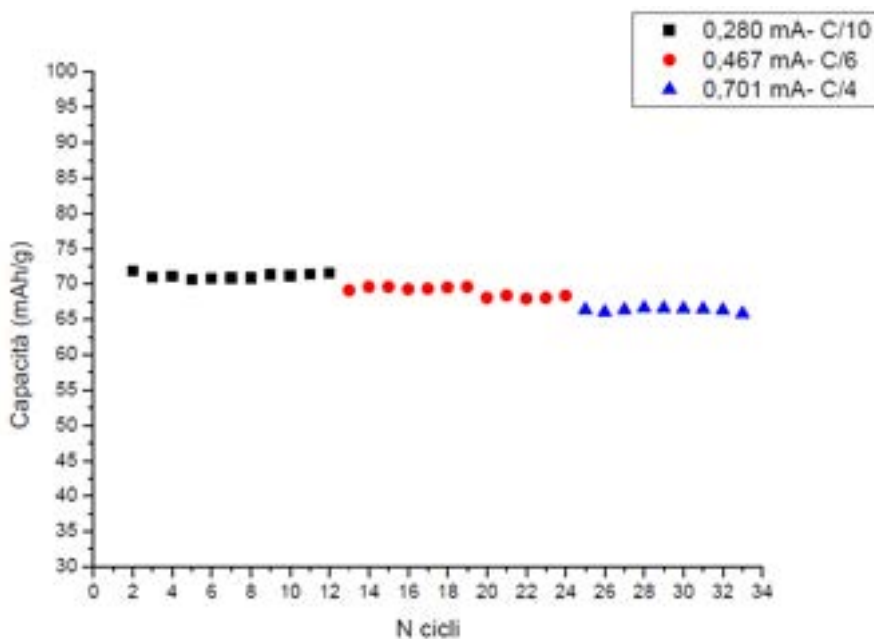


Fig. 8: Ciclazione del campione Gm27 preparato a 850°C con due trattamenti termici.

Per ultimo presentiamo il campione più economico, Gm30, è il campione che ha subito un solo trattamento termico a 700 °C.

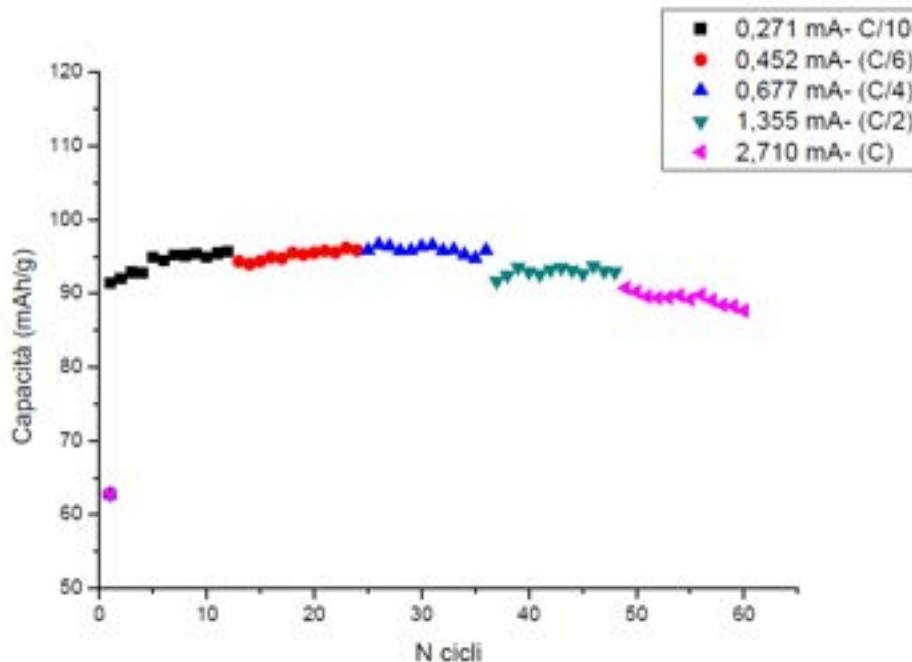


Fig. 9: Ciclazione del campione Gm30 preparato a 700°C con un solo trattamento termico.

Il materiale ha una capacità che è circa il 60% di quella teorica ma la sua capacità rimane praticamente costante all'aumentare della corrente di ciclazione e a C rate da quasi la stessa capacità ottenuta a C/10. Abbiamo interpretato questo comportamento con il fatto che il volume di cella è maggiore di quello dell'LifePO₄ e per questo la cinetica di intercalazione e deintercalazioni è più alta.

Paragrafo - B) Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali anodici con prestazioni migliorate

Nel precedente anno di attività, la nostra Unità Operativa ha definito una tecnica elettrochimica di produzione di nanotubi di TiO_2 mediante l'ossidazione del Ti in bagni di anodizzazione con fluoruri, seguita da un trattamento termico di cristallizzazione che hanno mostrato interessanti proprietà elettrochimiche. In questo anno ci siamo proposti di definire le quantità di TiO_2 ottenute con la nostra tecnica e soprattutto l'ottenimento di quantità sensibili che potessero consentire la preparazione di catodi con la tecnica della deposizione di uno slurry sul supporto di Al.

Ricordiamo brevemente le fasi della sintesi;

- *Pre-trattamento*: Le lastre di Titanio vengono sottoposte ad un processo di lavaggio e decapaggio. Il lavaggio viene fatto con acqua e sapone assistito da ultrasuoni, le lastre erano poi risciacquate in etanolo puro e poi asciugate sotto un flusso di azoto. Il decapaggio consiste nel trattamento con una soluzione di HF/HNO_3 in rapporto volumetrico di 1:3 e diluita 1:10 con acqua distillata, al fine di eliminare lo strato di ossido superficiale e le varie impurezze presenti.

- *Pre-anodizzazione*: I campioni sono stati sottoposti ad un trattamento di pre-anodizzazione in modo tale da ottenere uno strato di ossido superficiale uniforme. A tale scopo, dopo il pretrattamento, la lastra di titanio viene inserita in una cella a tre elettrodi (il Ti è l'anodo, il contro elettrodo è costituito da una lamina di Pt, mentre il riferimento è un elettrodo di calomelano standard (SCE) contenente una soluzione di KOH 1M e sottoposto ad una elettrolisi galvanostatica usando una densità di corrente prefissata di $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ per tre minuti, mediante un generatore Solartron 1286.

- *Anodizzazione elettrochimica*: L'anodizzazione, e quindi la crescita dei nano-tubi di TiO_2 , è stata effettuata utilizzando una soluzione di glicole etilico con 1wt% di H_2O distillata e 0,25wt% di NH_4F e applicando un potenziale costante di 60V per 6 ore tra un catodo di Pt e l'anodo di titanio pretrattato.

- *Pre-trattamento termico*: I campioni, dopo l'anodizzazione sono stati sciacquati in alcool isopropilico per eliminare le tracce di glicol etilenico, acqua e fluoruro di ammonio. Le lastre venivano quindi lasciate per una notte in forno a 80-100 °C ad una pressione controllata di 0,7 bar.

- *Trattamento termico*: Le proprietà del TiO_2 dipendono dalla sua cristallinità e dalla sua morfologia. La titania presenta generalmente tre forme cristalline principali che sono l'anatase, il rutilo e la brookite. Il trattamento termico serve a cristallizzare i nano-tubi, che si ottengono con il processo di anodizzazione in fase amorfa. In modo da poterne ottimizzare le prestazioni in cella. Da quanto riportato in letteratura e da quanto è stato osservato precedentemente, la struttura anatase è quella che si presta meglio per il processo d'intercalazione dello ione litio.

La cristallizzazione del TiO_2 nella forma anatase avviene a bassa temperatura, è la prima che si ottiene riscaldando le lastre anodizzate. Alla temperatura di 280°C, indipendentemente dal tipo di atmosfera, nel centro dei nano-tubi, inizia la formazione di anatase lasciando amorfa la parte più periferica. Aumentando la temperatura si favorisce la cristallizzazione che dall'interno si propaga verso l'esterno dei nano-tubi. 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 che era già in atto. I dati in letteratura, che abbiamo verificato, stabiliscono un trattamento termico ottimale in ambiente di ossigeno puro secco non oltre 580°C al fine di evitare un'eccessiva crescita del rutilo che può provocare fratture dell'intero substrato di ossido di titanio dal supporto metallico.

I campioni da noi preparati sono stati sottoposti a rampe di temperatura di 2°C/min a partire dalla temperatura ambiente fino a tre temperature finali diverse: 500, 540 e 560 °C.

Una volta effettuata la rampa e raggiunta la temperatura finale il campione è stato mantenuto a temperatura costante per un'ora. Il forno veniva poi spento e lasciato raffreddare spontaneamente fino a riportarlo a temperatura ambiente.

Caratterizzazione strutturale e morfologica dei nanotubi di TiO₂ a diverse temperature.

Analisi ai Raggi X

Le lastre dei tre diversi campioni ottenuti dai trattamenti termici a 500, 540 e 560 °C sono state sottoposte ai raggi X in modo da determinare la forma cristallina dei nanotubi, verificare la formazione di anatase ed eventualmente determinare la presenza di altre forme cristallografiche.

