



Ricerca di Sistema elettrico

# Materiali catodici per batterie litio ione ad elevata energia

*C. Arbizzani, N. Guerrini, M. Guidotti, M. Mastragostino*



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

## MATERIALI CATODICI PER BATTERIE LITIO IONE AD ELEVATA ENERGIA

C. Arbizzani, N. Guerrini, M. Guidotti, M. Mastragostino (Alma Mater Studiorum – Università di Bologna,  
Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

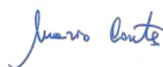
Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Generazione distribuita, reti attive e sistemi di accumulo

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di celle al litio con materiali innovativi

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Materiali catodici per batterie litio ione ad elevata energia”

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini



Responsabile scientifico UNIBO: Catia Arbizzani

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
2.1 SINTESI SOL-GEL .....	6
2.2 SINTESI ALLO STATO SOLIDO .....	13
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEGLI ELETTRODI PREPARATI CON I VARI MATERIALI SINTETIZZATI .....	14
2.3.1 <i>Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a 50°C.....</i>	<i>14</i>
2.3.2 <i>Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a diverse temperature. ....</i>	<i>26</i>
2.3.3 <i>Analisi comparativa dei risultati ottenuti con i materiali sviluppati. ....</i>	<i>28</i>
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA IN EC: DMC- LIPF <sub>6</sub> 1M DI BATTERIE LITIO-IONE CON CATODI DI UNIBO A BASE DI LIMNPO <sub>4</sub> DA SINTESI S-I E ANODI DI UNICAM.....	35
3 CONCLUSIONI.....	40
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	41
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	41
6 ALLEGATO – CURRICULUM ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA (UNIBO).....	42

## Sommario

L'obiettivo della ricerca è lo sviluppo di materiali catodici a base di  $\text{LiMnPO}_4$  per la realizzazione di batterie litio-ione ad elevata energia specifica. La ricerca ha comportato lo sviluppo di 5 tipologie di sintesi, sol gel ed allo stato solido, di polveri a base di  $\text{LiMnPO}_4$ , contenenti anche  $\text{V}_2\text{O}_3$ , e di  $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4$ , ricoperte di carbone, la loro caratterizzazione strutturale e morfologica, la preparazione degli elettrodi con i materiali sintetizzati e la loro caratterizzazione elettrochimica in elettrolita convenzionale etilene carbonato (EC)-dimetilcarbonato (DMC) in semicelle vs. litio ed in configurazione di batteria litio-ione con anodi sviluppati da altri partner. In particolare la caratterizzazione delle polveri ha incluso analisi XRD, TGA, SEM e Raman, mentre la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi ha incluso, oltre a cicli di carica (CC-CV) –scarica (CC) a diverse C-rate, fino a 2C, a tre temperature, e test per la valutazione della capacità di scarica e della stabilità delle celle a ripetuti cicli, anche voltammetrie cicliche su elettrodi freschi e dopo ripetuti cicli di carica-scarica. Sulla base dei risultati ottenuti, fra i diversi materiali sintetizzati è stato selezionato  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3$  6,5%p/p / C<sub>14</sub>%p/p, ottenuto da sintesi sol gel e contenente  $\text{V}_2\text{O}_3$  aggiunto prima della pirolisi (sintesi S-1), per la preparazione di elettrodi da abbinare con anodi ricevuti dall'Università di Camerino e con anodi di grafite utilizzati come riferimento.

## 1 Introduzione

L'attività dell'Università di Bologna ha come obiettivo lo sviluppo di batterie litio-ione ad alta energia specifica operanti con elettroliti convenzionali a base di carbonati organici e sali di litio. Per raggiungere tale obiettivo sono stati sviluppati catodi a base di  $\text{LiMnPO}_4$ , materiale a struttura olivina che deintercala/intercala ioni litio a 4,1 V vs. Li con una capacità teorica di 170 mAh/g. La combinazione dell'alto potenziale, che tuttavia non richiede l'uso di elettroliti particolari, e l'alta capacità è determinante per un aumento consistente dell'energia specifica della batteria rispetto ad una corrispondente con  $\text{LiFePO}_4$ , pur garantendo la stessa sicurezza. Oggi la sfida sulle olivine a base di  $\text{LiMnPO}_4$  è il raggiungimento della capacità teorica del materiale migliorandone principalmente la conduttività.

Nel precedente anno l'Università di Bologna aveva già iniziato uno studio sul  $\text{LiMnPO}_4$ , individuando un metodo di sintesi sol-gel di tale materiale, ricoperto di carbone, partendo da precursori solubili [1]. In questo anno tale sintesi è stata ottimizzata anche con l'introduzione di una percentuale (3-6% in peso) di  $\text{V}_2\text{O}_3$  per migliorarne le prestazioni elettrochimiche. E' stata inoltre condotta una sintesi allo stato solido di  $\text{LiMnPO}_4$  introducendo anche un precursore del  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

La ricerca include, oltre alle suddette sintesi, la caratterizzazione strutturale e morfologica dei materiali sintetizzati, la preparazione di elettrodi con i materiali prodotti e la loro caratterizzazione elettrochimica in semicelle contro litio ed in configurazione di batteria litio-ione con anodi sviluppati da altri partner, in elettroliti convenzionali a base di EC-DMC e  $\text{LiPF}_6$ . La caratterizzazione elettrochimica include cicli di carica (CC-CV) –scarica (CC) a diverse C-rate, fino a 2C, anche a basse temperature, e test per la valutazione della capacità di scarica e della stabilità delle celle a ripetuti cicli.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Al fine di sviluppare un materiale catodico basato su litio manganese fosfato, stabile a ripetuti cicli di carica/scarica ed avente un'elevata capacità specifica, sono stati preparati diversi particolari a base di  $\text{LiMnPO}_4$ , anche contenenti  $\text{V}_2\text{O}_3$ , e di  $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4$ , tutti ricoperti di carbone. Sono state condotte diverse tipologie di sintesi, sia sol-gel (sintesi S-0, S-I, S-II, S-IIB e S-III) che allo stato solido (sintesi S-IV), partendo da diversi precursori, anche in presenza di  $\text{V}_2\text{O}_3$  o di un suo precursore, al fine di valutare l'efficacia della presenza di derivati del vanadio sulle prestazioni elettrochimiche del materiale sintetizzato.

### 2.1 Sintesi sol-gel

**Sintesi sol-gel S-0 di  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ .** Tale sintesi, già proposta lo scorso anno, aveva prodotto  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  con le migliori prestazioni elettrochimiche e queste saranno prese come riferimento per la valutazione delle prestazioni dei materiali ottenuti con le nuove sintesi. I precursori della sintesi S-0 erano commerciali e le masse utilizzate (riportate in Tabella 1) tenevano conto della purezza dei reagenti.  $\text{Mn(II)}$  acetato e  $\text{LiOH}$ , entrambi solubili in acqua, erano in rapporto stechiometrico, mentre la quantità in moli di acido citrico era doppia al fine di ottenere una migliore complessazione degli ioni metallici ed un maggior ricoprimento di carbone.

Tabella 1

Reagenti	PM	Purezza	mmoli	Massa (g)
$\text{Mn(II) acetato}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	245,09	$\geq 99,99\%$	16	3,921
$\text{H}_3\text{PO}_4$	98	86,08*%	16	1,821
$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	41,96	$\geq 99\%$	16	0,678
Acido citrico	210,14	100%	32	6,720

\*concentrazione in  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn(II)}$  acetato veniva solubilizzato in 100 mL di acqua milliQ (pH 7), quindi veniva aggiunto  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e si aveva l'immediata formazione di una sospensione bianca (pH 4,5). Dopo l'aggiunta di 16 mmol di acido citrico, la soluzione ritornava limpida (pH 3,4); a questa veniva aggiunto  $\text{LiOH}$ , che portava alla formazione di fiocchi che tendevano a solubilizzarsi quasi completamente (pH 3,9). Dopo l'aggiunta delle rimanenti 16 mmol di acido citrico il pH era 3,5. In seguito la soluzione veniva riscaldata fino a ebollizione per l'eliminazione dell'acqua ed il gel quasi secco veniva trasferito in una capsula Petri per il seccaggio lento su piastra riscaldante (150-200°C). A seccaggio completato, il gel di colore giallo-marrone veniva macinato in mortaio; quindi 5,9 g di gel macinato venivano pirolizzati a 700°C (20°C/min) per 1 h in flusso (150 cc/min) di Ar e si ottenevano 2,8 g di polvere nera (con perdita in peso del 53%) che venivano macinati mediante *ball-milling* a umido in acetone per 6 h a 300 rpm in giara di WC (15 mL con 19 biglie di diametro 5 mm) e quindi seccati in forno *Buchi* a 60°C sotto vuoto per un giorno. Dai risultati delle analisi XRD, HRTEM con abbinata X-EDS e TGA il materiale sintetizzato è risultato essere  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}_{14\%}$  p/p. Infatti, il diffrattogramma ha mostrato tutti i picchi caratteristici di  $\text{LiMnPO}_4$  (oltre ad un'impurezza di MnO) con dimensione dei cristalliti di 28 nm (valore determinato dal picco 020 mediante l'equazione di Scherrer); la presenza del *coating* di carbone è stata evidenziata dall'analisi HRTEM con abbinato sistema di analisi X-EDS ed il contenuto di carbone di ricoprimento, valutato mediante TGA in atmosfera di  $\text{O}_2$  riscaldando il campione da temperatura ambiente fino a 700°C a 10°/min, è risultato essere del 14% p/p (a partire dai 300°C e fino ai 500°C, l'ossigeno brucia tutto il carbone lasciando solo  $\text{LiMnPO}_4$ ).

Le analisi XRD sono state eseguite con un diffrattometro *Philips X'pert* (sorgente  $\text{Cu K}_\alpha$  con  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$  e filtro di Ni, con acquisizione continua nel range di 10°-70° di  $2\theta$  con velocità di scansione di 0.05° di  $2\theta \text{ s}^{-1}$ ), le immagini SEM sono state acquisite con un apparato *Zeiss EVO 50* equipaggiato con un sistema per l'analisi EDS e le TGA sono state eseguite con una apparecchiatura *TA Q50*.

Le *slurry* per la preparazione delle stese da cui venivano punzonati elettrodi circolari di area  $0,64 \text{ cm}^2$ , venivano preparate secondo la seguente procedura:

1 g di miscela di polveri costituita da 85%*p/p* di prodotto della sintesi S-0 ( $\text{LiMnPO}_4/\text{C}_{14\%}$ ), 10% carbone SuperP ( $\text{C}_{\text{SP}}$ ) e 5% pVDF (Kynar HSV 900), veniva mescolata mediante omogeneizzatore IKA *Ultra-Turrax* in una provetta di polipropilene da 15 mL contenente 9 biglie di vetro a 3000 giri/min, prima a secco per 1 h e poi a umido con 4 aggiunte successive di N-metilpirrolidone (NMP) fino a 1,65 mL, omogeneizzando per 29 min dopo ogni aggiunta. Le stese (ca.  $9 \times 10 \text{ cm}$ ) su collettore di Al, precedentemente sottoposto ad etching in KOH al 5% *p/p* per 1 minuto e successivo lavaggio in acqua milliQ, venivano preparate utilizzando un *Mini Coating machine (Hohsen Corp.)* con distanza del rullo di 10 mil ( $250 \mu\text{m}$ ) e velocità 10 ( $0,3 \text{ cm s}^{-1}$ ). Le stese venivano quindi seccate in stufa a  $60^\circ\text{C}$  per una notte. Da tali stese venivano punzonati gli elettrodi, che erano poi pressati mediante pressa idraulica (*E-Z press 12 ton- ICL*) a 3000 psi per 3 minuti e seccati in forno *Buchi* a  $120^\circ\text{C}$  per 2 h sotto vuoto dinamico. Quindi gli elettrodi erano pesati e conservati in dry box fino all'uso. La Tabella 2 riporta i codici e i carichi degli elettrodi ottenuti dalle stese della sintesi S-0.

**Tabella 2. Elettrodi punzonati dalle stese ottenute con il particolato della Sintesi S-0: (85%  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}_{14\%}$ , 10%  $\text{C}_{\text{SP}}$ , 5% pVDF) - Attivo:  $\text{LiMnPO}_4$  (73%)**

Codice Elettrodo	Composito	Attivo	Composito/ $\text{cm}^2$	Attivo/ $\text{cm}^2$
	mg	mg	mg/ $\text{cm}^2$	mg/ $\text{cm}^2$
S0-Q16	3,79	2,77	5,92	4,33
S0_a1	4,14	3,02	6,47	5,03
S0_a2	3,27	2,39	5,11	4,72
S0_a3	3,98	2,91	6,22	4,55
S0_a4	4,99	3,65	7,80	5,69

Rispetto a quanto fatto lo scorso anno è stata cambiata la procedura di preparazione delle *slurry* allungando i tempi di macinazione all'*Ultra-Turrax*, quella a secco da 10 min a 1 h e quella con NMP da 29 min a 2 h. Inoltre l'aggiunta di NMP era graduale, in quattro aggiunte successive, e fino ad un massimo di 1,65 mL/g di composito, anziché di 2 mL/g in una unica aggiunta. Questa nuova procedura ha permesso di ottenere stese omogenee di carico elettrodico superiore rispetto a quelle ottenute lo scorso anno.

**Sintesi sol-gel S-I di  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3$  6,5%*p/p* /  $\text{C}_{14\%}$ *p/p*** ( $\text{V}_2\text{O}_3$  aggiunto prima della pirolisi). Tale sintesi è stata condotta partendo dagli stessi precursori e nello stesso rapporto molare della sintesi S-0 (vedi Tabella 1), seguendo la medesima procedura fino alla formazione del gel secco. A 5,2 g di gel, pestato in mortaio fino a ottenere una polvere molto fine, sono stati aggiunti 0,15 g di  $\text{V}_2\text{O}_3$  commerciale (Aldrich, purezza 99,9%), quindi sono stati macinati mediante *ball-milling* per 1h a secco a 250 rpm in giara di WC (15 mL con 19 biglie di diametro 5 mm); 2,31 g di tale miscela di polveri sono stati pirolizzati a  $700^\circ\text{C}$  ( $20^\circ \text{C}/\text{min}$ ) per 1 h in flusso (150 cc/min) di Ar ottenendo 1,07 g di polvere nera (con perdita in peso del 53,7 %), pertanto nella polvere pirolizzata è presente il 6,5%*p/p* di  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

Dall'analisi XRD del campione sintetizzato sono stati individuati i riflessi caratteristici di  $\text{LiMnPO}_4$  e di  $\text{V}_2\text{O}_3$ , come mostrato da Figura 1 che riporta anche per i suddetti composti i riflessi delle schede di riferimento. Anche il dato EDS conferma la presenza di  $\text{V}_2\text{O}_3$  nonostante la percentuale in peso di vanadio sia inferiore a quella attesa.

Dall'analisi TGA in  $\text{O}_2$  della polvere sintetizzata, mostrata in Figura 2a, si è potuto valutare, tenendo conto dell'aumento di peso dovuto all'ossidazione di  $\text{V}_2\text{O}_3$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$  (come mostrato in Figura 2b per un campione di  $\text{V}_2\text{O}_3$  commerciale) che per il campione sintetizzato il ricopimento di carbone era del 14%.

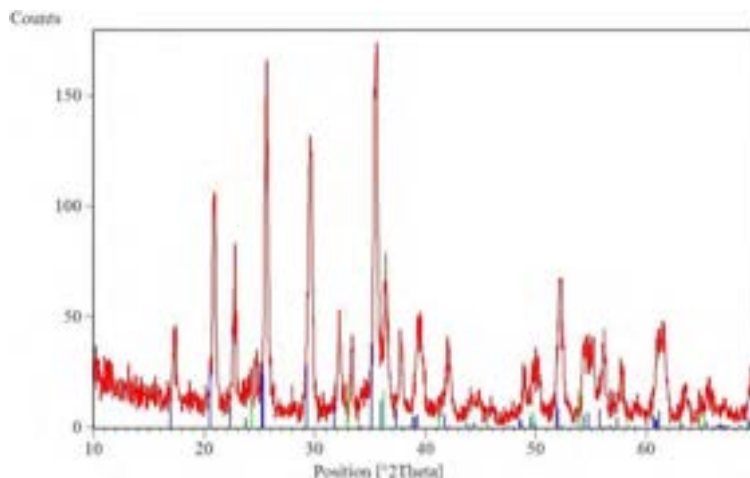


Figura 1. XRD della polvere  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3 6,5\%/\text{C}_{14\%}$  prodotta mediante la sintesi S-I; in blu riferimento  $\text{LiMnPO}_4$  (Ref. 74-0375) e in verde  $\text{V}_2\text{O}_3$  (Ref. 34-0187).