Di seguito sono riportati i diffrattogrammi ottenuti sui campioni preparati (figure 10,11,12 e 13):

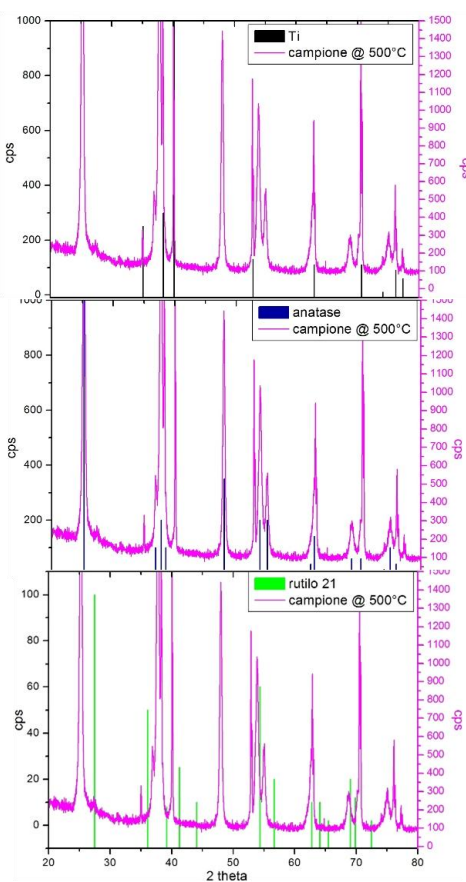


Figure 10: identificazione del campione ottenuto con trattamento termico a 500°C

L’analisi del campione cristallizzato a 500 °C presenta oltre ai picchi del supporto di Ti anche i picchi caratteristici dell’anatase. I picchi a 35°, 40°, 57° e 77° di 2 teta del titanio sono presenti anche alle altre temperature di cristallizzazione.

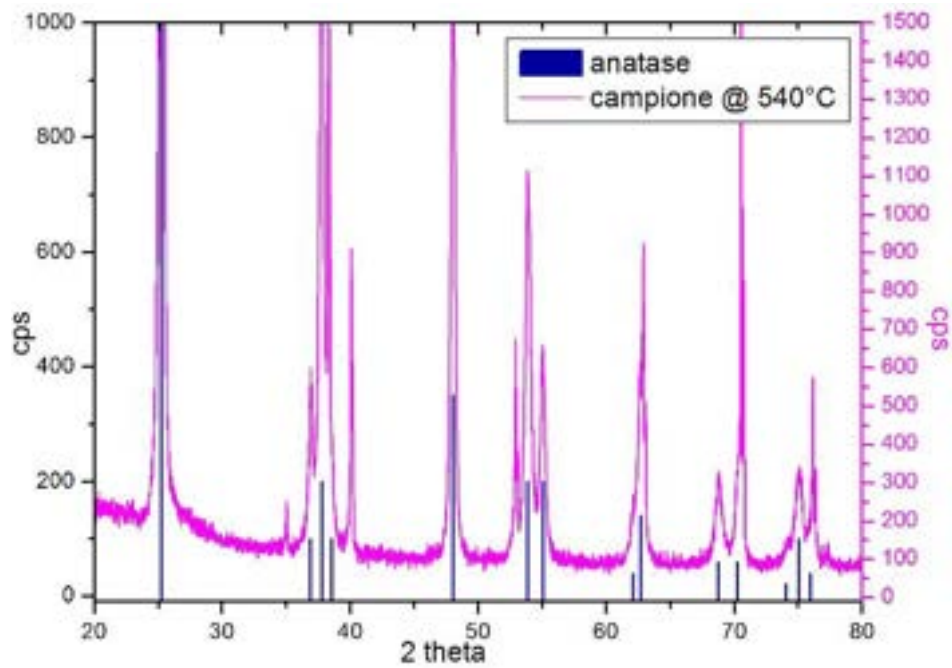


Figure 11: identificazione della forma anatase nel campione ottenuto con trattamento termico a 540°C

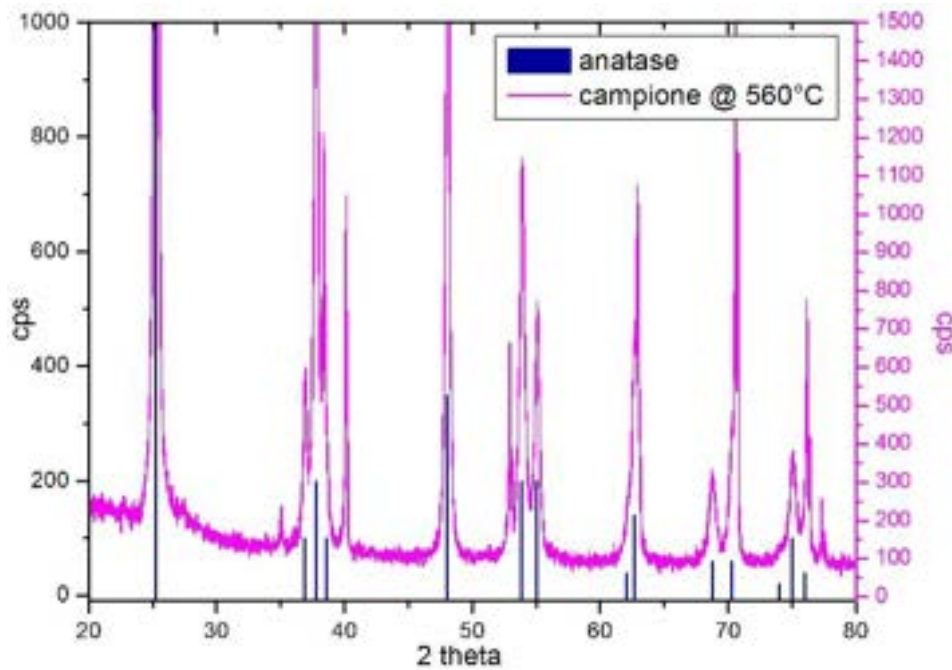


Figure 12: identificazione della forma anatase nel campione ottenuto con trattamento termico a 560°C

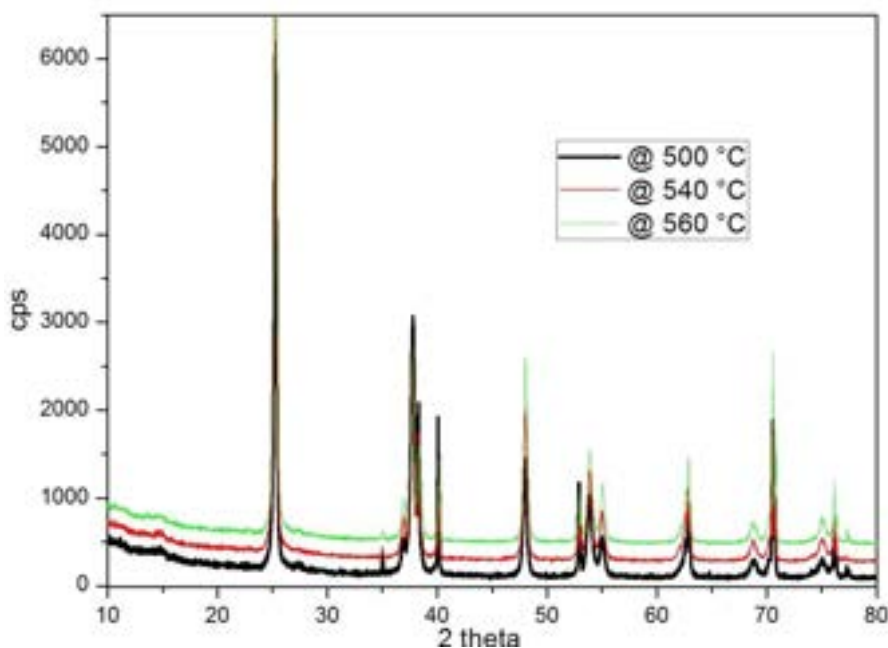


Figure 13: confronto dei campioni alle diverse temperature.

Le analisi ai raggi X hanno evidenziato che nel campione preparato con trattamento termico a 500°C, è iniziata la cristallizzazione dell’anatase e sono evidenti i picchi del titanio metallico del substrato, che si riducono all’aumentare della temperatura per la trasformazione del TiO₂ amorfo in fase cristallina che ricopre tutto il titanio. La forma rutile evidenziata dal suo picco più intenso a 23° delle ascisse è scarsa in tutti i campioni. Nonostante le differenti temperature di preparazioni non sono evidenti grosse differenze nella struttura e nella composizioni degli ossidi di titanio nano strutturati preparati.

Analisi morfologica

Sono state fatte le osservazioni al SEM per determinare la morfologia dei nanotubi di TiO₂ i campioni erano praticamente tutti uguali, qui riportiamo solo le foto SEM del campione cristallizzato a 560 °C.

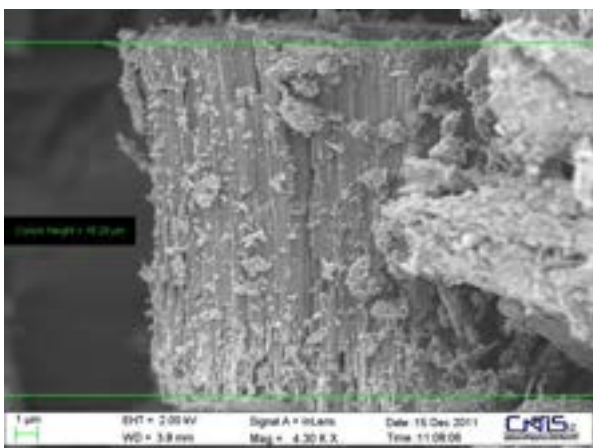


Fig. 14: Foto SEM dei nanotubi di TiO₂

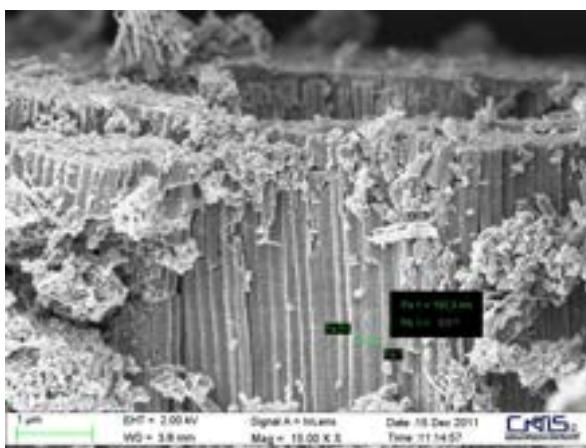


Fig. 15 Ingrandimento di un particolare

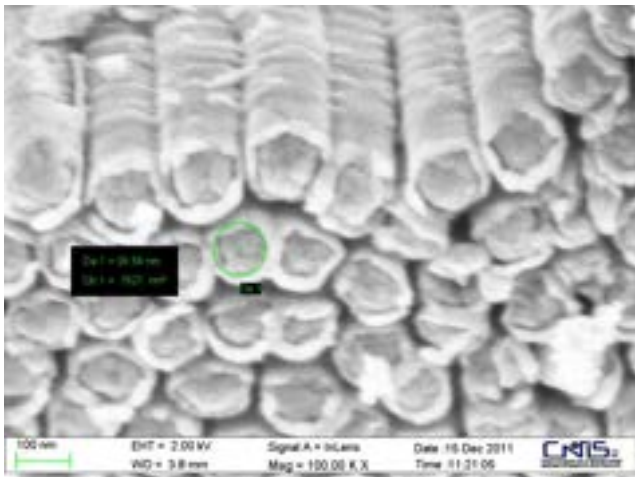


Fig. 16: visione prospettica dei nano tubi

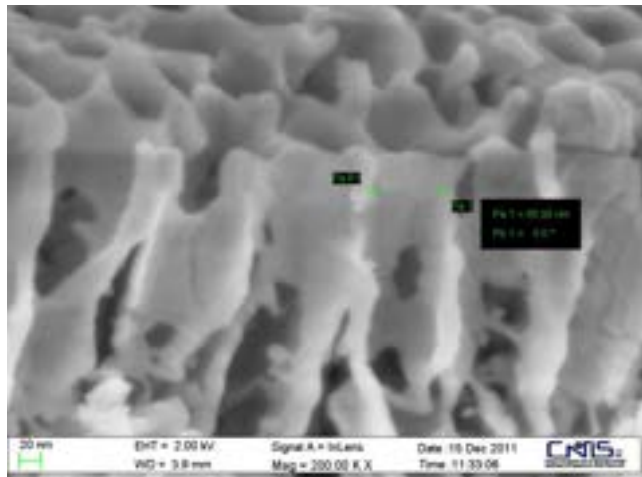


Fig 17: forte ingrandimento dei nano tubi

Da queste osservazioni si può ricavare la lunghezza media dei nanotubi che è di 16-17 μ (Figura 14), lo spessore esterno è di 192 nm costante (Figura 15), il calibro dei nanotubi è di 70-100 nm (Figura 16), presentano una superficie liscia ma non lucida (Figura 17).

Produzione dell'ossido di titanio nanostrutturato

Avendo testato la bontà dei campioni ottenuti con le prime sei sintesi attraverso analisi ai raggi X e prove elettrochimiche si è proceduto alla produzione massiva del materiale. Le prime prove hanno però evidenziato l'esiguità produttiva di ciascun processo di sintesi, attraverso il quale è possibile produrre circa 0.02g di ossido di titanio. Considerati i tempi sperimentali abbiamo messo una produzione in serie di cento sintesi e relative cristallizzazioni a 560 °C e alla fine abbiamo prodotto in totale circa 2g di ossido di titanio.

Preparazione dei materiali anodici

I nano tubi di ossido di titanio così ottenuti sono stati macinati ed usati per preparare i materiali anodici che poi sono stati testati in batteria. I materiali anodici preparati sono dei materiali compositi ottenuti mescolando, in un mortaio di agata, il materiale attivo, ossido di titanio nanostrutturato, il legante, Teflon, e il conduttore elettrico, carbone Super p, nelle proporzioni 60/15/25 in peso. Gli impasti così ottenuti sono stati quindi calandrati e dalle stese sono stati ottenuti i dischetti di anodo con i quali sono state preparate le batterie.

Su questi campioni sono state fatte delle osservazioni al SEM per vedere come si presentava l'elettrodo preparato con i nanotubi e confrontato con un elettrodo che è stato preparato con TiO₂ commerciale Degussa P25.

Durante la miscelazione dei nanotubi di TiO₂ con teflon e carbone ci si è accorti che si otteneva facilmente una buona consistenza della pasta che avrebbe consentito di utilizzare minori quantità di binder rispetto al comportamento della polvere commerciale.