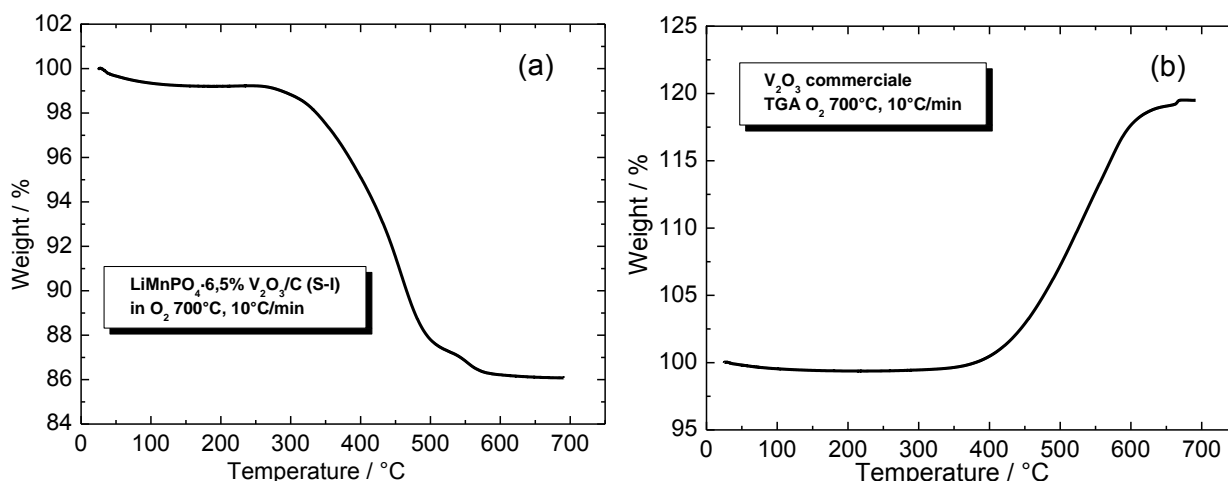


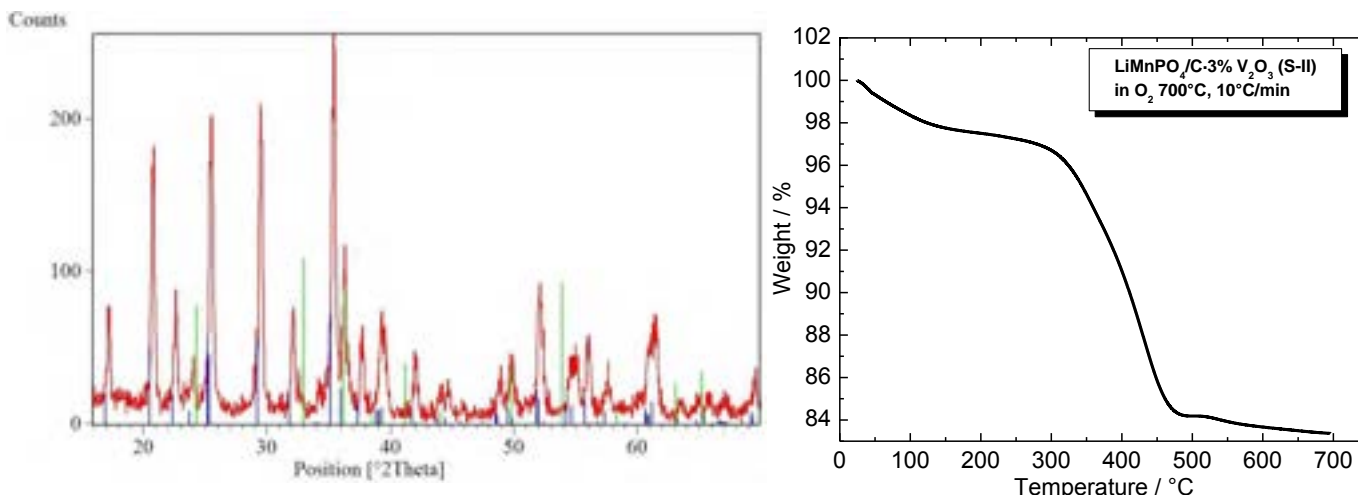
Figura 2. a) TGA in  $\text{O}_2$  della polvere  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3 6,5\%/\text{C}_{14\%}$  prodotta mediante la sintesi S-I; b) TGA in  $\text{O}_2$  di  $\text{V}_2\text{O}_3$  commerciale.

La procedura di preparazione delle *slurry* con il materiale della sintesi S-I, era la stessa seguita con il materiale della sintesi S-0, partendo da 1 g di miscela di polveri costituita da 85%p/p di prodotto della sintesi S-I ( $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3 6,5\%/\text{C}_{14\%}$ ), 10%  $\text{C}_{\text{SP}}$  e 5% pVDF, come pure il seccaggio delle *slurry* e la preparazione e pressatura degli elettrodi. La Tabella 3 riporta i codici e i carichi degli elettrodi ottenuti dalle stese con il materiale della sintesi S-I.

**Tabella 3. Elettrodi punzonati dalle stese ottenute con il particolato della sintesi S-I:  
Composizione: 85% LiMnPO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,5%, /C<sub>14%</sub>, 10% C<sub>sp</sub>, 5% pVDF. Attivo: LiMnPO<sub>4</sub> 68%**

Codice Elettrodo	Composito	Attivo	Composito/cm <sup>2</sup>	Attivo/cm <sup>2</sup>
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup>
SI_a1	3,29	2,24	5,14	3,50
SI_a2	6,38	4,34	9,97	6,78
SI_a3	5,36	3,64	8,38	5,69
SI_a4	5,55	3,77	8,67	5,89
SI_a5	5,68	3,86	8,88	6,03
SI_a6	4,74	3,22	7,41	5,03
SI_a7	6,12	4,16	9,56	6,50
SI_a8	7,05	4,79	11,01	7,48
SI_a9	7,00	4,76	10,94	7,44
SI_a10	6,99	4,75	10,92	7,42
SI_a11	5,79	4,00	9,05	6,25
SI_a12	5,42	3,69	8,47	5,77
SI_a13	5,86	3,98	9,16	6,22
SI_a14	5,37	3,65	8,39	5,70
SI_a15	6,35	4,32	9,92	6,75
SI_a16	5,03	3,42	7,86	5,34
SI_a17	4,05	2,75	6,33	4,30

**Sintesi sol-gel S-II di LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>14%</sub> V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%** (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggiunto dopo la pirolisi). Tale sintesi è stata condotta partendo dagli stessi precursori e nello stesso rapporto molare della sintesi S-0 ed S-I (vedi Tabella 1) seguendo la stessa procedura fino alla formazione del gel secco che veniva poi pestato in mortaio e pirolizzato a 700°C (20°C/min) per 1 h in flusso (150 cc/min) di Ar. L'analisi XRD ha confermato la formazione di LiMnPO<sub>4</sub> e dalla TGA in atmosfera di O<sub>2</sub> il ricoprimento di carbone è risultato essere del 14%. A 1,1 g di polvere ottenuta dalla pirolisi sono stati aggiunti 33 mg di V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; la miscela è stata quindi macinata mediante *ball-milling* prima a secco per 1 h e poi ad umido (in acetone) per 6 h, quindi la polvere è stata seccata in forno *Buchi* per 1 notte a 60°C sotto vuoto dinamico e sulla polvere secca sono state ripetute le analisi TGA ed XRD, mostrate in Figura 3. Anche il dato EDS conferma la presenza di V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in quantità leggermente superiore a quella attesa.



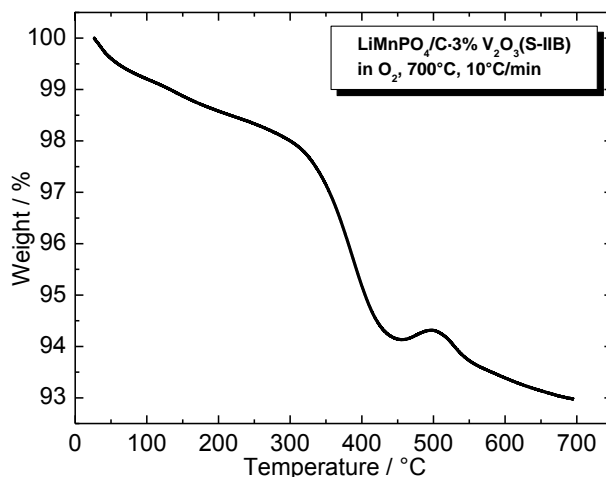
**Figura 3. XRD della polvere LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>14%</sub> V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% da sintesi S-II, in blu riferimento LiMnPO<sub>4</sub> (Ref, 74-0375) e in verde V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ref, 34-0187) e TGA in O<sub>2</sub> della polvere LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>14%</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% da sintesi S-II.**

La procedura di preparazione della *slurry* era la stessa seguita con i materiali ottenuti dalle precedenti sintesi, partendo da 1 g di miscela di polveri costituite da 85%p/p di prodotto della sintesi II (LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>14%</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%), 10% C<sub>SP</sub> e 5% pVDF, come pure il seccaggio delle *slurry* e la preparazione e pressatura degli elettrodi. La Tabella 4 riporta i codici e i carichi degli elettrodi ottenuti dalle stese con il materiale della sintesi S-II.

**Tabella 4. Elettrodi punzonati dalle stese ottenute con il particolato della Sintesi S-II: Composizione: 85% LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>14%</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%, 10% C<sub>SP</sub>, 5% pVDF. Attivo: LiMnPO<sub>4</sub> 71%**

Codice Elettrodo	Composito	Attivo	Composito/cm <sup>2</sup>	Attivo/cm <sup>2</sup>
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup>
SII_b1	4,21	2,98	6,58	4,66
SII_b2	6,52	4,63	10,18	7,23
SII_b3	4,23	3,00	6,61	4,69
SII_b4	4,13	2,93	6,45	4,58
SII_b5	3,57	2,53	5,58	3,95
SII_b6	4,99	3,54	7,80	5,53
SII_b7	6,22	4,42	9,72	6,91

**Sintesi sol-gel S-IIB di LiMnPO<sub>4</sub>/ C<sub>7</sub> %, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aggiunto dopo la pirolisi).** Tale sintesi è stata condotta come la sintesi II, con la sola differenza che la pirolisi a 700°C è stata protratta per 1,5 h, con conseguente riduzione del quantitativo di carbone di ricoprimento dal 14 al 7% (determinato mediante TGA, vedi Figura 4). Quindi è stato aggiunto il 3% di V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ed è stato fatto lo stesso trattamento mediante *ball-milling* della sintesi S-II. L'analisi EDS conferma la presenza di V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sia V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che il carbone sembrano essere presenti in quantità leggermente superiori a quelle attese.. La preparazione della stesa con il materiale dalla sintesi S-IIB e la preparazione degli elettrodi è stata fatta con la stessa procedura seguita per il materiale della sintesi S-II e la Tabella 5 riporta i codici e i carichi dei corrispondenti elettrodi.



**Figura 4. TGA della polvere LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>7%</sub>,V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% da sintesi S-IIB.**

**Tabella 5. Elettrodi punzonati dalle stese ottenute con il particolato della Sintesi S-IIB:  
Composizione: 85% LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>7%</sub>,V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%, 10% C<sub>sp</sub>, 5% pVDF. Attivo: LiMnPO<sub>4</sub> 77%**

Codice Elettrodo	Composito	Attivo	Composito/cm <sup>2</sup>	Attivo/cm <sup>2</sup>
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup>
SIIB_a1	2,09	1,61	3,27	2,52
SIIB_a2	2,51	1,93	3,92	3,02
SIIB_a3	4,01	3,09	6,27	4,83
SIIB_a4	3,59	2,76	5,61	4,31
SIIB_a5	3,27	2,52	5,10	3,94
SIIB_a6	3,97	3,06	6,20	4,78
SIIB_a7	3,12	2,40	4,88	3,75
SIIB_a8	4,22	3,25	6,59	5,07
SIIB_a9	3,60	2,77	5,63	4,33

**Sintesi sol-gel S-III di LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub>/C.** La sintesi sol-gel S-III di LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub>/C è stata condotta partendo da precursori commerciali in rapporto stechiometrico, mentre la quantità in moli di acido citrico, analogamente a quanto fatto per la sintesi S-0 di LiMnPO<sub>4</sub>/C, era doppia (vedi Tabella 6) al fine di ottenere una migliore complessazione degli ioni metallici ed un maggior ricoprimento di carbone.

**Tabella 6**

Reagenti	PM	Purezza	mmoli	Massa (g)
Mn(II) acetato·4H <sub>2</sub> O	245,09	≥99,99%	14,4	3,52
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	86,08*%	16	1,821
Fe(II) acetato· 4H <sub>2</sub> O	173,93	<99,99%	1,6	0,278
LiOH·H <sub>2</sub> O	41,96	≥99%	16	0,678
Acido citrico	210,14	100%	32	6,720

\*concentrazione in H<sub>2</sub>O

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> veniva solubilizzato in 100 mL di acqua milliQ (pH 2,86), quindi veniva aggiunto Mn(II) acetato e si aveva l'immediata formazione di una sospensione bianca (pH 3,9). Dopo l'aggiunta di 16 mmol di acido citrico, la soluzione ritornava limpida (pH 3,6); a questa veniva aggiunto Fe(II) acetato ottenendo così una soluzione trasparente di colore giallo. L'aggiunta di LiOH portava alla formazione di fiocchi che tendevano a solubilizzarsi quasi completamente (pH 3,8). Dopo l'aggiunta delle rimanenti 16 mmol di acido citrico il pH era 3,3. In seguito la soluzione veniva riscaldata fino a ebollizione per l'eliminazione dell'acqua ed il gel quasi secco veniva trasferito in una capsula Petri per il seccaggio lento su piastra riscaldante (150-200°C). A seccaggio completato, il gel di colore giallo-marrone veniva macinato in mortaio; quindi 2,8 g di gel macinato venivano pirolizzati a 700°C (10°C/min) per 1 h in flusso (150 cc/min) di Ar e si ottenevano 1,42 g di polvere nera (con perdita in peso del 50,7%) che venivano macinati mediante *ball-milling* a umido in acetone per 6 h a 300 rpm in giara di WC (15 mL con 19 biglie di diametro 5 mm) e quindi seccati in forno *Buchi* a 60°C sotto vuoto per un giorno. Dai risultati delle analisi XRD e TGA di Figura 5 e dell'analisi EDS il materiale sintetizzato è risultato essere LiMn<sub>0,88</sub>Fe<sub>0,12</sub>PO<sub>4</sub>/C<sub>17%<sub>p/p</sub></sub>. In considerazione dell'errore associati ai risultati dell'EDS e per maggior semplicità di scrittura abbiamo preferito mantenere per il LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> la formula nominale LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub>. Il diffrattogramma ha mostrato tutti i picchi caratteristici di LiMnPO<sub>4</sub> e la presenza del *coating* di carbone, valutato mediante TGA in atmosfera di O<sub>2</sub> riscaldando il campione da temperatura ambiente fino a 700°C a 10°C/min, è risultato essere del 17% p/p.

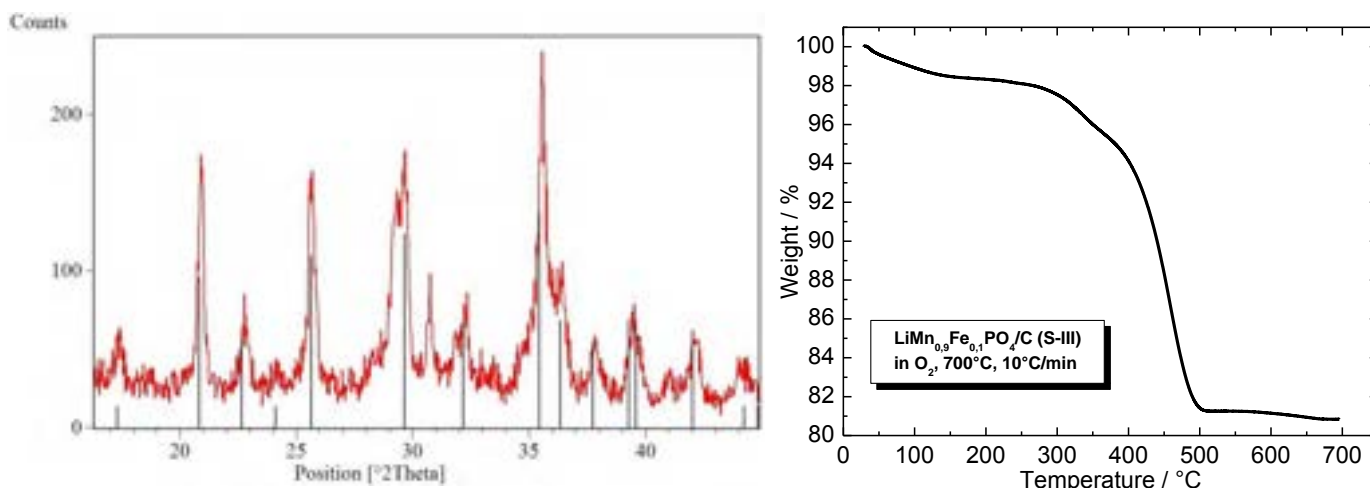


Figura 5. XRD della polvere LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub>/C<sub>17%</sub> da sintesi sol gel S-III, in nero riferimento Li(Mn,Fe)PO<sub>4</sub> (Ref. 13-0336) e TGA della polvere LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub>/C<sub>17%</sub> da sintesi sol gel S-III.

Le *slurry* per la preparazione delle stese da cui venivano punzonati gli elettrodi circolari di area 0,64 cm<sup>2</sup>, venivano preparate secondo la solita procedura partendo da 1 g di miscela di polveri costituita da 85%<sub>p/p</sub> di prodotto della sintesi III (LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub>/C<sub>17%</sub>), 10% C<sub>SP</sub> e 5% pVDF), come pure come pure il seccaggio delle *slurry* e la preparazione e pressatura degli elettrodi. La Tabella 7 riporta i codici e i carichi degli elettrodi ottenuti dalle stese con il materiale della sintesi S-III, LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub>/C<sub>17%</sub>.

Tabella 7. Elettrodi punzonati dalle stese ottenute con il particolato della sintesi S-III: Composizione: 85% LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub>/C<sub>17%</sub>, 10% C<sub>SP</sub>, 5% pVDF. Attivo: LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub> 69%

Codice Elettrodo	Composito mg	Attivo mg	Composito/cm <sup>2</sup> mg/cm <sup>2</sup>	Attivo/cm <sup>2</sup> mg/cm <sup>2</sup>
SIII_a1	2,45	1,69	3,85	2,66
SIII_a2	4,01	2,28	3,58	2,47

## 2.2 Sintesi allo stato solido

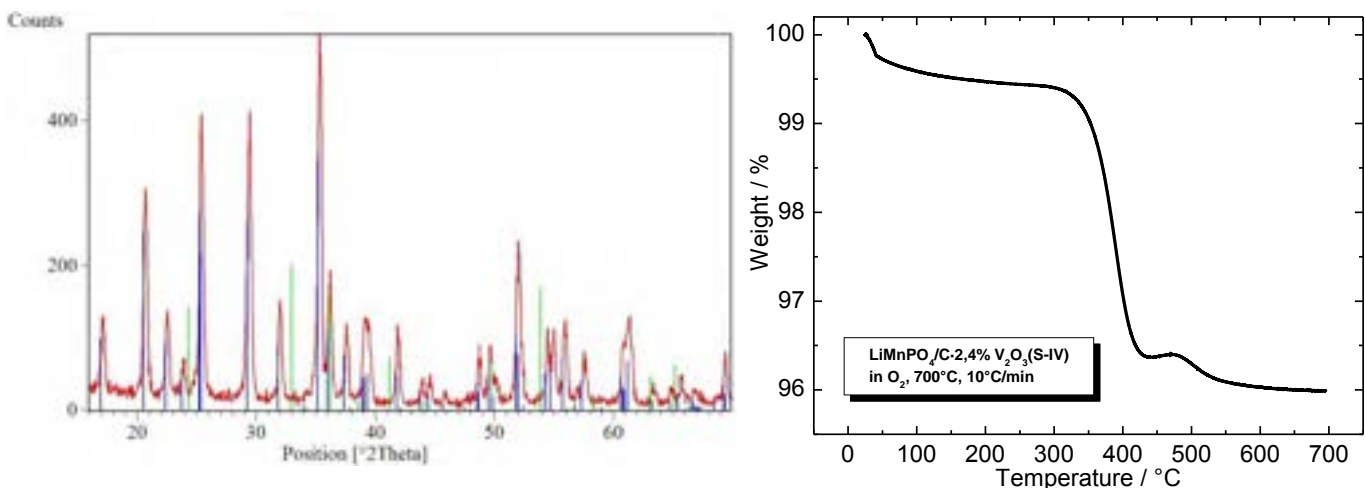
**Sintesi allo stato solido S-IV per la preparazione di  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3_{2,4\%} / \text{C}_{3,3\%}$**  (utilizzando  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  come precursore di  $\text{V}_2\text{O}_3$ ). Tale sintesi è stata condotta partendo da precursori commerciali in rapporto stechiometrico e utilizzando il 5% in moli di metavanadato di ammonio come precursore di  $\text{V}_2\text{O}_3$ ; le masse utilizzate dei diversi reagenti sono riportate in Tabella 8.

**Tabella 8**

Reagenti	PM	Purezza	mmoli	Massa (g)
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	115,03	$\geq 99,99\%$	34	4,005
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	73,89	$> 99\%$	17	1,281
$\text{MnCO}_3$	114,95	$\geq 99,9\%$	34	3,904
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	116,98	$> 99\%$	1,7	0,198

I precursori venivano prima macinati (in giara di agata 80 mL con 25 biglie di diametro 10 mm) mediante *ball-milling* per 6 h in acetone a 250 rpm ottenendo una polvere molto fine di colorazione marrone chiaro. 3,5 g di tale polvere venivano calcinati a 330°C (10°C/min) per 10 h in flusso (150 cc/min) di Ar e si ottenevano 2,38 g di materiale grigio scuro a cui veniva aggiunto un 20% p/p di glucosio (460 mg), che era omogeneizzato mediante *ball-milling* per 30 minuti a 250 rpm a secco in giara di WC (15 mL con 19 biglie di diametro 5 mm). Successivamente il materiale recuperato veniva pirolizzato a 700°C (10°C/min) per 2 h in flusso (150 cc/min) di Ar e si ottenevano 2,4 g di polvere nera. Tale sintesi a stato solido è il risultato di una serie di sintesi in cui sono stati ottimizzati alcuni parametri, quali tempo di pirolisi e % in peso di glucosio.

Dall'analisi XRD sono stati individuati i riflessi caratteristici di  $\text{LiMnPO}_4$  ed alcuni relativi a  $\text{V}_2\text{O}_3$ , come mostrato da Figura 6 che riporta anche per questi composti i riflessi delle schede di riferimento; dall'analisi TGA, anch'essa riportata in Figura 6, si è potuto valutare che il ricoprimto di carbone era del 3,3%p/p, pertanto il materiale sintetizzato si è ipotizzato essere  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3_{2,4\%} / \text{C}_{3,3\%}$  nel caso in cui tutto il metavanadato abbia prodotto  $\text{V}_2\text{O}_3$ .



**Figura 6. XRD della polvere  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3_{2,4\%} / \text{C}_{3,3\%}$  da sintesi S-IV, in blu riferimento  $\text{LiMnPO}_4$  (Ref, 74-0375) e in verde  $\text{V}_2\text{O}_3$  (Ref, 34-0187) e TGA della polvere  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3_{2,4\%} / \text{C}_{3,3\%}$  da sintesi allo stato solido S-IV.**

Le *slurry* per la preparazione delle stese da cui venivano punzonati gli elettrodi circolari di area 0,64 cm<sup>2</sup>, sono state preparate secondo la seguente procedura (leggermente diversa rispetto alle precedenti): 2,4 g di  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3_{2,4\%} / \text{C}_{3,3\%}$  venivano macinati con aggiunta di 10% p/p di  $\text{C}_{sp}$  mediante *ball-milling* a secco per 2 h a 250 rpm in giara di WC (80 mL con 19 biglie di diametro 10 mm). A 950 mg di miscela di polveri ottenuta veniva aggiunto il 5% in peso di PVDF e il tutto veniva mescolato mediante omogeneizzatore IKA *Ultra-*

Turrax con quattro aggiunte successive di NMP fino al volume di 1,5 mL. La Tabella 9 riporta i codici e i carichi degli elettrodi ottenuti dalle stese della sintesi S-IV.

**Tabella 9. Elettrodi punzonati dalle stese della ottenute con il particolato della sintesi S-IV: Composizione: 86,4% LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>3,3%</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,4% / 9% C<sub>sp</sub>, 4,6% pVDF. Attivo: LiMnPO<sub>4</sub> 81%**

Codice Electrodo	Composito	Attivo	Composito/cm <sup>2</sup>	Attivo/cm <sup>2</sup>
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup>
SIV_b1	3,57	2,89	6,51	4,52
SIV_b2	4,14	3,35	5,14	5,23
SIV_b3	3,62	2,93	6,26	4,58
SIV_b4	5,6	4,54	7,85	7,09
SIV_b5	2,98	2,41	4,69	3,74
SIV_b6	5,4	4,37	8,49	6,83
SIV_b7	4,85	3,93	7,63	6,14
SIV_b8	5,34	4,33	8,40	6,77
SIV_b9	5,07	4,11	7,97	6,42

### 2.3 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi preparati con i vari materiali sintetizzati

Tutte le tipologie di elettrodi (0,64 cm<sup>2</sup>) preparati con i materiali provenienti dalle diverse sintesi sono stati caratterizzati a diverse temperature in etilcarbonato (EC): dimetil carbonato (DMC)-LiPF<sub>6</sub> 1M, in celle a 3 elettrodi, con contro elettrodo (CE) e elettrodo di riferimento (RE) di Li fra 2,5 e 4,5 V (salvo diversamente indicato), utilizzando un potenziostato/galvanostato multicanale *Perkin Elmer VMP*

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a 50°C è stata condotta mediante:

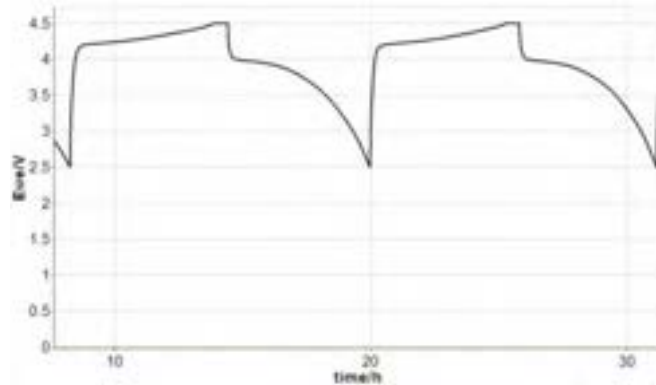
- ripetuti cicli di carica CC(C/10)-CV(C/20)/scarica CC(C/10) per valutare la capacità di carica e scarica degli elettrodi a bassa C-rate e la loro stabilità a cicli profondi;
- carica CC(C/10)/scarica CC (a varie C-rate: C/5, C/3, C/2, 1C e 2C, con 5 cicli ad ogni C-rate) per valutare la capacità di scarica degli elettrodi fino ad elevate C-rate;
- voltammetrie cicliche (VC) a varie velocità di scansione (0,05, 0,10, 0,20, 0,50 mV s<sup>-1</sup>);
- stabilità a ripetuti cicli di carica scarica ad elevate C-rate (1C);
- misure di impedenza.

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a diverse temperature è stata condotta mediante cicli galvanostatici di carica e scarica a diverse C-rate (C/10, C/5 e 1C) a 30°C, a 10°C e quindi a 50°C in sequenza sullo stesso elettrodo, dopo 2 cicli a C/10 e 4 VC a diverse C-rate a 50°C.

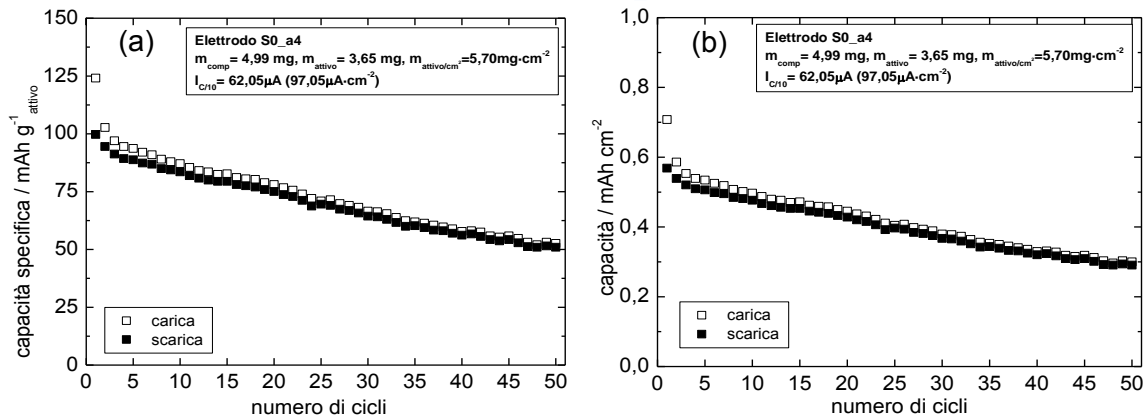
#### 2.3.1 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a 50°C.

**Elettrodi a base di LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>14%</sub> da sintesi sol gel S-0 (Materiale attivo: LiMnPO<sub>4</sub> 73%).** La Figura 7 mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica (carica CC (C/10)-CV (C/20) e scarica CC (C/10) in EC:DMC- LiPF<sub>6</sub> 1M con cut-off di potenziale 2,5 e 4,5 V, a 50°C, della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo S0\_a4, mentre la Figura 8a mostra i corrispondenti valori di capacità specifica di carica e scarica e la Figura 8b quelli di capacità per cm<sup>2</sup> vs. il numero di cicli a bassa C-rate. Per valutare la capacità di scarica fino ad

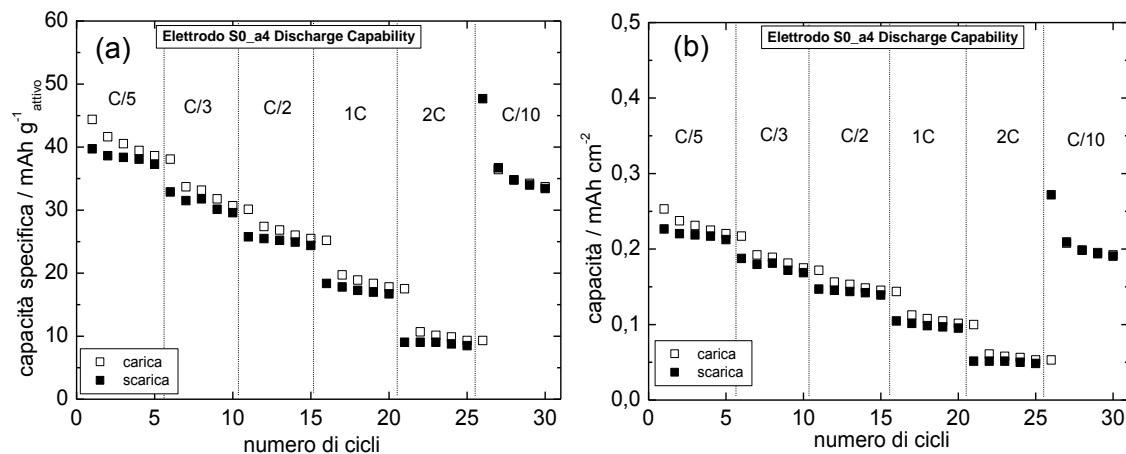
elevate C-rate, lo stesso elettrodo veniva caricato sempre a C/10 fino a 4,5 V e scaricato fino a 2,5 V a varie C-rate da C/5 a 2C (5 cicli per ogni C-rate di scarica), ed i risultati sono mostrati in Figura 9a e Figura 9b.



**Figura 7. Profili di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica CC(C/10)-CV(C/20)/scarica CC(C/10) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo S0\_a4.**



**Figura 8. (a) Capacità specifica di carica e scarica per g di LiMnPO<sub>4</sub> e (b) capacità su cm<sup>2</sup> vs. numero di cicli CC(C/10)-CV(C/20)/ CC(C/10) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo S0\_a4.**



**Figura 9 (a) Capacità specifica per gr di LiMnPO<sub>4</sub> e (b) capacità su cm<sup>2</sup> vs. numero di cicli durante il test per la valutazione della capacità di scarica dell'elettrodo S0\_a4.**

La Figura 10 confronta le voltammetrie cicliche (VC) a varie velocità di scansione (0,05, 0,10, 0,20, 0,50 mV s<sup>-1</sup>) fra 2,5 e 4,5 V a 50°C condotte su un elettrodo fresco, elettrodo S0\_Q16, attivato prima della misura voltammetrica mediante 2 soli cicli di carica (CC (C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scarica CC(C/10) fino a 2,5 V, con quelle condotte sull'elettrodo S0\_a4 dopo i 50 cicli di carica/scarica di Figura 8 e dopo i 30 cicli di valutazione della capacità di scarica dell'elettrodo di Figura 9. Da tale confronto risulta evidente che il materiale della sintesi S-0 subisce una certa modificazione con il ciclaggio.