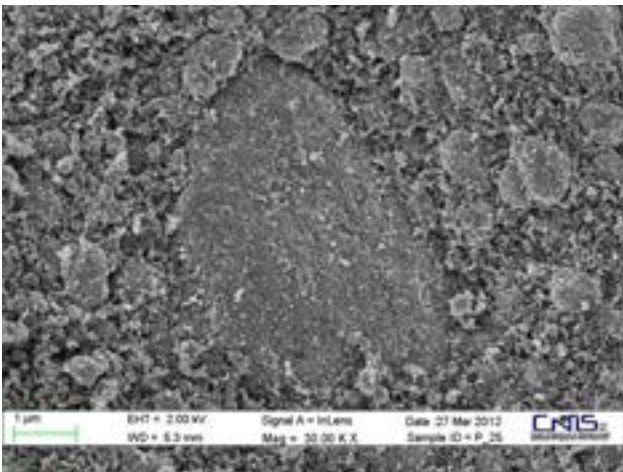


Fig. 18: visione del catodo preparato con il TiO₂ Degussa P25

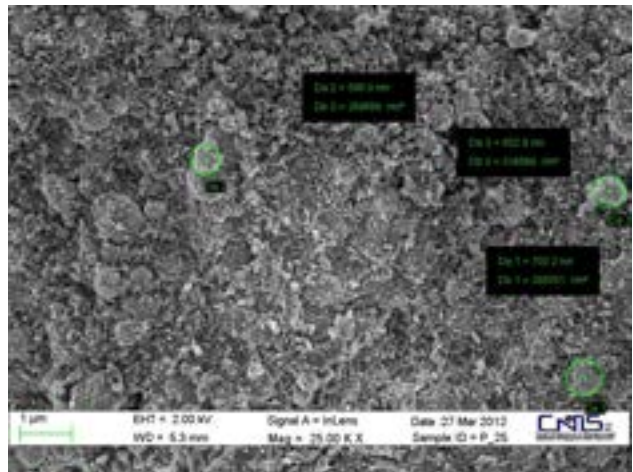


Fig. 19: un altro particolare del catodo preparato con il TiO₂ Degussa P25

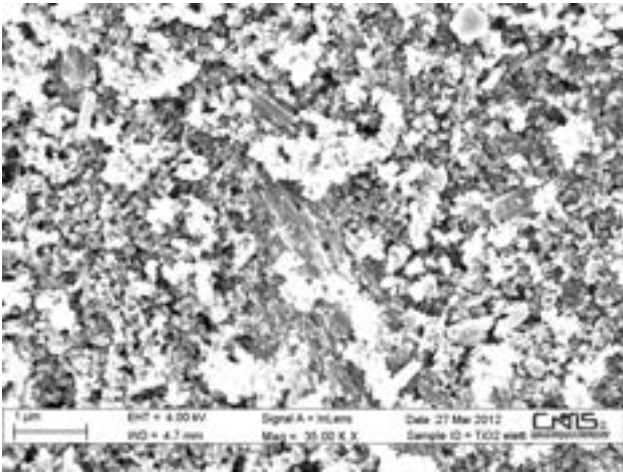


Fig. 20: visione del catodo preparato con nanotubi di TiO₂

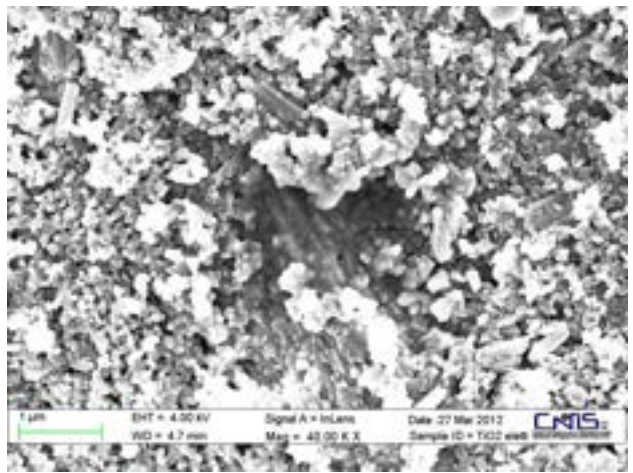


Fig. 21: un altro particolare del catodo con i nanotubi di TiO₂

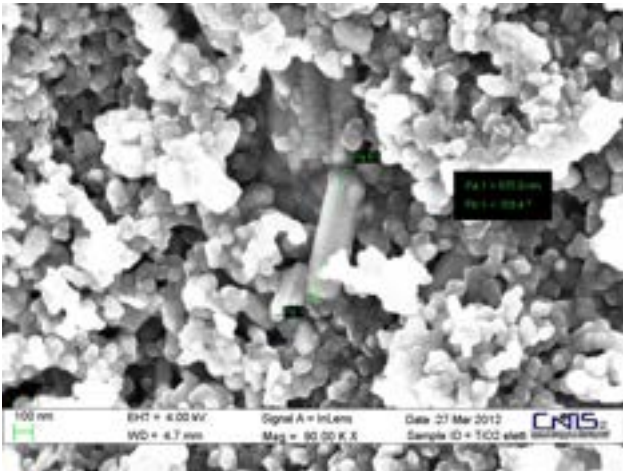


Fig. 22: ingrandimento di un particolare

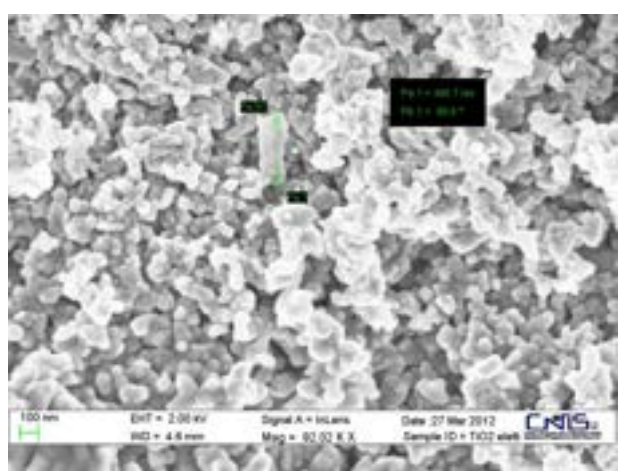


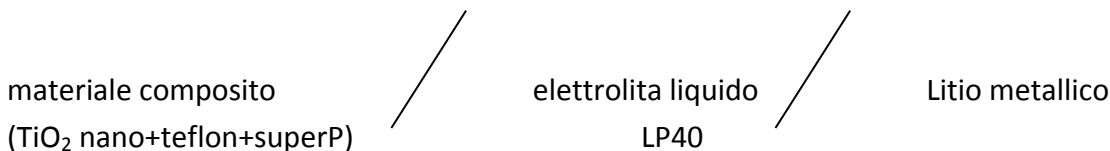
Fig. 23: ingrandimento di un altro particolare

dall'osservazione al SEM del campione di catodo preparato usando il TiO_2 della Degussa P25 si osserva che le particelle di ossido di titanio non sono uniformi, come invece viene detto dal produttore, c'è una distribuzione delle dimensioni delle particelle che vanno da alcune centinaia di nm (figura 19) fino a particelle di alcuni μm . Il mescolamento con il carbone e il teflon è stato fatto molto bene, infatti le particelle di carbone ricoprono perfettamente tutta la polvere di materiale attivo.

Nei campioni contenenti i frammenti dei nanotubi di TiO_2 macinati si osserva che sono presenti alcuni frammenti singoli dei nanotubi e altri che costituiscono dei piccoli agglomerati. La macinazione dei nanotubi è stata fatta cercando di disgregare i singoli nanotubi ma evitare l'eccessiva frantumazione. Anche per questi campioni si vede come tutto il materiale attivo è ben ricoperto dalle particelle di carbone.

Prove elettrochimiche: Ciclazioni galvanostatiche

Per provarne la bontà elettrochimica, con i materiali compositi ottenuti sono state preparate celle "a T" seguendo lo schema seguente:



Inizialmente sono stati testati i materiali cristallizzati a diverse temperature (500, 540, 560°C). Sulle celle sono state effettuate ciclazioni a rate di carica costante e rate di scarica variabile. La procedura di ciclazione effettuata prevede:

- 5 cicli: scarica a C/10, carica a C/10;
- 5 cicli: scarica a C/5, carica a C/10;
- 5 cicli: scarica a C/2, carica a C/10;
- 5 cicli: scarica a 1C, carica a C/10;
- 5 cicli: scarica a 2C, carica a C/10.

Di seguito, a titolo di esempio, vengono riportate, nella figura 24, le capacità in scarica in funzione del numero di cicli, alle diverse velocità del materiale preparato a 540°C, va ricordato che la capacità teorica del materiale attivo è pari a 335 mAh/g.

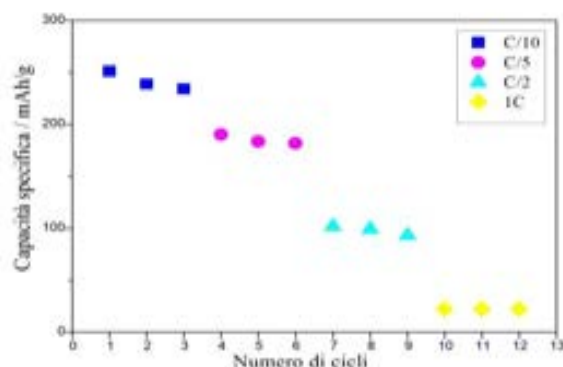


Figure 15: capacità in scarica del campione trattato a 540°C

Riportiamo qui di seguito alcune prove fatte con il TiO₂ della Degussa P25 e con i nanotubi di TiO₂.

Gli elettrodi sono stati preparati nel seguente modo: le percentuali di TiO₂, C e PTFE corrispondono a 60, 25 e 15w% (dopo aver macinato TiO₂ e C in un mortaio di agata per 10', è stato aggiunto PTFE e si è macinato per altri 10'). Le celle sono state montate utilizzando un contro elettrodo di Li e come elettrolita è stato utilizzato Dietilcarbonato/Etilcarbonato 1:1 50 wt%; LiPF₆ 1M

La tabella riporta il foglio di lavoro per la preparazione dei vari elettrodi.

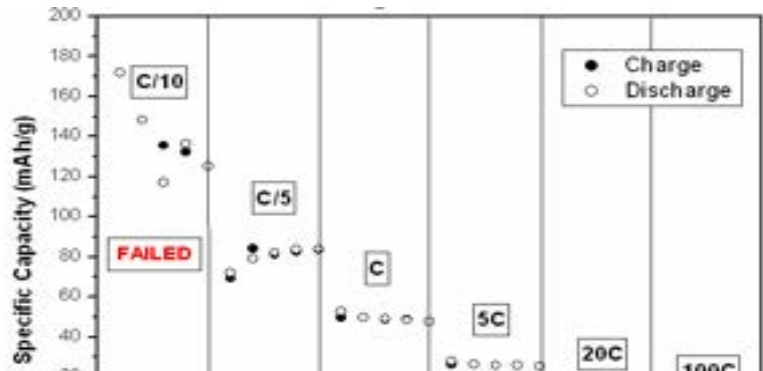
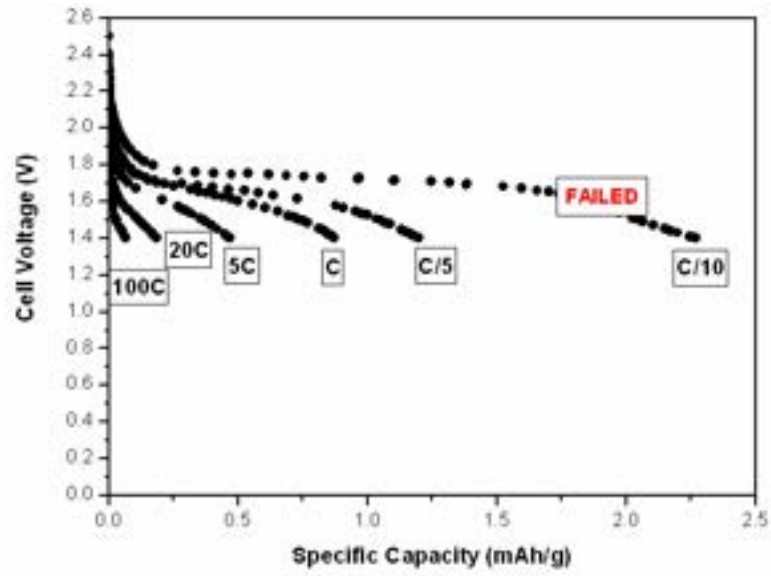
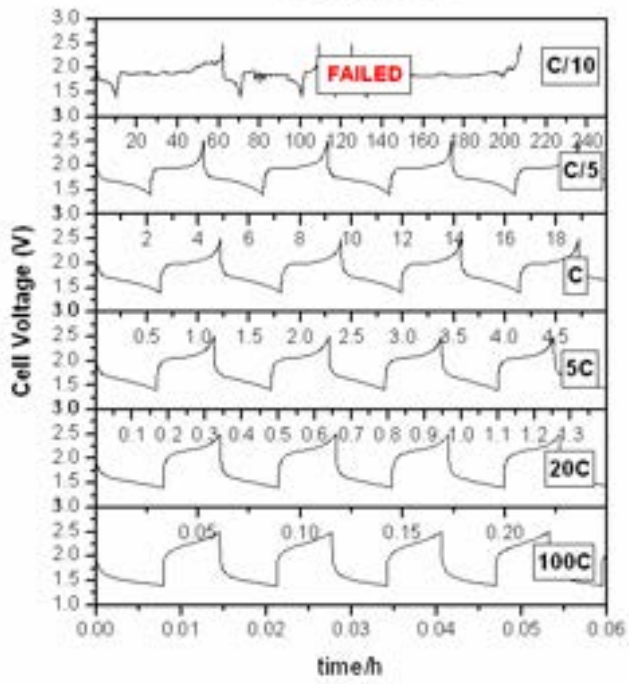
Tipo di TiO ₂	Celle montate	Composizione elettrodo di lavoro
Degussa	P	TiO ₂ =0.00204g C=0.00085g PTFE=0.00051g
	D	TiO ₂ =0.0018g C=0.00075g PTFE=0.00045g
	H	TiO ₂ =0.0018g C=0.00075g PTFE=0.00045g
	I	TiO ₂ =0.00228g C=0.00095g PTFE=0.00057g
Nanotubi	M	TiO ₂ =0.00132g C=0.00055g PTFE=0.00033g
	N	TiO ₂ =0.00186g C=0.000775g PTFE=0.000465g
	O	TiO ₂ =0.0015g C=0.000625g PTFE=0.000375g