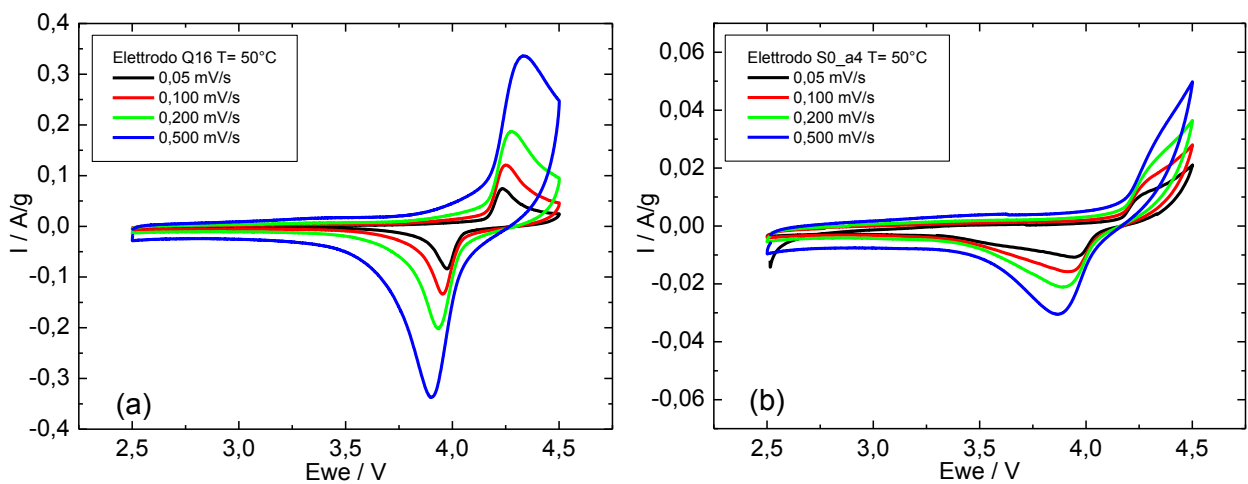


Figura 10. VC a diverse velocità di scansione fra 2,5 e 4,5 V vs. Li (a) dell'elettrodo S0\_Q16 (attivo 4,33 mg cm<sup>-2</sup>), dopo 2 soli cicli di carica/scarica (b) dell'elettrodo S0\_a4 (attivo 5,70 mg cm<sup>-2</sup>), dopo 50 cicli di carica/scarica di Figura 8 e i test per la valutazione della capacità di scarica dell'elettrodo di Figura 9.

Sull'elettrodo S0\_a1, dopo i due primi cicli di carica/scarica a basse C-rate, CC (C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scarica a C/10 fino a 2,5V, sono stati effettuati 100 cicli di carica/scarica a C-rate elevata di 1C e la Figura 11 mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica a 1C e la capacità specifica per grammo di materiale attivo in funzione del numero di cicli.

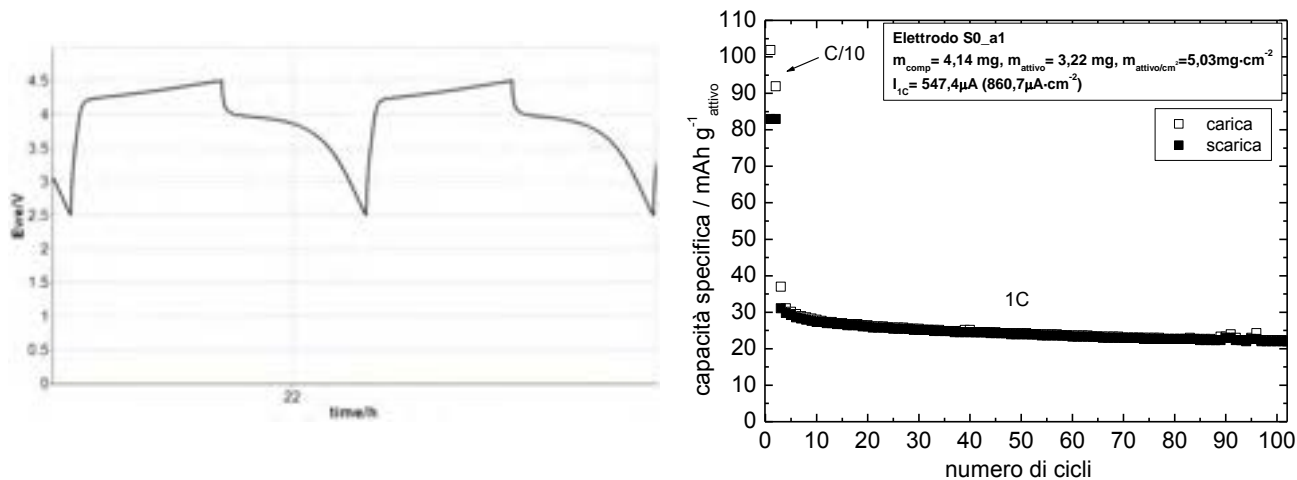
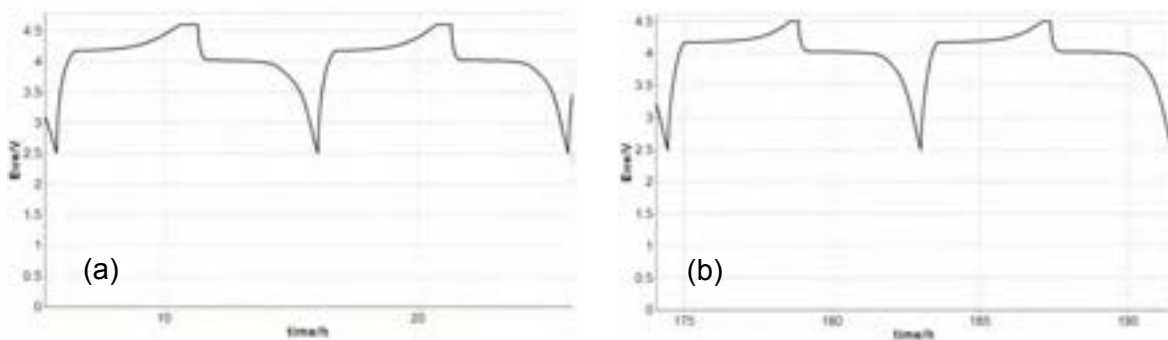


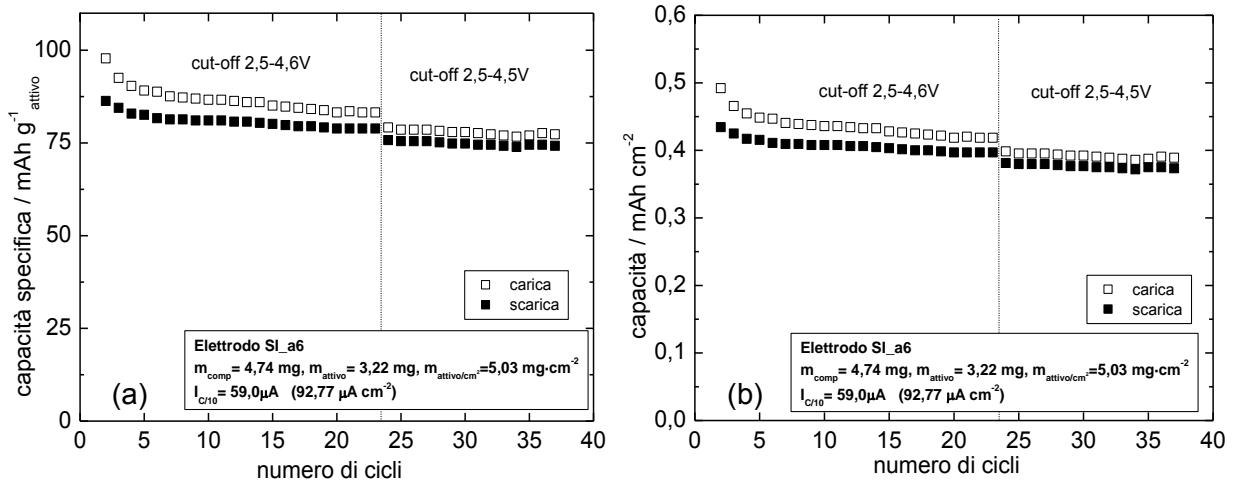
Figura 11. Profili di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica CC(1C) fra 2,5 e 4,5 V e capacità specifica di carica e scarica e vs. numero di cicli CC(1C) dell'elettrodo S0\_a1.

I risultati di tutti i test elettrochimici condotti sui materiali catodici delle diverse sintesi saranno nel seguito confrontati con quelli ottenuti con il materiale catodico della sintesi S-0.

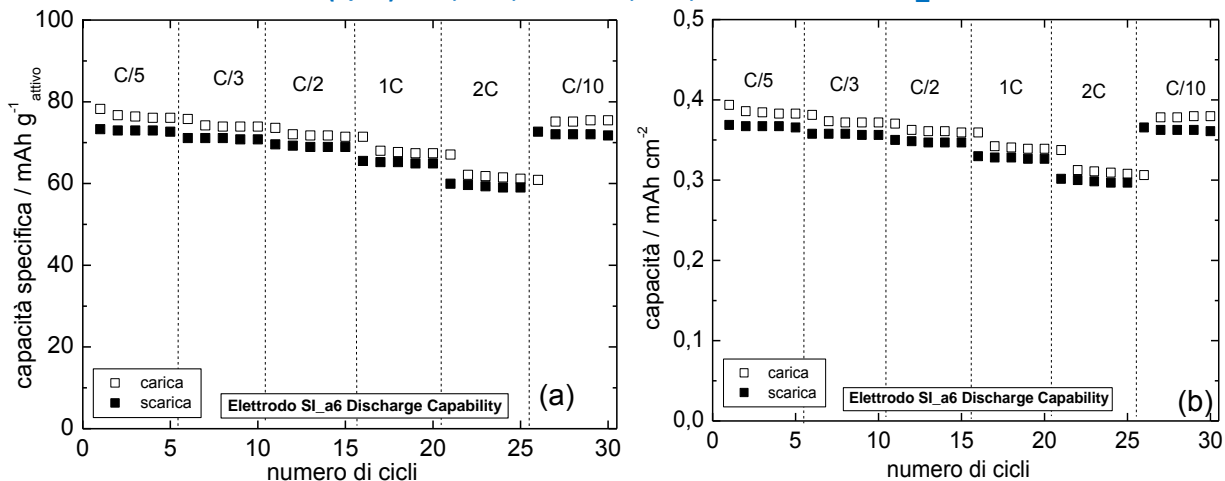
**Elettrodi a base di LiMnPO<sub>4</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,5% /C<sub>14%</sub> da sintesi sol gel S-I (Materiale attivo: LiMnPO<sub>4</sub> 68%).** La Figura 12 mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica (carica CC (C/10)-CV (C/20) e scarica CC (C/10)) con cut-off di potenziale 2,5 e 4,6 V e del 22° e 23° ciclo con cut-off di potenziale 2,5 e 4,5 V e la Figura 13 mostra i valori di capacità specifica di carica e scarica per g di attivo e su cm<sup>2</sup> vs. numero di cicli CC(C/10)-CV(C/20)/ CC(C/10) fra 2,5 e 4,6V e fra 2,5 e 4,5 V a 50°C, della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo Si\_a6. La Figura 14 mostra invece i risultati del test condotto sullo stesso elettrodo in sequenza, per la valutazione della sua capacità di scarica a C-rate elevate (l'elettrodo veniva caricato a C/10 fino a 4,5 V, e scaricato fino a 2,5 V a varie C-rate).



**Figura 12.** Profili di potenziale (a) del 2° e 3° ciclo di carica CC(C/10)-CV(C/20)/scarica CC(C/10) fra 2,5 e 4,6 V e (b) del 22° e 23° ciclo di carica fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SI\_a6.



**Figura 13.** (a) Capacità specifica di carica e scarica e (b) capacità su  $\text{cm}^2$  vs. numero di cicli CC(C/10)-CV(C/20)/CC(C/10) fra 2,5 e 4,6 V e fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SI\_a6.



**Figura 14.** (a) Capacità specifica e (b) capacità su  $\text{cm}^2$  vs. numero di cicli durante test CC(C/10)/ CC (a diverse C-rate) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SI\_a6.

La Figura 15 confronta le VC a varie velocità di scansione ( $0,05, 0,10, 0,20, 0,50 \text{ mV s}^{-1}$ ) fra 2,5 e 4,5 V a  $50^\circ\text{C}$  condotte su un elettrodo fresco, elettrodo SI\_a17, attivato prima della misura voltammetrica mediante 3 soli cicli di carica/scarica, carica CC (C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scarica CC(C/10) fino a 2,5 V, con quelle condotte sull'elettrodo SI\_a6, dopo i 37 cicli di carica/scarica di Figure 13 ed i 30 cicli di Figura 14 per la valutazione della capacità di scarica dell'elettrodo. A differenza degli elettrodi ottenuti dalla sintesi S-0, gli elettrodi dalla sintesi S-I, oltre a mostrare alle alte C-rate una minima perdita di capacità, non sembrano deteriorarsi con il ciclaggio e questo è evidente dall'ottimo recupero di capacità a C/10 alla fine del test di figura 14 che dalle VC di Figura 15.

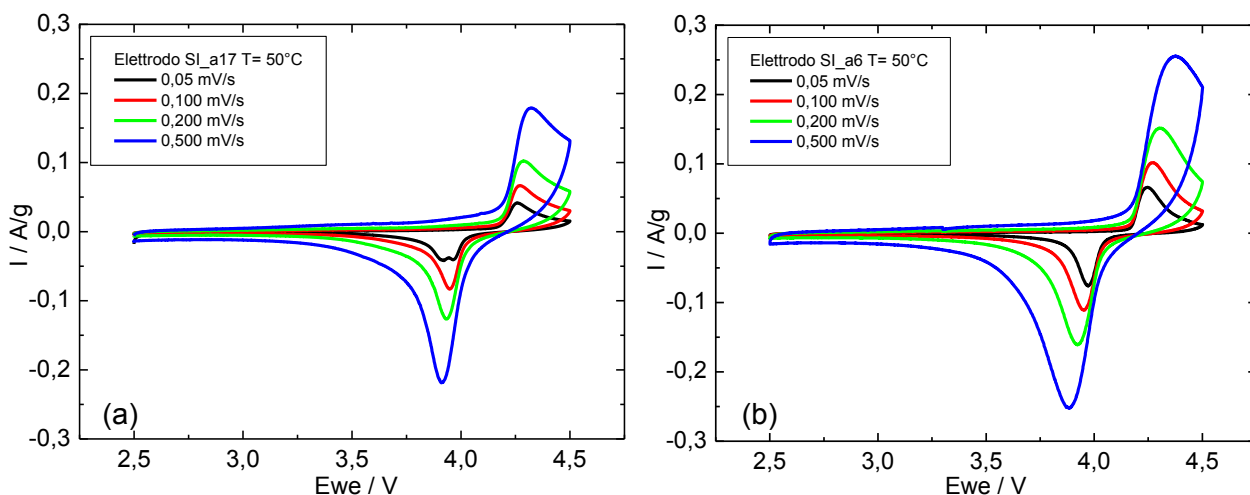


Figura 15. VC a diverse velocità di scansione fra 2,5 e 4,5 V (a) dell'elettrodo SI\_a17 elettrodo (attivo  $4,30 \text{ mg cm}^{-2}$ ) attivato prima della misura voltammetrica mediante 3 soli cicli di carica/scarica, carica CC (C/10)-CV(C/20), (b) dell'elettrodo SI\_a6 (attivo  $5,03 \text{ mg cm}^{-2}$ ) dopo i 37 cicli profondi di carica/scarica a basse C-rate di Figura 13 e dopo i 30 cicli fino ad elevate C-rate di Figura 14.

La Figura 16 mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica a C/1 con cut-off di potenziale 4,5 e 2,5 V, a 50°C, della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SI\_a16 e la capacità specifica per grammo di materiale attivo in funzione del numero di cicli condotti a 1C (100 cicli), dopo i primi due cicli CC (C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scarica a C/10 fino a 2,5V.

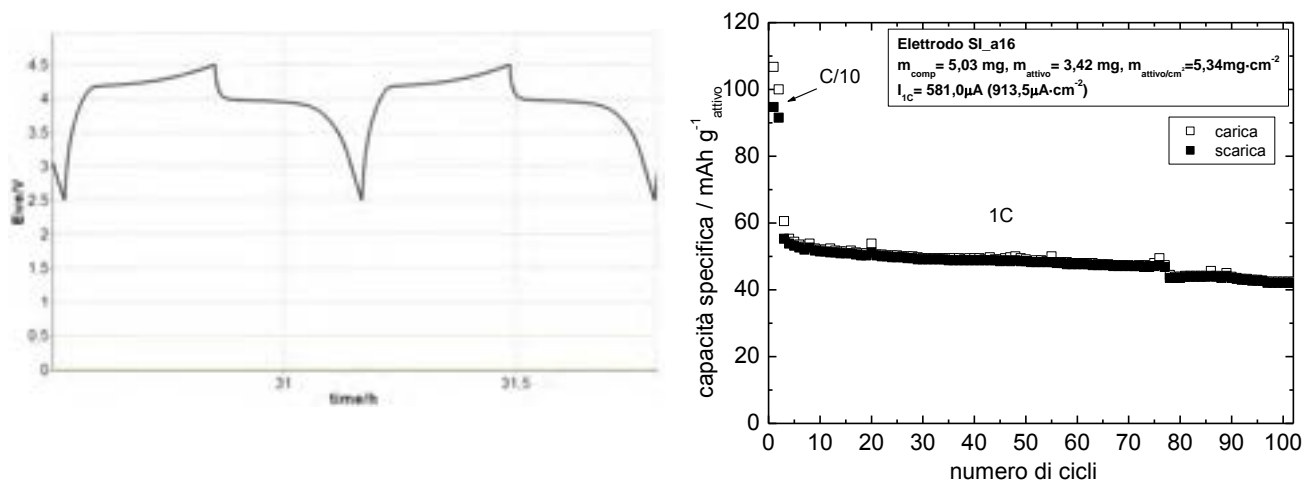
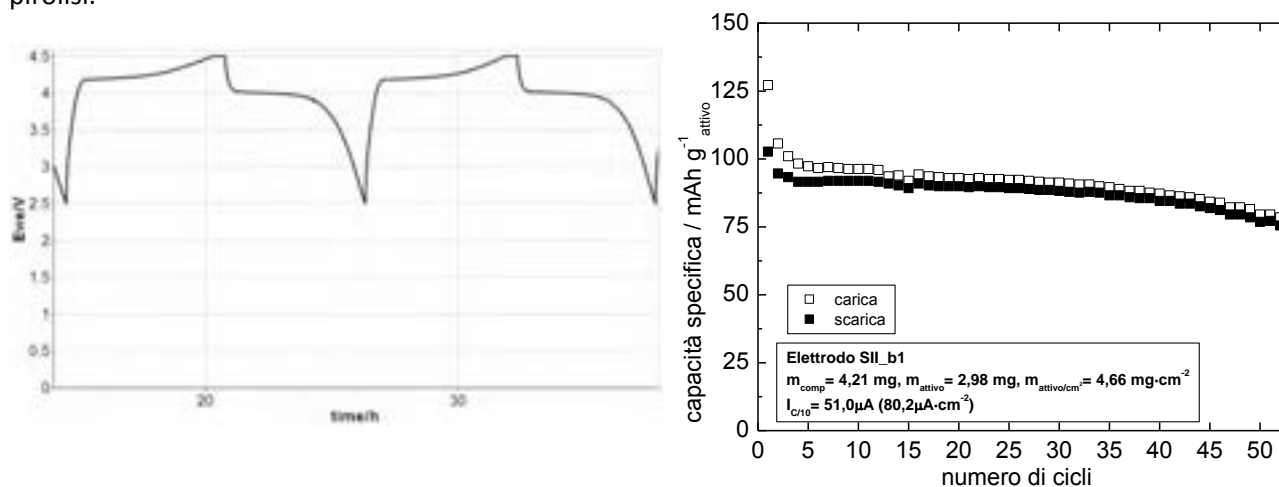


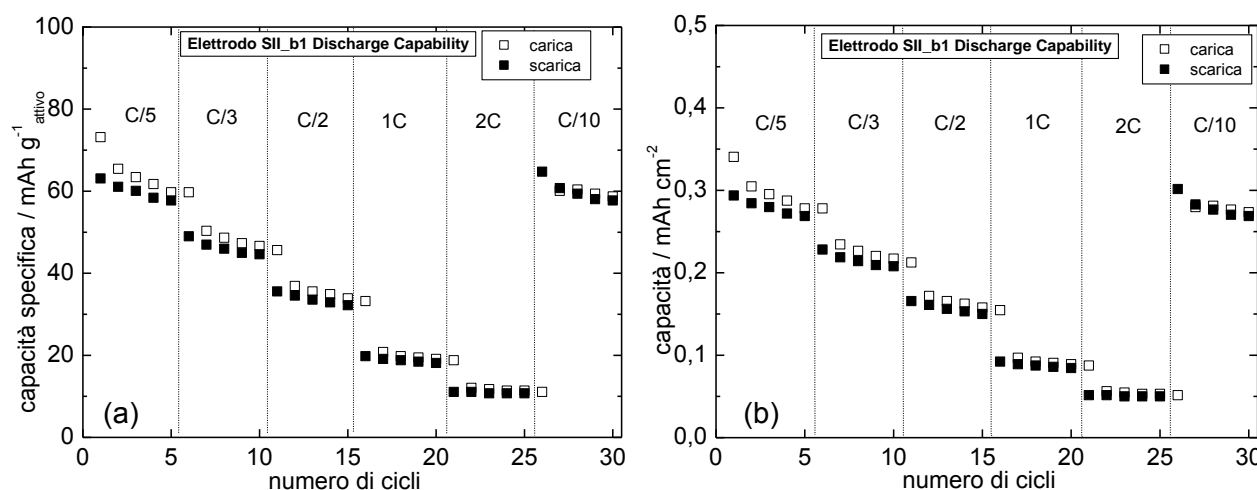
Figura 16. Profili di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica CC(1C) e capacità specifica di carica e scarica e vs. numero di cicli CC(1C) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SI\_a16.

**Elettrodi a base di  $\text{LiMnPO}_4 / \text{C}_{14\%} \cdot \text{V}_2\text{O}_3_{3\%}$  da Sintesi S-II (Materiale attivo:  $\text{LiMnPO}_4$  71%).** La Figura 17 mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica (carica CC (C/10)-CV (C/20) e scarica CC (C/10)) con cut-off di potenziale 2,5 e 4,5 V, a 50°C, della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SII\_b1 e i risultati dei test condotti a 50°C in EC:DMC-  $\text{LiPF}_6$  1 M su tale cella. Per valutare la capacità specifica di carica/scarica l'elettrodo SII\_b1 veniva completamente caricato mediante cariche a CC(C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scaricato a C/10 fino a 2,5 V, mentre per valutare la capacità di scarica, condotta in sequenza sulla stessa cella, l'elettrodo veniva caricato sempre a C/10 fino a 4,5 V e scaricato a varie C-rate da C/5 a 2C fino a 2,5 V (Figure 18a e 18b) e questi ultimi risultati mostrano che questa tipologia di materiale risponde

peggio alle alte C-rate rispetto al materiale della sintesi S-I in cui il  $V_2O_3$  era aggiunto prima della fase di pirolisi.



**Figura 17.** Profili di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica CC(C/10)-CV(C/20)/scarica CC(C/10) e capacità specifica di carica e scarica e vs. numero di cicli CC(C/10)-CV(C/20)/ CC(C/10) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SII\_b1.



**Figura 18.** (a) Capacità specifica e (b) capacità su  $cm^2$  vs. numero di cicli durante test CC(C/10)-/ CC (a diverse C-rate) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SII\_b1.

La Figura 19a confronta le VC a varie velocità di scansione (0,05, 0,10, 0,20, 0,50  $mV s^{-1}$ ) fra 2,5 e 4,5V, a 50°C, dell'elettrodo SII\_b5 dopo soli 3 cicli di attivazione, carica CC (C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scarica a C/10 fino a 2,5 V con le VC di Figura 19b, relative all'elettrodo SII\_b1 dopo i 55 cicli di Figura 17 ed i 30 di Figura 18. Anche in questo caso, come nel caso della sintesi S-0, si osserva un peggioramento nella risposta voltammetrica dopo che l'elettrodo ha lavorato.

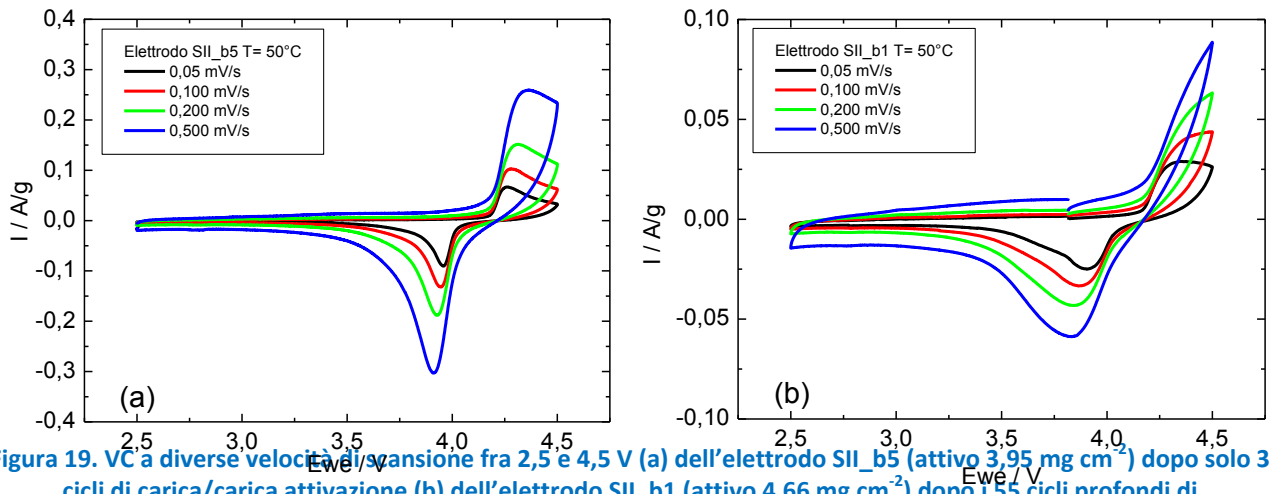


Figura 19. VC a diverse velocità di scansione fra 2,5 e 4,5 V (a) dell'elettrodo SII\_b5 (attivo 3,95 mg cm<sup>-2</sup>) dopo solo 3 cicli di carica/scarica attivazione (b) dell'elettrodo SII\_b1 (attivo 4,66 mg cm<sup>-2</sup>) dopo 155 cicli profondi di carica/scarica a basse C-rate di Figura 17 e dopo 30 cicli fino ad elevate C-rate di Figura 18.

La Figura 20 mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica a 1C con cut-off di potenziale 2,5 e 4,5 V, a 50°C, della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SII\_b4 e i risultati dei test condotti a 1C su tale cella, dopo i primi 2 cicli a C/10.

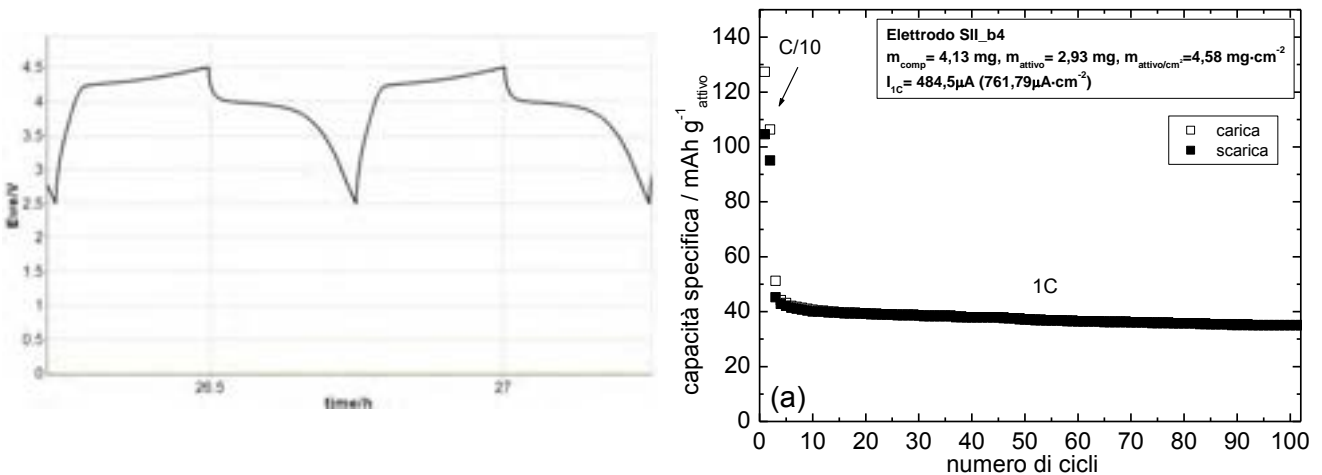
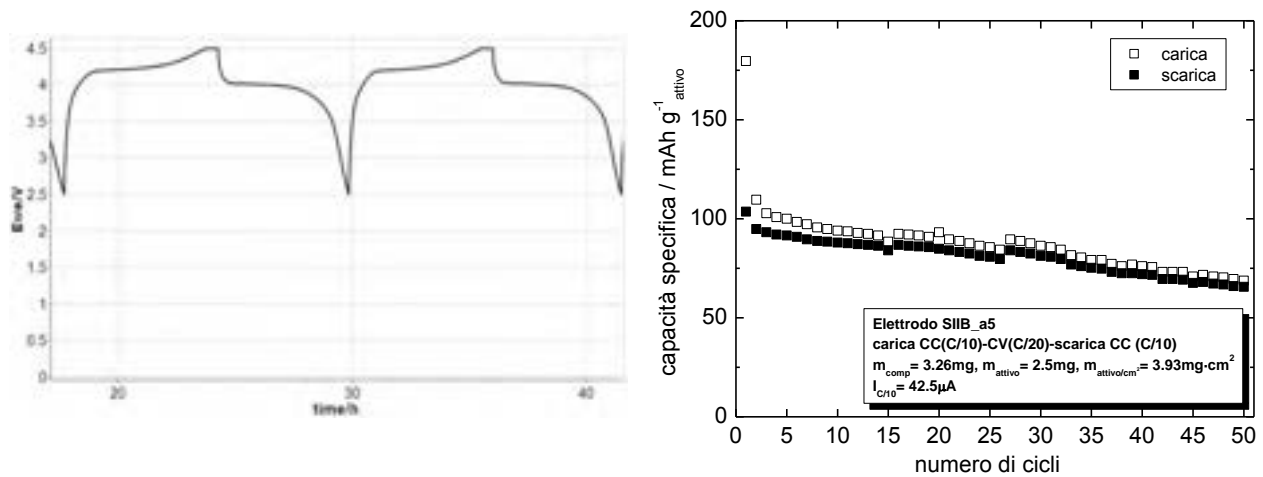
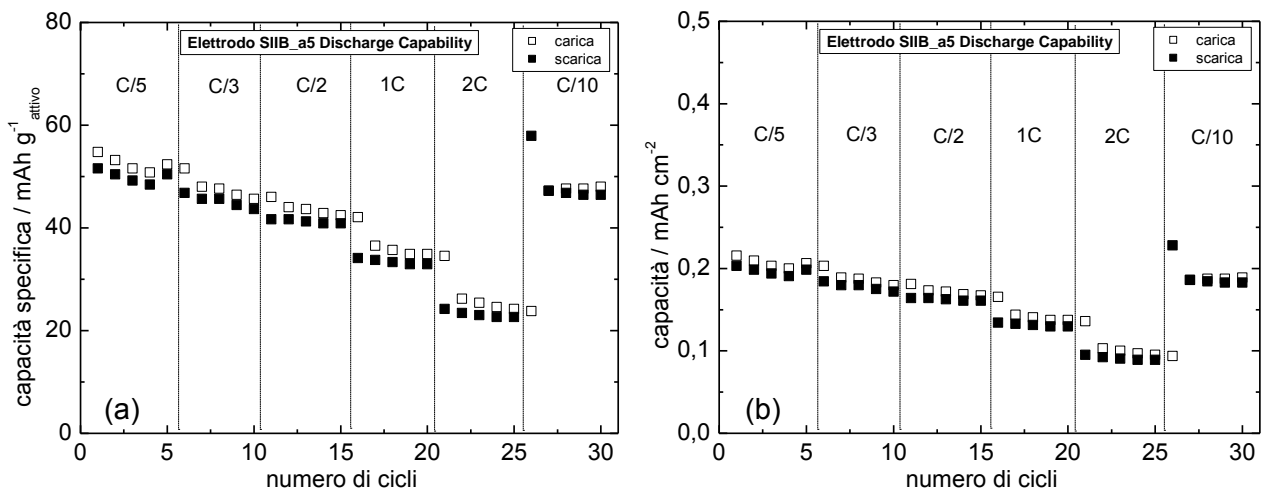


Figura 20. Profili di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica CC(1C) e capacità specifica numero di cicli CC(1C) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SII\_b4.