Per ogni prova sono stati riportati:

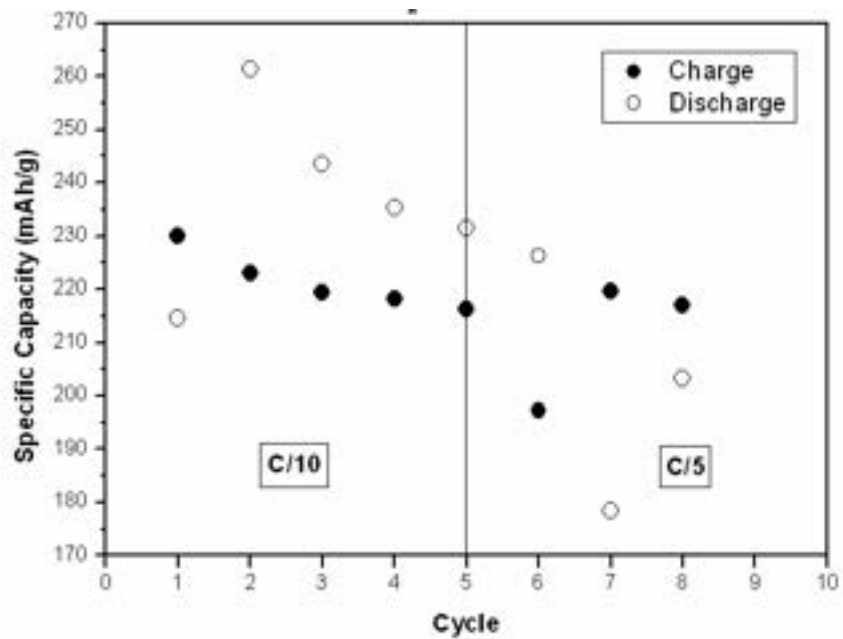
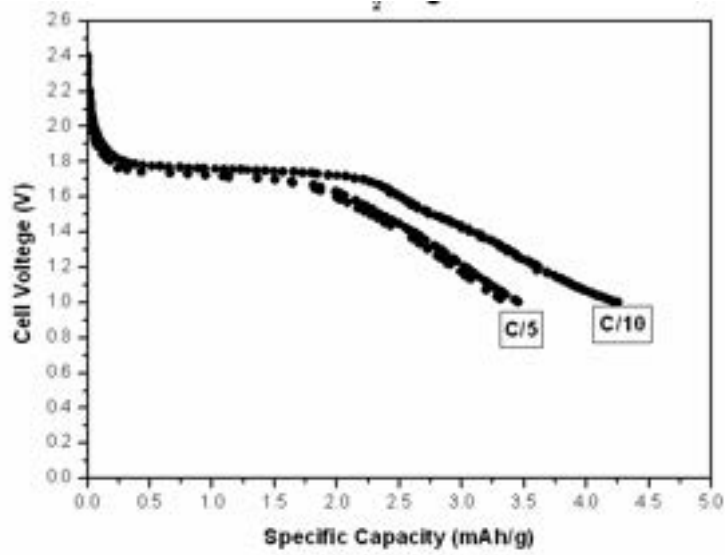
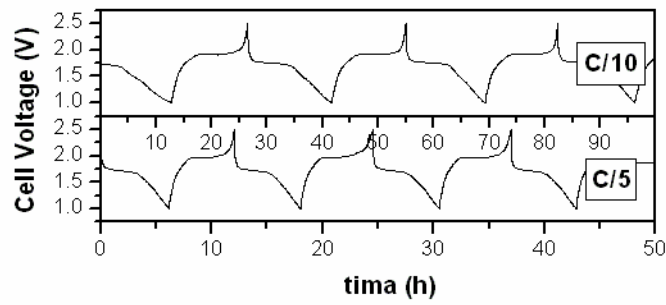
- I cicli di carica e scarica ai diversi rate,
- Il voltaggio in funzione della capacità specifica ai diversi rate
- La capacità specifica in funzione dei cicli ai diversi rate

Le celle che hanno fallito sono evidenziate nei grafici.

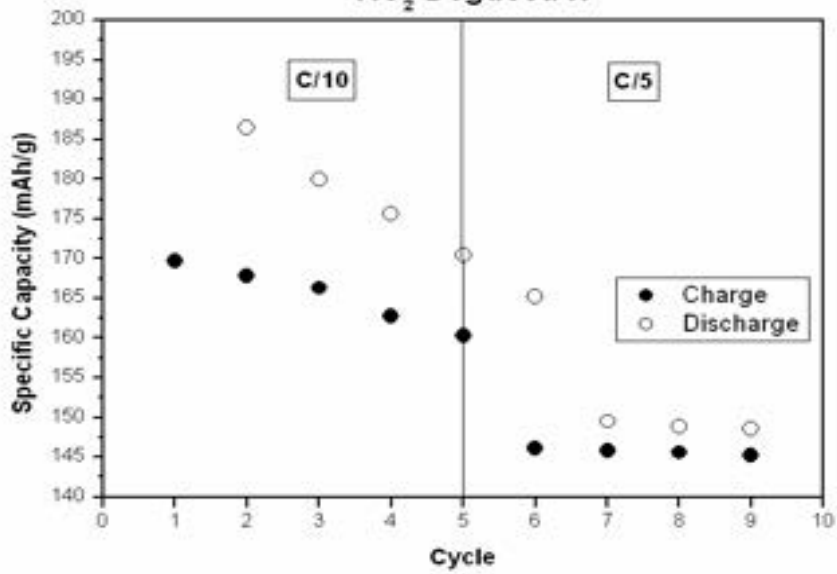
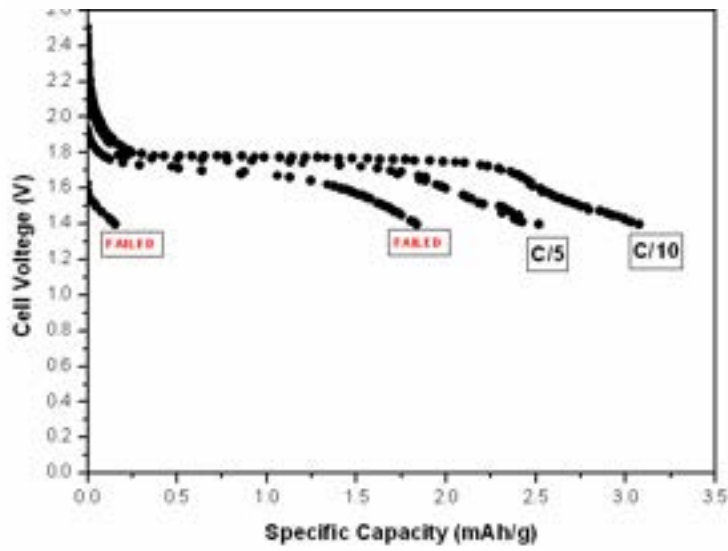
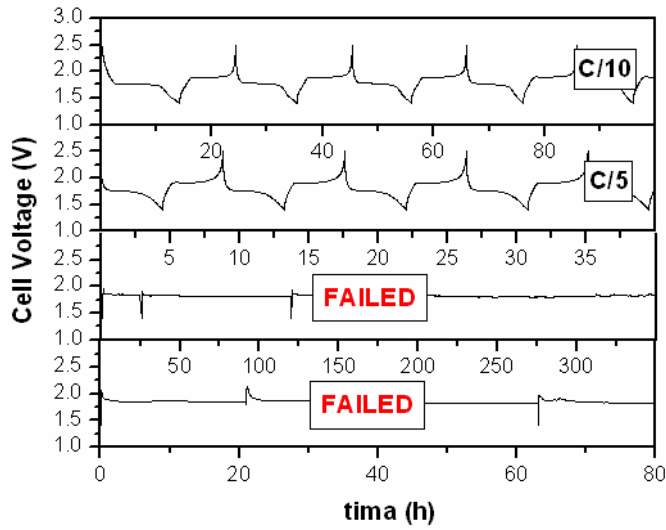
Degussa P