**Elettrodi a base di LiMnPO<sub>4</sub>/ C<sub>7</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% da Sintesi S-IIB (Materiale attivo: LiMnPO<sub>4</sub> 77%).** La Figura 21 mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica (carica CC (C/10)-CV (C/20) e scarica CC (C/10)) con cut-off di potenziale 2,5 e 4,5 V a 50°C della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SII\_b5 e i risultati dei test a C/10 condotti a 50°C in EC:DMC- LiPF<sub>6</sub> 1 M su tale cella. Per valutare la capacità specifica di carica/scarica a bassa C-rate l'elettrodo SII\_b5 è stato completamente caricato mediante cariche a CC(C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V, e scaricato a C/10 fino a 2,5 V (Figura 21), mentre per valutare la capacità di scarica ad elevate C-rate, condotta in sequenza sulla stessa cella, l'elettrodo veniva caricato sempre a C/10 fino a 4,5 V e scaricato a varie C-rate da C/10 a C/20 fino a 2,5 V (Figura 22a e 22b).



**Figura 21. Profili di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica CC(C/10)-CV(C/20)/scarica CC(C/10) e capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli CC(C/10)-CV(C/20)/ CC(C/10) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SIIB\_a5.**



**Figura 22. (a) Capacità specifica e (b) capacità su  $\text{cm}^2$  vs. numero di cicli durante test CC(C/10)/ CC (a diverse C-rate) fra 2,5 e 4,5 V SIIB\_a5.**

La Figura 23 confronta le VC a varie velocità di scansione ( $0,05, 0,10, 0,20, 0,50 \text{ mV s}^{-1}$ ) fra 4,5 e 2,5 V a  $50^\circ\text{C}$  di un elettrodo con questa tipologia di materiale fresco, elettrodo SIIB\_a9 attivato mediante soli 3 cicli di carica/scarica a CC (C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scarica a C/10 fino a 2,5 V (Figura 23a), e dell'elettrodo SIIB\_a5 (Figura 23b) dopo aver sostenuto i 50 cicli profondi di carica/scarica di Figura 21 ed i 30 cicli fino ad elevate velocità di scarica di Figura 22.

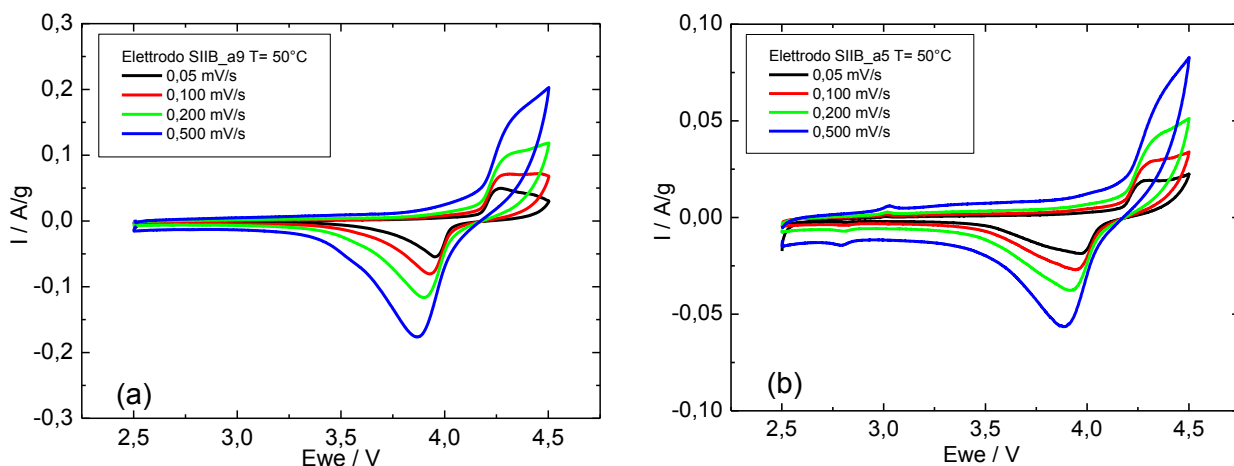


Figura 23. VC a diverse velocità di scansione fra 2,5 e 4,5 V (a) dell'elettrodo SIIB\_a9 (attivo  $4,33 \text{ mg cm}^{-2}$ ) dopo 3 soli cicli di carica/carica , (b) dell'elettrodo SIIB\_a5 (attivo  $4,31 \text{ mg cm}^{-2}$ ) dopo i 50 cicli profondi di carica/scarica a basse C-rate di Figura 21 e i 30 cicli ad elevate C-rate di scarica di Figura 22.

In questo caso si nota che le onde anodiche e catodiche delle curve voltammetriche sono più separate rispetto alle precedenti e questo evidenzia difficoltà cinetiche dovute presumibilmente alla minore conducibilità del materiale composito, ascrivibile alla presenza di una minor quantità di carbone di ricoprimento.

La Figura 24 mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica a 1C con cut-off di potenziale 2,5 e 4,5 V, a 50°C, della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SIIB\_a7 e i risultati dei test condotti a 1C a 50°C dopo i primi 2 cicli condotti a C/10.

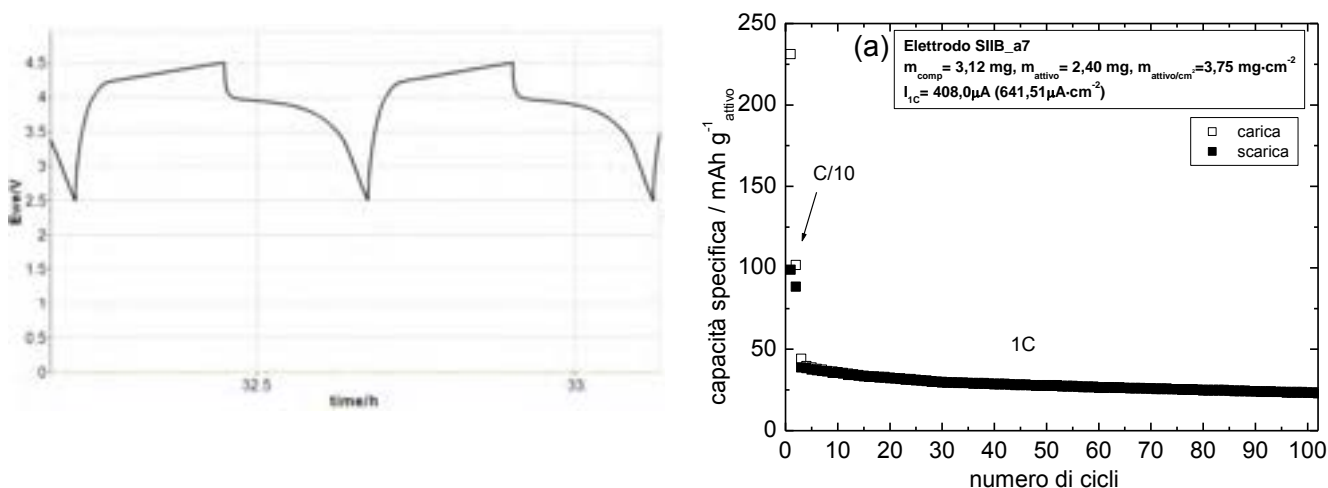
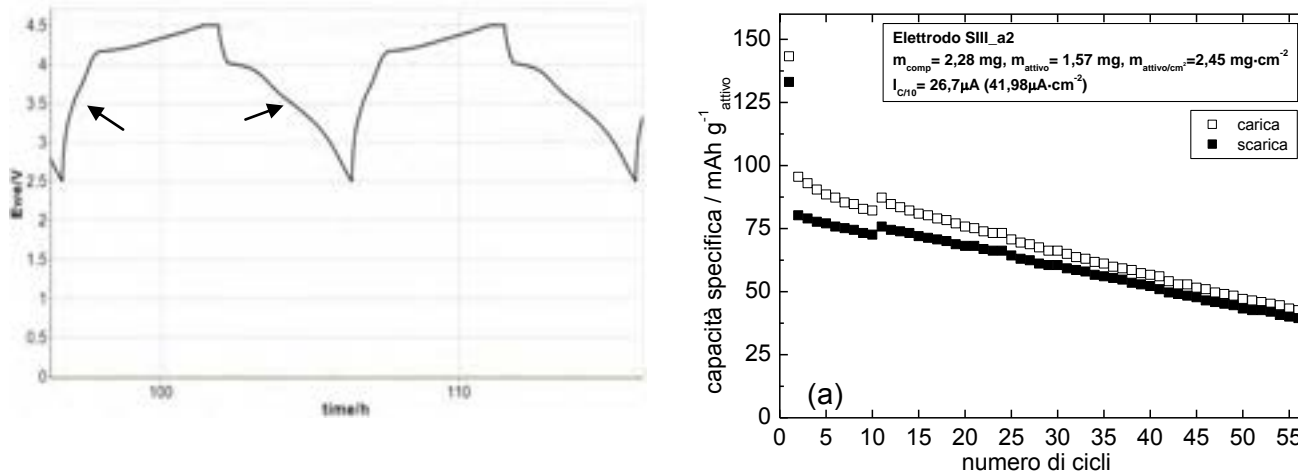
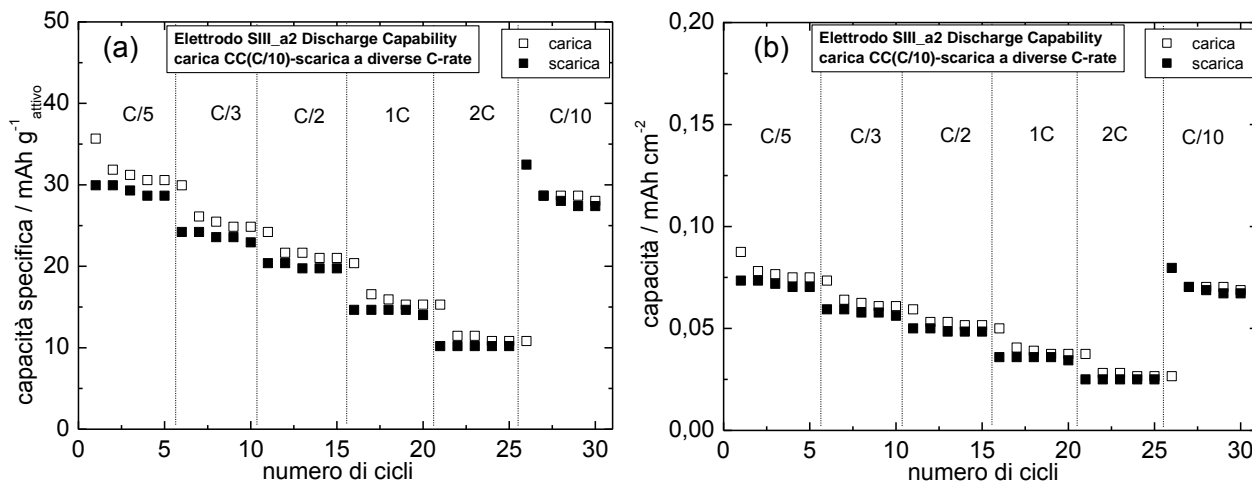


Figura 24. Profili di potenziale del 2°e 3° ciclo di carica/scarica CC(1C) e capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli CC(1C) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SIIB\_a7.

**Elettrodi a base di  $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}_{17\%}$  da sintesi sol gel S-III (Materiale attivo:  $\text{LiMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{PO}_4$  69%).** La Figura 25 mostra il profilo di potenziale del 11° e 12° ciclo di carica/scarica (carica CC (C/10)-CV (C/20) e scarica CC (C/10)) con cut-off di potenziale 2,5 e 4,5 V e i valori di capacità specifica della cella assemblata con l'elettrodo SIII\_a2 a 50°C e i risultati dei test ad alte C-rate di scarica a 50°C, condotti sulla stessa cella. Nei profili di potenziale sono evidenziati i processi di deinserzione/inserzione di litio che coinvolgono il ferro.



**Figura 25. Profili di potenziale del 11° e 12° ciclo di carica CC(C/10)-CV(C/20)/scarica CC(C/10) e capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli CC(C/10)-CV(C/20)/ CC(C/10) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SIII\_a2. I primi 10 cicli sono stati condotti senza CV dopo la carica CC.**



**Figura 26. (a) Capacità specifica e (b) capacità su cm<sup>2</sup> vs. numero di cicli durante il test per la valutazione della capacità di scarica a C-rate elevate (CC(C/10)-/CC (a diverse C-rate da C/5 a 2C, 5 cicli ogni C-rate) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SIII\_a2.**

La Figura 27 mostra le VC a diversa velocità di scansione condotte sull'elettrodo fresco MF91\_a1, attivato prima della misura voltammetrica mediante 3 cicli di carica (CC (C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scarica CC(C/10) fino a 2,5 V, e sull'elettrodo MF91\_a2 alla fine dei test riportati nelle Figure 25 e 26

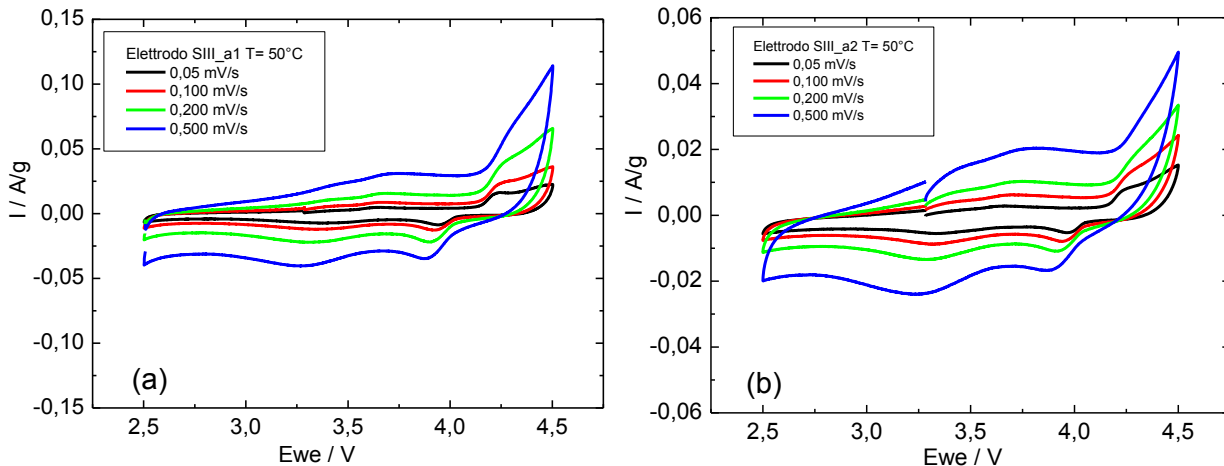


Figura 27. VC a diverse velocità di scansione fra 2,5 e 4,5 V (a) dell'elettrodo SIII\_a1 (attivo 2,66 mg cm<sup>-2</sup>) dopo 3 soli cicli di carica/carica e (b) dell'elettrodo SIII\_a2 (attivo 2,45 mg cm<sup>-2</sup>) dopo i test riportati nelle Figure 25 e 26.

Anche gli elettrodi ottenuti con questo materiale, come quelli ottenuti con i materiali delle sintesi S-0 e S-II, mostrano un peggioramento della risposta voltammetrica dopo ripetuti cicli galvano statici di carica-scarica.

**Elettrodi a base di LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>3,3%</sub> da sintesi a stato solido S-IV (86,4% LiMnPO<sub>4</sub>/C<sub>3,3%</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,4% / 9% C<sub>SP</sub>, 4,6% pVDF) (Materiale Attivo: LiMnPO<sub>4</sub> 81%).** La Figura 28 mostra il profilo di potenziale del 4° e 5° ciclo di carica/scarica (carica CC (C/10)-CV (C/20) e scarica CC (C/10)) con cut-off di potenziale 2,5 e 4,5 V, a 50°C, della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SIV\_b1 e i risultati dei test condotti a C/10 a 50°C in EC:DMC- LiPF<sub>6</sub> 1 M su tale cella. Per valutare la capacità specifica di carica/scarica l'elettrodo SIV\_b1 veniva completamente caricato mediante cariche a CC(C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scaricato a C/10 fino a 2,5 V (Figura 28), mentre per valutare la capacità di scarica, condotta in sequenza sulla stessa cella, l'elettrodo veniva caricato sempre a C/10 fino a 4,5 V e scaricato a varie C-rate da C/5 a 2C fino a 2,5 V, vedi Figura 29a e 29b.