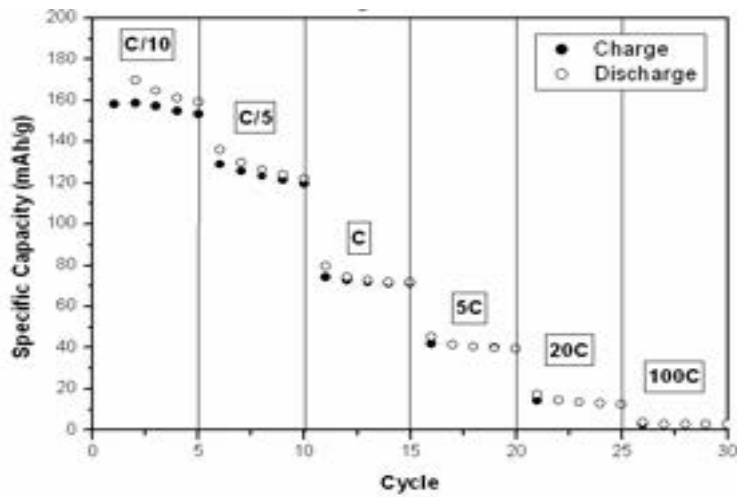
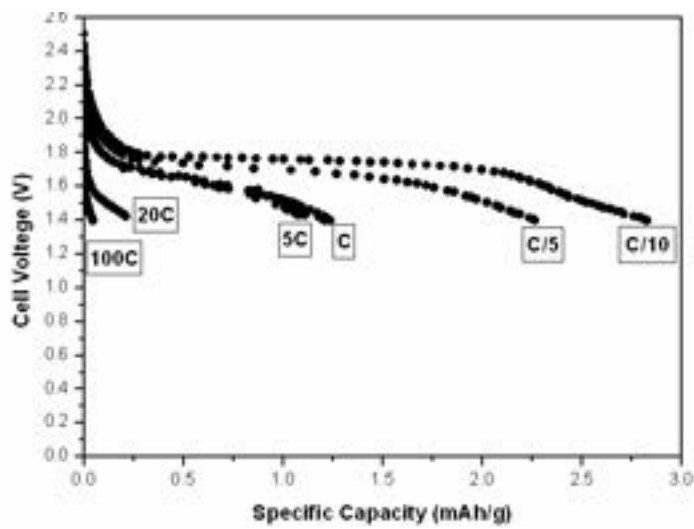
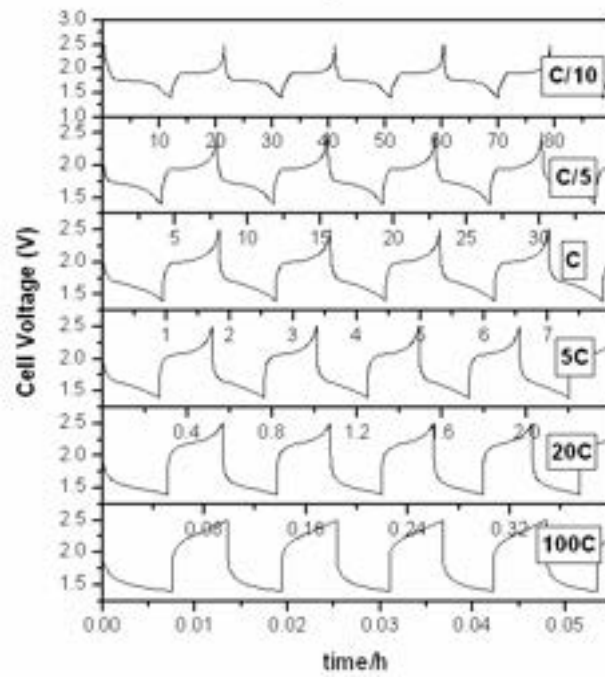
Degussa D



Degussa H

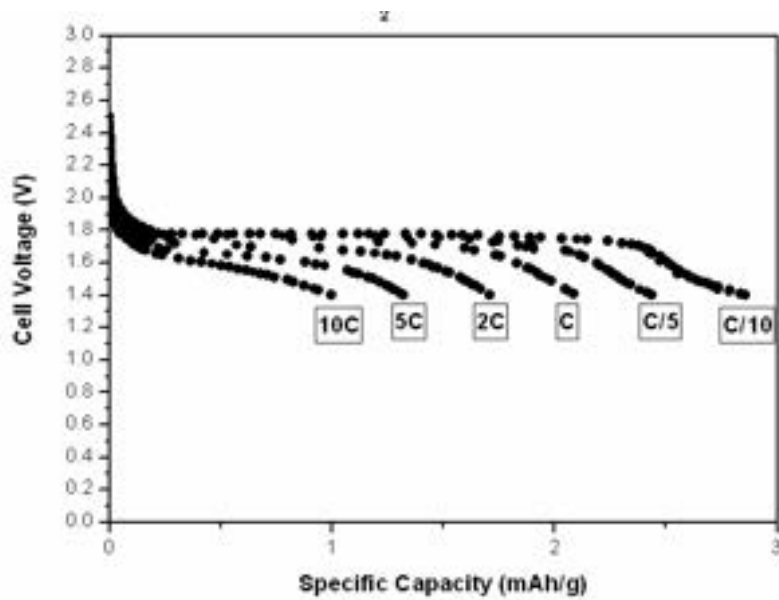
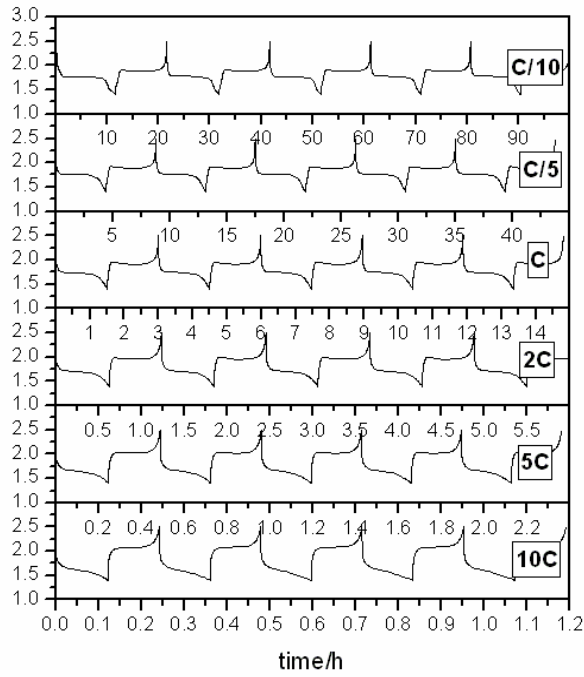


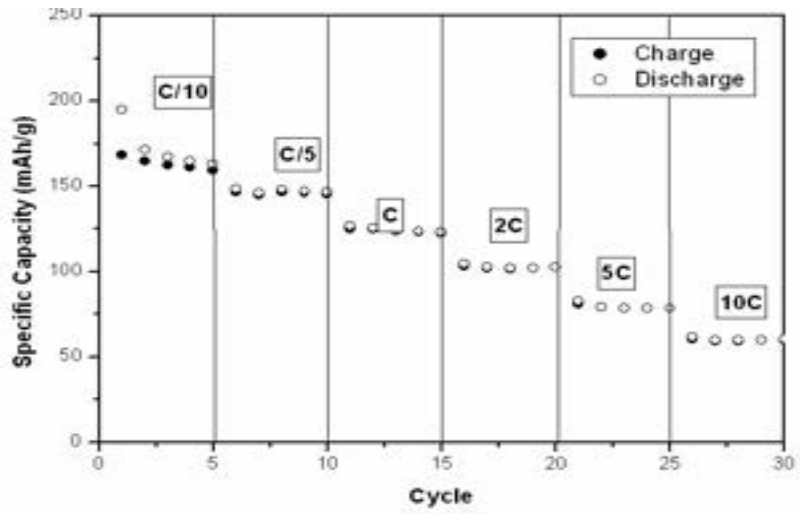
Degussa I



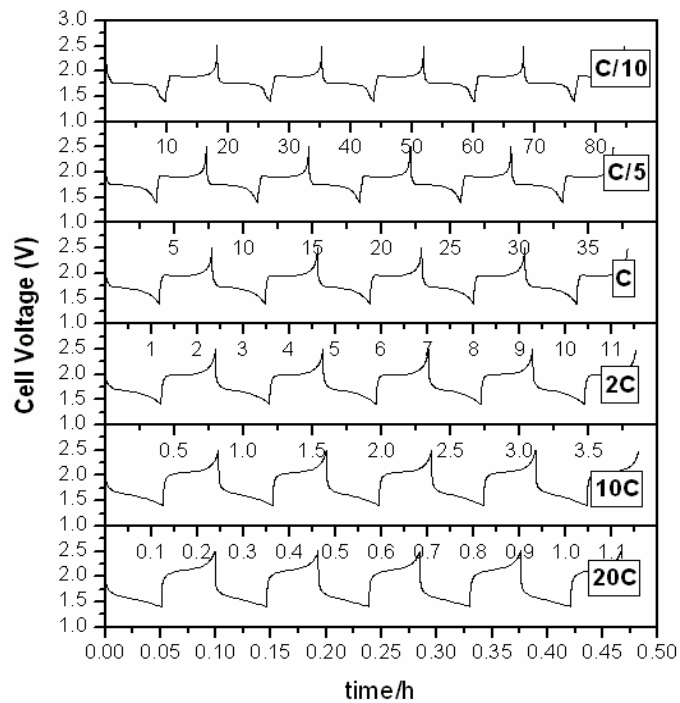
Prove con I Nanotubi

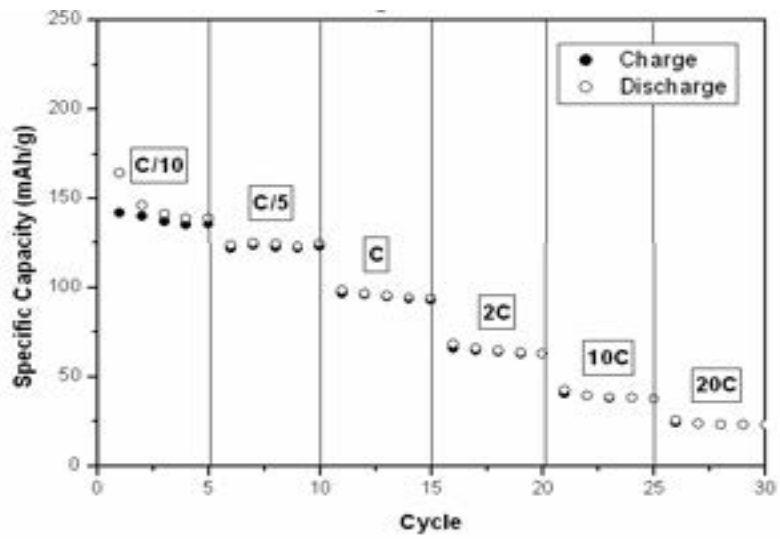
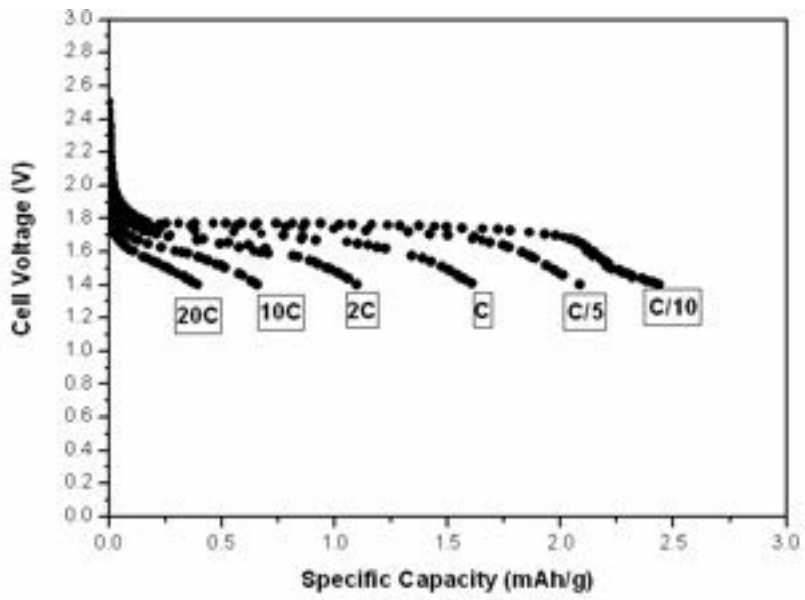
Elettro M



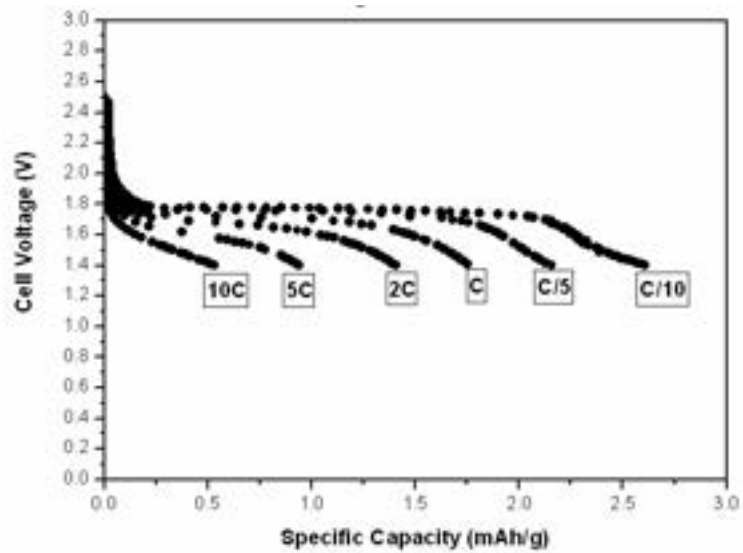
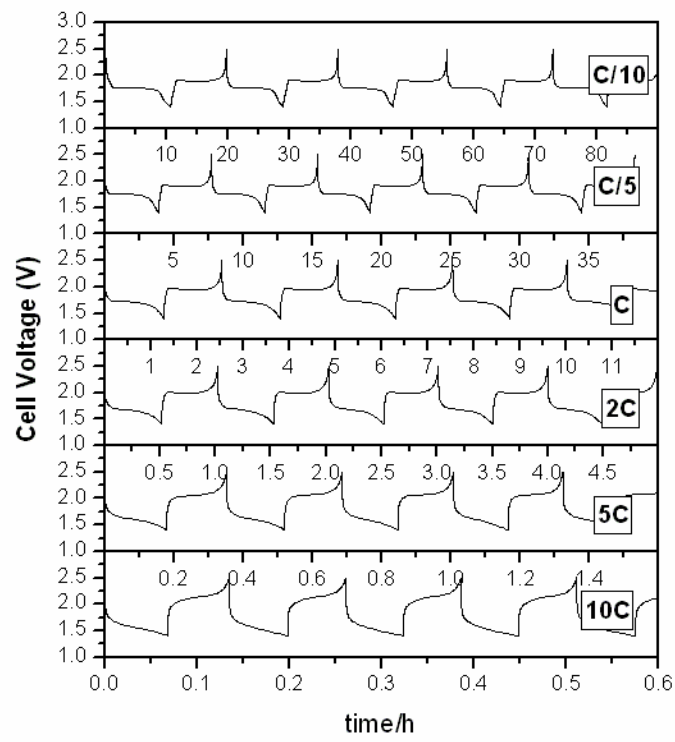


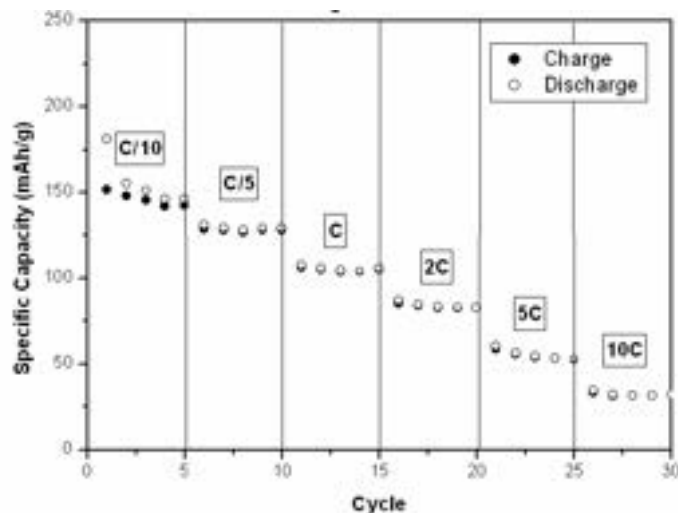
Elettro N





Elettro O





I grafici parlano da soli, i nanotube di TiO_2 ottenuto con la tecnica di anodizzazione da noi messa a punto rivelano una maggiore capacita a tutti I rate usati. Non abbiamo fatto un paragone con il titanato di litio. Questo punto è rimasto non sviluppato non per una nostra mancanza ma perché tanto è stato il tempo impegnato per portare avanti le prove che sono state illustrate in questo rapporto.

Conclusioni

L'introduzione di Mn nella struttura olivina, con drogaggi di piccola entità, è stato perseguito per incrementare la conducibilità intrinseca del materiale catodico, mentre, la sostituzione massiccia del ferro(II) della Triphylite con il manganese(II) per ottenere un aumento del potenziale di scarica maggiore di 3.6V, e quindi dell'energia specifica della batteria. Dai risultati possiamo dire che l'aumento del volume di cella sicuramente a migliorato la cinetica d'intercalazione, mentre l'obiettivo di incrementare il potenziale non è stato raggiunto in quanto si sono formate fasi distinte di FePO_4 e MnPO_4 e non un'unica fase solida. È nostra opinione che lavorando ancora sulla sintesi del materiale con basse quantità di manganese si possano migliorare le prestazioni facendogli raggiungere la capacità teorica.