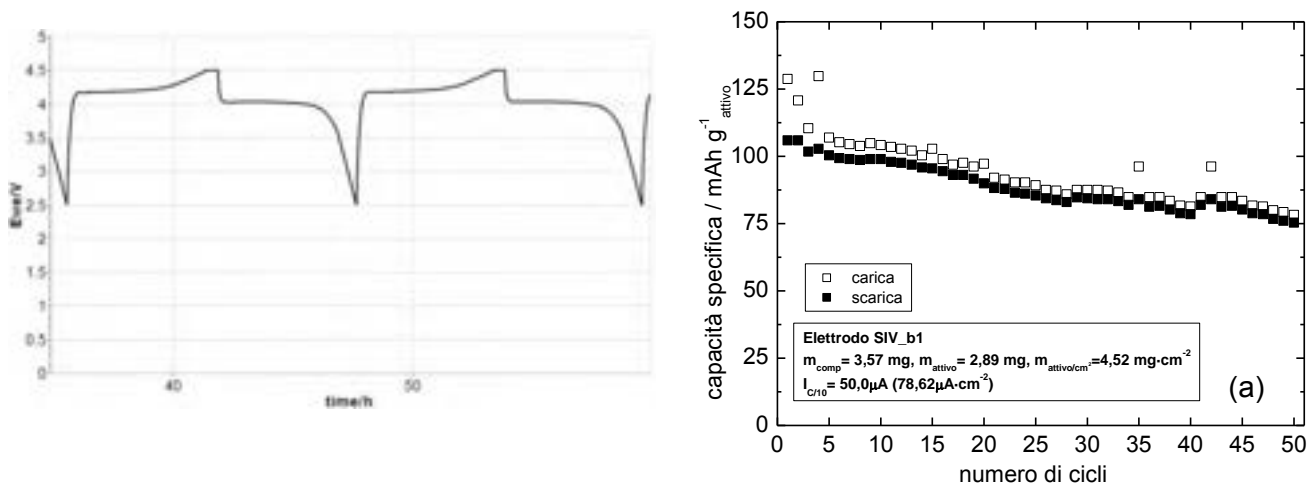
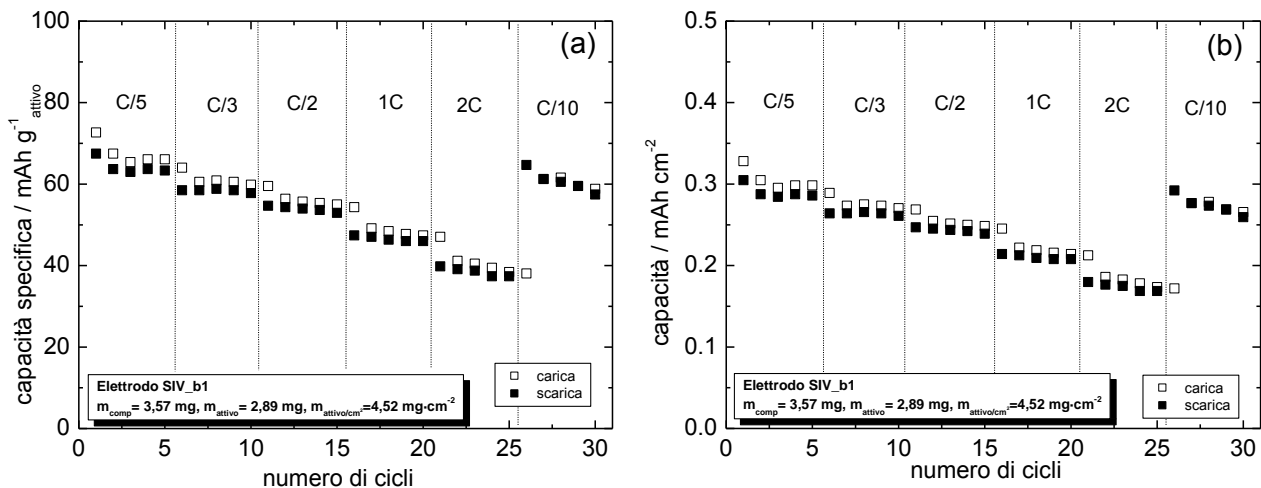
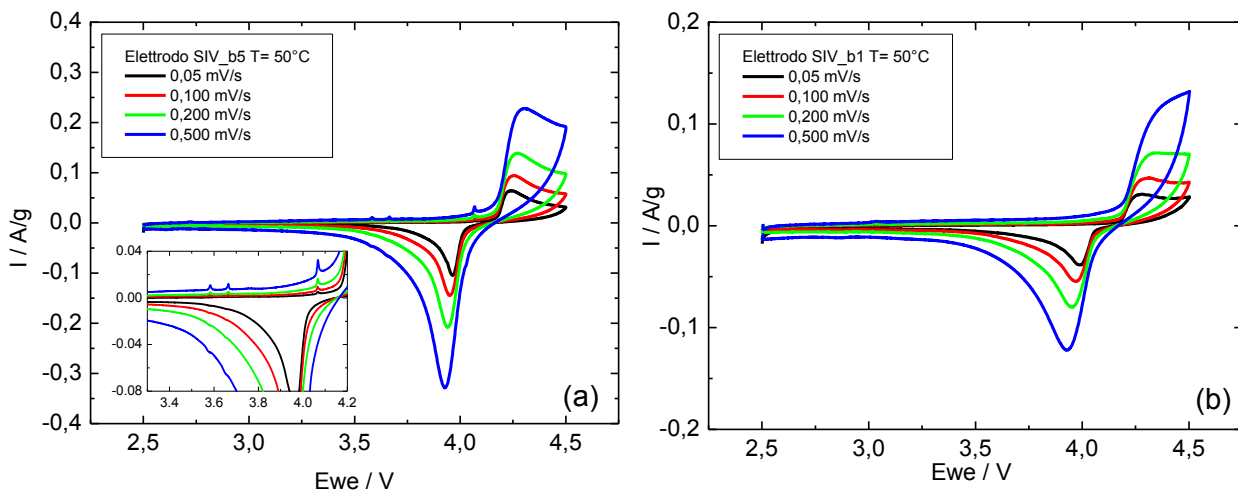


Figura 28. Profili di potenziale del 4° e 5° ciclo di carica CC(C/10)-CV(C/20)/scarica CC(C/10) e capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli CC(C/10)-CV(C/20)/ CC(C/10) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SIV\_b1.



**Figura 29. (a) Capacità specifica e (b) capacità su  $\text{cm}^2$  vs. numero di cicli durante test per la valutazione della capacità di scarica a C-rate elevate (CC(C/10)-CC (a diverse C-rate da C/5 a 2C, 5 cicli ogni C-rate) fra 2,5 e 4,5 V SIV\_b1.**

La Figura 30 mostra le VC a varie velocità di scansione ( $0,05, 0,10, 0,20, 0,50 \text{ mV s}^{-1}$ ) fra 4,5 e 2,5 V a  $50^\circ\text{C}$ . La cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SIV\_b1, veniva caricata mediante cariche a CC (C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scaricata a C/10 fino a 2,5 V per 3 cicli prima di effettuare la misura voltammetrica (Figura 30a), mentre per la cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SIV\_b1 la VC veniva condotta dopo i test di carica/scarica mediante cariche a C/10 e di capacità di scarica alle alte C-rate (Figura 30b).



**Figura 30. VC a diverse velocità di scansione fra 2,5 e 4,5 V (a) dell'elettrodo SIV\_b5 ( $3,74 \text{ mg cm}^{-2}$ ) e (b) dell'elettrodo SIV\_b1 ( $4,52 \text{ mg cm}^{-2}$ ) dopo i test riportati nelle Figure 28 e 29.**

Le curve voltammetriche di Figura 30a mostrano chiaramente prima dell'onda principale di ossidazione del litio manganese fosfato la presenza di tre picchi ai potenziali di circa 3,6 V, 3,7 V e 4,1 V, già evidenziati nel caso di una analoga sintesi allo stato solido di  $\text{LiFePO}_4$  in presenza di metavanadato d'ammonio [2]. Tali picchi indicano la presenza di  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , che tra 3 V e 4,2 V deintercala reversibilmente 2 ioni  $\text{Li}^+$ , con il vanadio che passa da stato di ossidazione +3 a stato di ossidazione +4. I due picchi anodici a 3,6 e 3,7 V corrispondono alla deintercalazione del primo ione  $\text{Li}^+$  in due step, mentre il picco a 4,1 V corrisponde alla rimozione dell'altro  $\text{Li}^+$  in un singolo step. Il vanadio in eccesso può anche formare  $\text{LiVOPO}_4$ , che dà un processo redox che potrebbe sovrapporsi a quello a 4,1V. Come si può vedere dalla misura voltammetrica, tali composti sono presenti in quantità molto basse e sono anche al di sotto del limite di rilevabilità con l'analisi XRD.

La Figura 31 mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica a 1C con cut-off di potenziale 2,5 e 4,5 V, a  $50^\circ\text{C}$ , della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SIV\_b4 e i risultati dei test condotti a  $50^\circ\text{C}$  in

EC:DMC- LiPF<sub>6</sub> 1 M su tale cella. Per valutare la capacità specifica di carica/scarica l'elettrodo SIV\_b4 veniva completamente caricato mediante cariche a CC (C/10)-CV(C/20) fino a 4,5 V e scaricato a C/10 fino a 2,5V per 2 cicli e per i successivi 100 cicli veniva effettuata una carica/scarica a C-rate veloce di 1C.

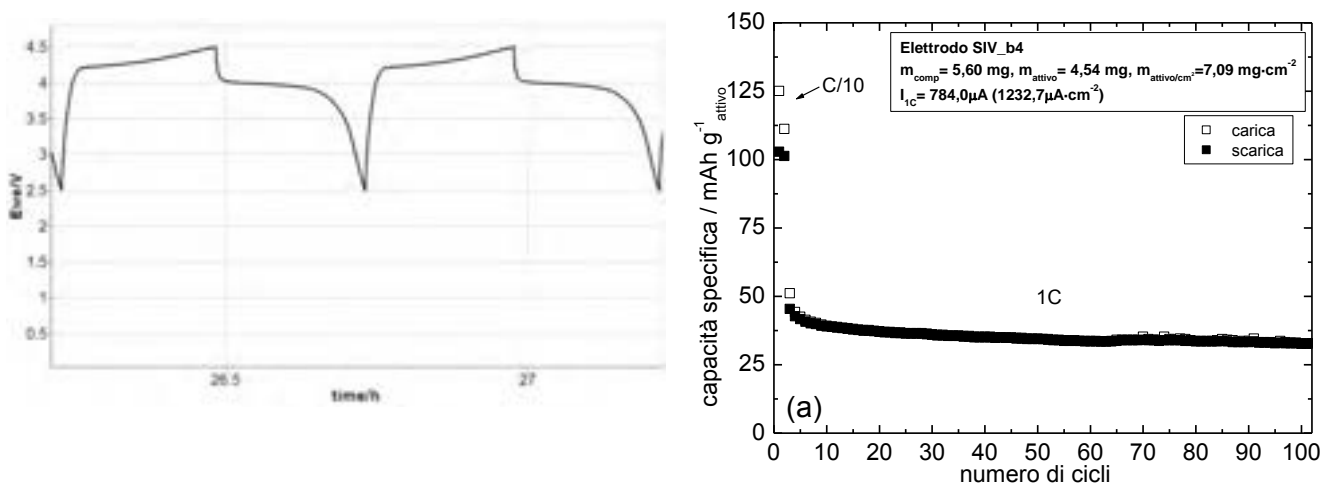


Figura 31. Profili di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica CC(1C) e capacità specifica di carica e scarica vs. numero di cicli CC(1C) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SIV\_b4.

### 2.3.2 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a diverse temperature.

Cicli di carica e scarica galvanostatica a diverse C-rate (C/10, C/5 e 1C) sono stati condotti per le diverse tipologie di elettrodo (come riportato in Tabella 10) fra 2,5 e 4,5 V a 30°C, a 10°C e quindi a 50°C in sequenza sullo stesso elettrodo, dopo 2 cicli a C/10 e 4 VC alle diverse velocità di scansione a 50°C. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 32.

Tabella 10. Elettrodi caratterizzati a diverse temperature.

Codice	mg <sub>composito</sub>	mg <sub>attivo</sub>	mg <sub>attivo</sub> /cm <sup>2</sup>
SI_a10	6,99	4,75	7,42
SII_b5	3,57	2,53	3,95
SIIB_a9	3,60	2,77	4,33
SIV_b5	2,98	2,41	3,74
SIII_a1	2,45	1,69	2,66

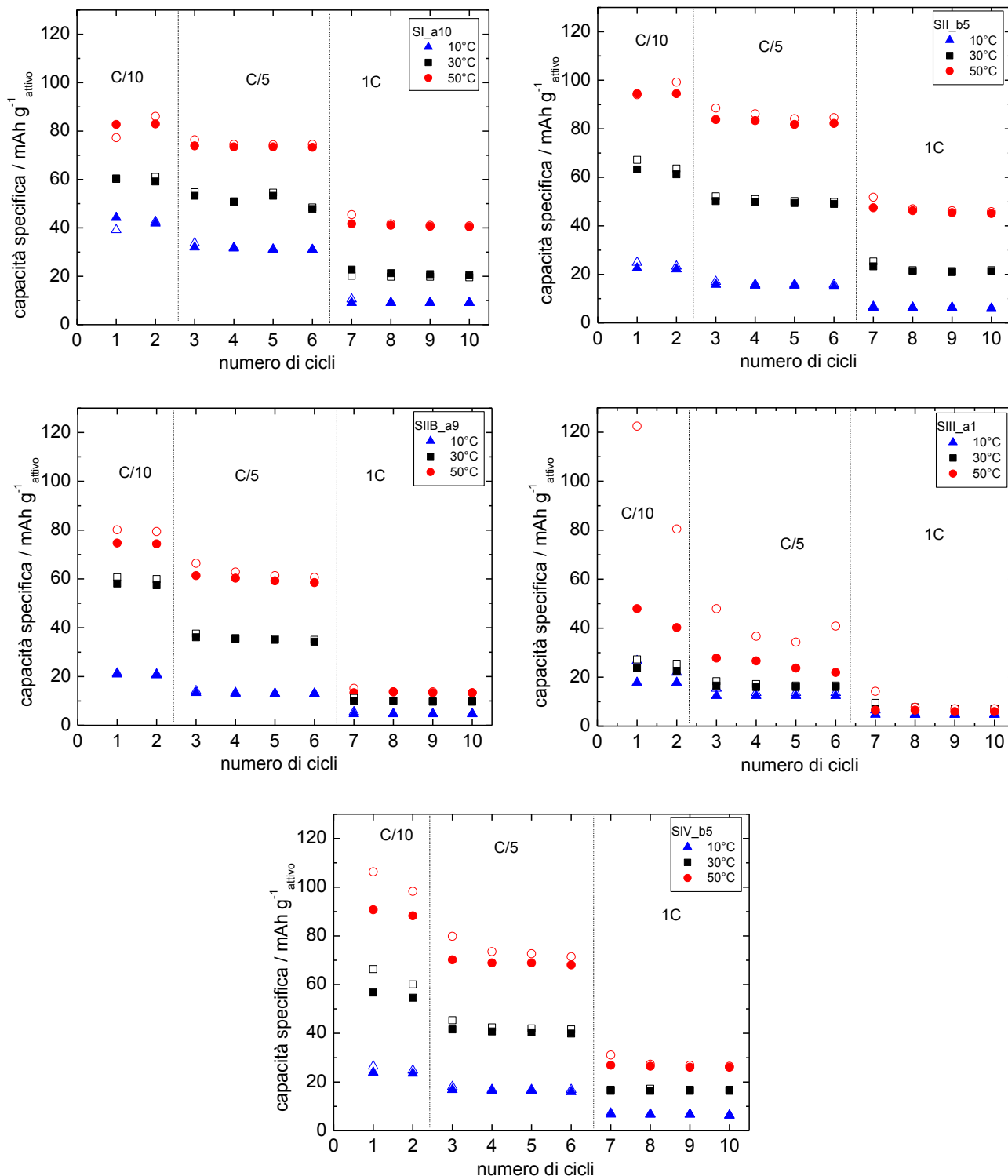


Figura 32. Confronto della capacità specifica vs. numero di cicli di carica/scarica CC a diverse C-rate a 30°C, 10°C e 50°C fra 2,5 e 4,5 V per gli elettrodi riportati in Tabella 1.

### 2.3.3 Analisi comparativa dei risultati ottenuti con i materiali sviluppati.

Dai risultati delle cariche/scariche galvanostatiche di celle con i materiali sviluppati con le diverse sintesi e riassunti nelle Figure 33 e 34 emerge quanto segue.