Per quanto riguarda i nanotubi di TiO_2 abbiamo ottenuto degli ottimi risultati migliori del più noto TiO_2 nanostrutturato della Degussa P25 Il limite maggiore che vediamo in questo materiale e la quantità che si ottiene per ogni sintesi. Non è stato fatto un paragone con il titanato di litio commerciale ne abbiamo avuto il tempo per provare nuove sintesi. Questo punto è rimasto non sviluppato non per una nostra mancanza ma perché abbiamo sovrastimato il tempo necessario per portare avanti le prove che sono state illustrate in questo rapporto.

Riferimenti bibliografici

1. Padhi AK, Nanjundaswamy KS, Goodenough JB (1997) *J Electrochem Soc* 144:1188
2. Yamada A, Chung SC, Hinokuma K (2001) *J Electrochem Soc* 148:A224
3. Huang, S.J., Kavan, L., Exnar, I., and Gratzel, M., *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, no. 9, pp. L142-L144.
4. Kavan, L., Attia, A., Lenzmann, S.H., *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 8, pp. 2897-2902.
5. M. Pasquali, P. P. Prosini and D. Zane, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3517-3523
6. M. Pasquali, P. P. Prosini, M. Lisi and D. Zane, *Solid State Ionics* Vol.148 - 2002 p.45-51
7. P.P. Prosini, M. Lisi, S. Scaccia, M. Carewska, F. Cardellini, M. Pasquali *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 149 – 2002 p. A297-A301
8. M. Pasquali, P.P. Prosini, C. Bellitto, E. Bauer and G. Righini, Brevetto Italiano con estensione europea: Method for synthesizing a cathodic Material Based on lithium ironphosphate, intrinsically containing carbon. N° RM2003A000048 del 6 Febbraio 2003, Brevetto Italiano Estensione europea N°. 04708008.0-2119-IT2004000038
9. M. Pasquali, E. M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini and P. P. Prosini, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (4) (2004)A85-A87
10. M. Pasquali, A. Dell’Era E. M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini and P. P. Prosini, *Journal of Power Sources*, 146 (2005) 544-549
11. Yamada A, Kudo Y, Liu KY (2001) *J Electrochem Soc* 148:A747
12. Yamada A, Chung SC (2001) *J Electrochem Soc* 148:A960
13. Yamada A, Kudo Y, Liu KY (2001) *J Electrochem Soc* 148: A1153
14. Osorio-Guillén JM, Holm B, Ahuja R, Johansson B (2004) *Solid State Ionics* 167:221
15. Li CH, Zhang XG, Zhao XB, Li HL (2006) *Mater Sci Eng B* 29:8
16. Yamada A, Takei Y, Koizumi H, Sonoyama N, Kanno R (2006) *Chem Mater* 18:804
17. F. Mura, A. Masci, M. Pasquali and A. Pozio, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3794–3798
18. F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, A. Pozio, *Electrochimica Acta* 55 (7) (2010) 2246–2251

Curriculum

Mauro Pasquali

Professore Associato di “Fondamenti Chimici delle Tecnologie”

Università di Roma “La Sapienza”

Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria

Via del Castro Laurenziano 7 – 00161 Roma

Tel 06 49766742 - Fax 06 49766749 - Cell. 335 6751525

e-mail mauro.pasquali@uniroma1.it

Note biografiche

- Nato il 10 Gennaio 1955 a Caprarola (VT) - Italia.
- Cittadinanza italiana
- Coniugato con 2 figli

Note Accademiche

Il prof. Mauro Pasquali, si è laureato, presso l'Università "La Sapienza" di Roma, il 14 Ottobre 1980 in Chimica con il massimo dei voti. Si è specializzato presso l'allora Centro di Elettrochimica e Chimica Fisica delle Interfasi del C.N.R. nell'accumulo e produzione elettrochimica dell'energia.

Il 7-9-1983, ha vinto il concorso libero per ricercatori per il gruppo di disciplina n. 105 ed è stato assunto come Ricercatore Universitario presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università "La Sapienza" di Roma.

Il 1-11-1992 ha preso servizio presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari come Professore Associato essendo risultato vincitore del concorso nazionale a posti di Professore Associato nel raggruppamento CHIM07.

Il 1-11-1994, su chiamata della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma “La Sapienza”, è stato trasferito dall'università di Cagliari a questo Ateneo dove tuttora è in servizio presso il Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria.

Attività scientifica

Temì di ricerca trattati:

- Sistemi elettrochimici non convenzionali di generazione ed accumulo di energia (Batterie al litio e litio-ione, fuel cell);
- Termodinamica dell'intercalazione di ioni alcalini in ossidi di metalli di transizione;
- Indagini strutturali su soluzioni solide di composti di ossidi di metalli di transizione;
- Polimeri conduttori;
- Elettrocatalisi e produzione elettrochimica e fotoelettrochimica di idrogeno;
- Accumulo di idrogeno su idruri metallici;
- Riciclaggio delle batterie al litio e litio ione;
- Recupero elettrochimico del Co e del Ni.

I risultati di queste attività sono documentati da più di 160, tra pubblicazioni su qualificate riviste scientifiche, articoli su libri, libri, brevetti e partecipazioni a congressi internazionali e nazionali.

- è stato collaboratore di due unità operative nell'ambito del secondo Progetto Finalizzato Energetica (sotto progetto Produzione ed Accumulo di Energia Elettrica).

- ha fatto parte di una unità operativa del Progetto Finalizzato "Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate" nella tematica "Elettronica Molecolare" con tema di ricerca "Polimeri conduttori per sensori e dispositivi tipo transistors" del C.N.R..

- Successivamente ha fatto parte di una unità operativa del Progetto Strategico Batterie Leggere per Auto Elettriche del C.N.R.

- è stato responsabile di una unità operativa del progetto finalizzato Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate II del C.N.R.

- è stato responsabile di una unità di ricerca del progetto di ricerca "Materiali catodici per batterie al litio o litio-ione con elettrolita polimerico" MIUR-ENEA

Ha fatto parte, come collaboratore italiano, del progetto bilaterale Italo-Bulgaro tra il CNR e l'Accademia Bulgara delle Scienze di Sofia.

Fa parte dell'ISMN - ISTITUTO PER LO STUDIO DEI MATERIALI NANOSTRUTTURATI del CNR

Fa parte del CNIS - CENTRO DI RICERCA PER LE NANOTECNOLOGIE APPLICATE ALL'INGEGNERIA

Ha avuto ed ha collaborazioni di natura scientifica con istituzioni italiane:

- Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali e il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Cagliari;
- Dipartimento di chimica dell'Università "La Sapienza" di Roma;
- Istituto di Struttura della Materia; CNR Montelibretti - Roma
- ENEA Casaccia

e con istituzioni straniere:

- Central Laboratory of Electrochemical Power Sources, Bulgarian Academy of Sciences (Sofia Bulgaria)
- Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (Pechino Cina)
- Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) (Pretoria, Sud Africa)

Attività Didattica

Ha svolto attività didattica nell'ambito universitario sin dal 1981 partecipando da prima alle commissioni di esami, e svolgendo esercitazioni in vari corsi di Chimica per la Facoltà di Ingegneria di Roma.

Nell'anno accademico 1990-91, ha tenuto, per supplenza, il corso di Chimica per Ingegneria agli studenti iscritti al corso serale della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma..

Nell'anno accademico 1991-92, ha tenuto, per supplenza, il corso di Chimica per gli studenti iscritti al C.C.L. di Ingegneria Informatica dell'Università di Roma.

Nell'anno accademico 1992-93, risultato vincitore di concorso, nel raggruppamento CHIM07, a Prof. Associato e nominato presso l'Università di Cagliari, ha tenuto, per supplenza, il corso di Chimica per gli studenti iscritti al C.C.L. di Ingegneria Meccanica presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma.

Nello stesso anno accademico, 1992-93, ha tenuto, per supplenza, il corso di Chimica per gli studenti del Diploma di Ingegneria Informatica delle sedi di Roma (due corsi) Latina e Frosinone

Negli anni accademici 1990-91 e 1991-92 ha fatto parte del C.C.L. e del C.D.U. in Ingegneria Informatica dell'Università di Roma.

Negli anni accademici 1992-93 e 1993-94 ha fatto parte dei C.C.L. nei vari corsi di Ingegneria indirizzo Industriale dell'Università di Cagliari

Attualmente fa parte dei consigli d'Area di Ingegneria Meccanica, Ingegneria della Sicurezza e Protezione ed Ingegneria Elettrica dell'Università "La Sapienza" di Roma.

E titolare dei corsi di Chimica, e Chimica dei Materiali Non Metallici per l'Ingegneria, per il corso di laurea in Ing. Meccanica.

Tiene il corso di Chimica Superiore e del Laboratorio di Elettrochimica Applicata per il corso di Laurea specialistica in Ingegneria delle nanotecnologie.

È autore di un libro dal titolo “Problemi di Chimica – Istruzioni per la comprensione e la risoluzione” - Progetto Leonardo Casa Editrice Esculapio di Bologna.

Prof. Mauro Pasquali

A handwritten signature in black ink, reading "M. Pasquali". The signature is written in a cursive style with a horizontal line at the end.