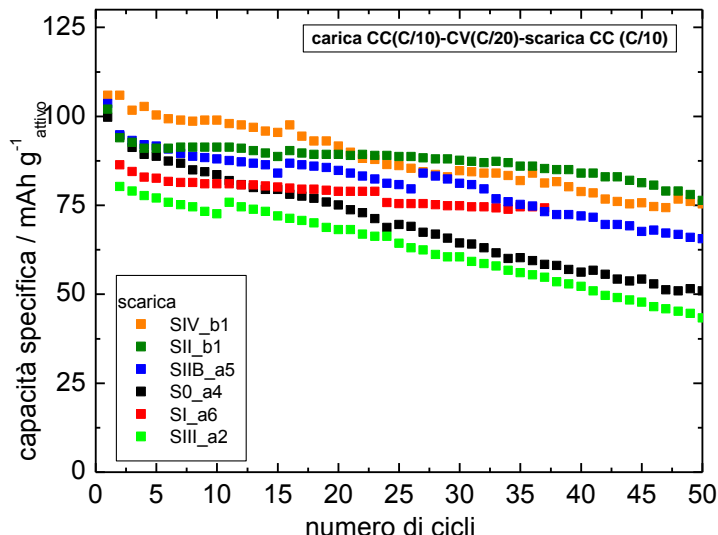


Figura 33. Confronto a 50°C della capacità specifica di scarica e vs. numero di cicli CC(C/10)-CV(C/20)/ CC(C/10) fra 2,5 e 4,5 V degli elettrodi SO\_a4, SI\_a6 (ciclo 1-23 fra 2,5 e 4,6 V), SII\_b1, SIIb\_a5, SIII\_a2, SIV\_b1.

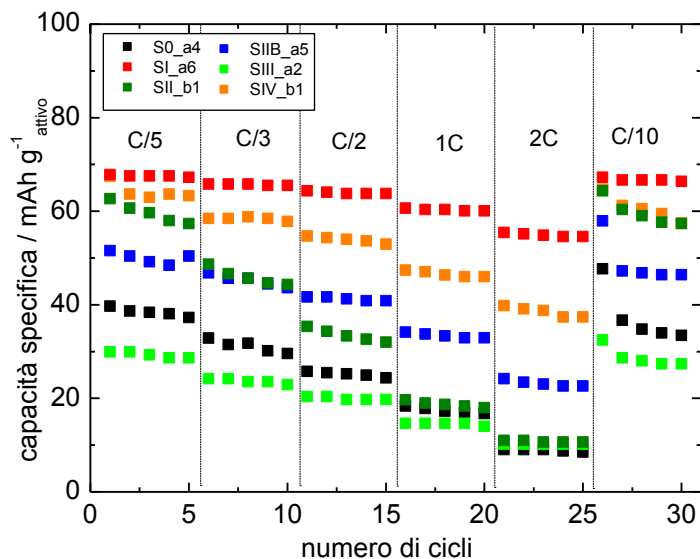


Figura 34. Confronto a 50°C della capacità specifica di scarica alle alte C-rate durante cicli CC(C/10)/ CC (4 cicli alle diverse C-rate) fra 2,5 e 4,5 V degli elettrodi SO\_a4, SI\_a6, SII\_b1, SIIb\_a5, SIII\_a2, SIV\_b1.

Gli elettrodi che presentano la migliore stabilità al ciclaggio sono quelli dalla sintesi S-I anche se il valore di capacità specifica a C/10 è più basso (75 mAh/g) di quello della preparazione S-0 (100 mAh/g), valore che però rimane costante su 35 cicli a differenza di quello da sintesi S-0 che dopo 50 cicli si riduce al 50%. Anche la stabilità a 1C è buona (calo del 25% dopo 100 cicli, 0,25%/ciclo), e la capacità di scarica ad alte C-rate è elevata, essendo a 1C e a 2C, rispettivamente, l'88% e l'80% di quella a C/5. Inoltre questi elettrodi hanno mostrato il minor calo di prestazioni in termini di capacità al diminuire della temperatura.

Per quanto riguarda gli elettrodi dalle sintesi S-II e S-IIB, entrambe le tipologie partono da valori di capacità specifica a C/10 di 100 mAh/g, valore che dopo 50 cicli si riduce al 75% (0,5%/ciclo) per S-II e al 70% (0,6%/ciclo) per S-IIB. Le stabilità a 1C sono migliori rispetto a quelle a C/10 (calo del 22% e del 34% dopo 100 cicli, rispettivamente, per S-II e S-IIB). Le capacità di scarica ad alte C-rate a 1C e a 2C sono

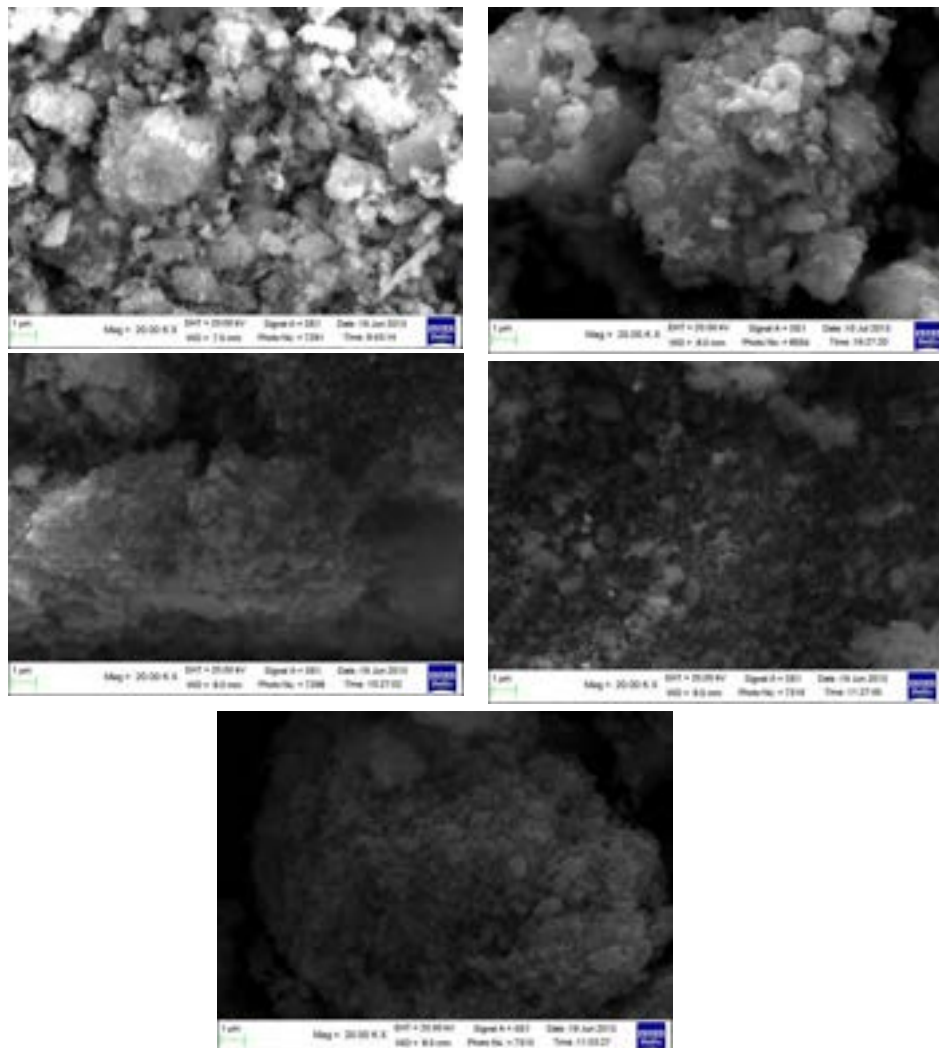
rispettivamente il 36% e il 18% di quella a C/5 per S-II e il 56% e il 35% di quella a C/5 per S-IIB. Pertanto il materiale dalla sintesi S-II, pur presentando prestazioni migliori rispetto a quelle del materiale di riferimento in termini di stabilità, mostra un'inferiore capacità di scarica ad alte C-rate. Il materiale da sintesi S-IIB invece, nonostante la stabilità leggermente inferiore a 1C rispetto al materiale di riferimento, mostra un notevole miglioramento, anche rispetto alla S-II, per quanto riguarda la capacità di scarica ad alte C-rate.

Per quanto riguarda gli elettrodi da sintesi S-III, la capacità specifica a C/10 è 75 mAh/g e dopo 50 cicli si riduce al 50% (0,7%/ciclo). Le capacità di scarica ad alte C-rate sono a 1C e a 2C, rispettivamente, il 50% e il 33% di quella a C/5. Anche in questo caso si è ottenuto un miglioramento di stabilità al ciclaggio rispetto al materiale da sintesi S-0, ma il valore di capacità specifica iniziale a C/10 è inferiore.

Per quanto riguarda gli elettrodi da sintesi S-IV, la capacità specifica a C/10 è più elevata, anche se di poco (105 mAh/g) di quella degli elettrodi da sintesi S-0 e dopo 50 cicli si riduce al 70% (0,6%/ciclo). Anche la stabilità a 1C è buona (calo del 27% dopo 100 cicli, 0,27%/ciclo) e la capacità di scarica ad alte C-rate è elevata, essendo a 1C e a 2C rispettivamente 75% e 67% di quella a C/5.

Per una migliore razionalizzazione dei risultati elettrochimici ottenuti con i materiali sviluppati con le diverse sintesi (Figure 33 e 34) abbiamo anche confrontato le caratteristiche morfologiche e strutturali dei materiali.

Dal punto di vista morfologico i materiali ottenuti sono piuttosto simili, come si può vedere dalle immagini SEM di Figura 35.



**Figura 35. Immagini SEM dei campioni ottenuti da sintesi sol-gel S-0, S-I, S-II, S-III e S-IV.**

Dal punto di vista strutturale, dall'analisi XRD dei diversi materiali sono state ricavate le dimensioni  $D_{hkl}$  dei cristalliti nella direzione cristallografica relativa alla famiglia dei piani (hkl) mediante l'equazione di Scherrer

$$D_{hkl} = 0,9 \lambda / (\Delta 2\theta_{hkl} \cos\theta_{hkl})$$

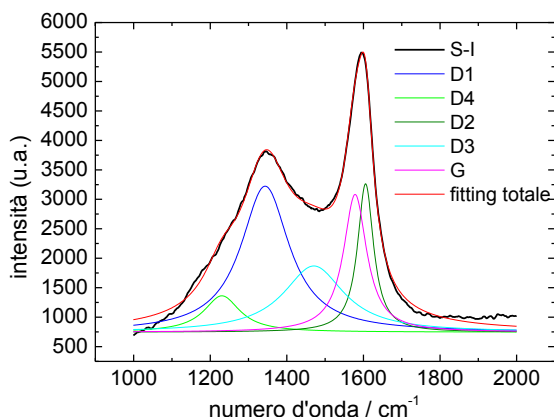
dove  $\Delta 2\theta_{hkl}$  è la larghezza a metà altezza del riflesso (hkl) e  $\theta_{hkl}$  è l'angolo di diffrazione corrispondente e i risultati sono riportati in Tabella 11.

**Tabella 11. Dimensioni dei cristalliti ottenuta dall'analisi dei picchi con indici hkl 200, 020 e 311 (gruppo spaziale Pnma ortorombico) rispettivamente a ~17,2°; ~29,7° e ~35,6° di 2θ.**

Campione	200	020	311
	$D_{hkl}$ (nm)		
S-0	32	27	27
S-I	17	21	21
S-II	25	24	30
S-IIB	30	21	21
S-III	30	-	26
S-IV	22	23	24

Le dimensioni dei cristalliti sono comprese tra i 17 e 32 nm. In particolare nella direzione [010] parallela all'asse b e perpendicolare alla faccia ac 010, che è quella attiva per il trasporto degli ioni  $Li^+$ , i campioni presentano dimensioni variabili da circa 21 a 27 nm, con i valori più bassi per i campioni contenenti vanadio.

I diversi materiali sono stati analizzati anche mediante spettroscopia Raman (Microscopio *Renishaw mod. INVIA* con laser Ar a 514 nm, 10 scan, 10 s per scan, ingrandimento 50X) per una correlazione tra la tipologia di materiale carbonioso formato durante la pirolisi e la presenza di V o Fe. Tutti gli spettri hanno presentano le due bande caratteristiche, la banda G e la banda D, del carbone. La prima a circa  $1580\text{ cm}^{-1}$  è data dalle vibrazioni in-piano dei legami C-C di tipo  $sp^2$  della struttura di tipo grafitico (la sola banda presente nel caso di grafite altamente ordinata), mentre la seconda a  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  (D1) è dovuta alle vibrazioni dei legami C-C di tipo  $sp^3$  della struttura di tipo diamante che è spesso in relazione con il carbone amorfo (presente nelle grafiti disordinate assieme alla banda G). Nei materiali carboniosi più complessi ottenuti nei processi di pirolisi di composti organici (come nel nostro caso) è possibile individuare altre 3 bande oltre alle bande G e D1. Tali bande sono la D2 a  $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ , la D3 a  $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  e la D4 a  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ , associate rispettivamente al reticolo grafitico disordinato (strati grafenici di superficie), a carbone amorfo e al reticolo grafitico disordinato, polieni o impurezze ioniche. Tali bande sono state da noi analizzate come riportato da A. Sadezky et al. [3], e i risultati della deconvoluzione degli spettri sono riportati in Figura 36 e in Tabella 12.



**Figura 36. Spettro Raman (nero) e deconvoluzione dello spettro del carbone di ricoprimento del materiale della sintesi S-I.**

**Tabella 12. Parametri ottenuti dagli spettri Raman (xc= spostamento, w= ampiezza, l= area picco e H= altezza dei picchi) dei materiali sintetizzati e loro elaborazione.**

materiale	bande	xc /cm <sup>-1</sup>	w	l	H	I <sub>D1</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>D2</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>D3</sub> /I <sub>G</sub>
S-0	D4	1241	112	109610	623	2,65	0,91	1,39
	D1	1345	154	772369	3201			
	D3	1479	189	405405	1367			
	G	1573	81	291941	2299			
	D2	1603	57	264331	2939			
S-I	D4	1230	114	110380	617	2,22	0,74	1,26
	D1	1343	154	598040	2478			
	D3	1470	192	339279	1124			
	G	1578	73	269041	2337			
	D2	1606	50	199599	2519			
S-II	D4	1225	118	69487	376	2,88	0,87	1,12
	D1	1344	168	537248	2036			
	D3	1482	187	208515	711			
	G	1575	72	186661	1650			
	D2	1604	52	161656	1969			
S-IIB	D4	1235	107	96143	570	2,98	1,03	1,76
	D1	1341	150	726656	3089			
	D3	1484	206	428722	1322			
	G	1574	71	243834	2182			
	D2	1603	53	251924	3038			
S-III	D4	1228	118	102638	556	2,82	1,01	1,12
	D1	1344	165	780643	3012			
	D3	1473	189	309485	1040			
	G	1572	78	277000	2253			
	D2	1600	58	278942	3054			
S-IV	D4	1222	122	136489	710	3,77	0,79	1,12
	D1	1348	185	1823240	6277			
	D3	1498	157	539714	2187			
	G	1577	72	483927	4258			
	D2	1607	53	384103	4608			

Tra i metodi di confronto proposti in letteratura abbiamo scelto di paragonare l'intensità delle bande D1, D2 e D3 all'intensità della banda G. Il rapporto  $I_{D1}/I_G$  dovrebbe essere inversamente proporzionale al grado di grafitizzazione del materiale, il rapporto  $I_{D2}/I_G$  dovrebbe essere inversamente proporzionale allo spessore dei domini grafitici e il rapporto  $I_{D3}/I_G$  dovrebbe essere proporzionale alla quantità di carbone amorfo. Pertanto il materiale con il carbone di ricoprimento che ha maggiori caratteristiche grafitiche è S-I, con un alto spessore dei domini grafitici, mentre il materiale che possiede un carbone di ricoprimento con caratteristiche maggiormente amorfe è S-IIB. Questo potrebbe in parte giustificare le migliori prestazioni elettrochimiche del materiale della sintesi S-I rispetto a quello della sintesi S-0 e agli altri materiali sintetizzati via sol-gel. Secondo queste misure la preparazione a stato solido sembrerebbe avere il carbone di ricoprimento con le caratteristiche peggiori.

Analizzando la Figura 37, che mostra a sinistra la sovrapposizione delle VC a 0,5 mV/s dei vari elettrodi freschi e a destra degli elettrodi dopo ciclazione (50 cicli a C/10, protocollo di capacità di scarica e misure di impedenza), ed i valori di potenziale di picco anodico e catodico a tale velocità per gli elettrodi freschi riportati in Tabella 13, si può notare che gli elettrodi preparati con materiale di sintesi S-I e S-IV presentano la minor differenza fra picco anodico e catodico, indice questo di minori problemi cinetici rispetto all'elettrodo di riferimento con materiale di sintesi S-0, mentre la maggiore differenza fra i potenziali di picco è mostrata dall'elettrodo con materiale di sintesi S-IIB. Inoltre la Figura 37 evidenzia per gli elettrodi da sintesi S-I ed S-IV, a differenza degli altri elettrodi, un buon mantenimento della forma della voltammetria dopo ripetuti cicli di carica scarica. Per tali celle, anche i risultati di misure di impedenza, riportati in Figura 38 e Tabella 14, ottenuti sulle celle già ciclata, evidenziano valori di impedenze più bassi.

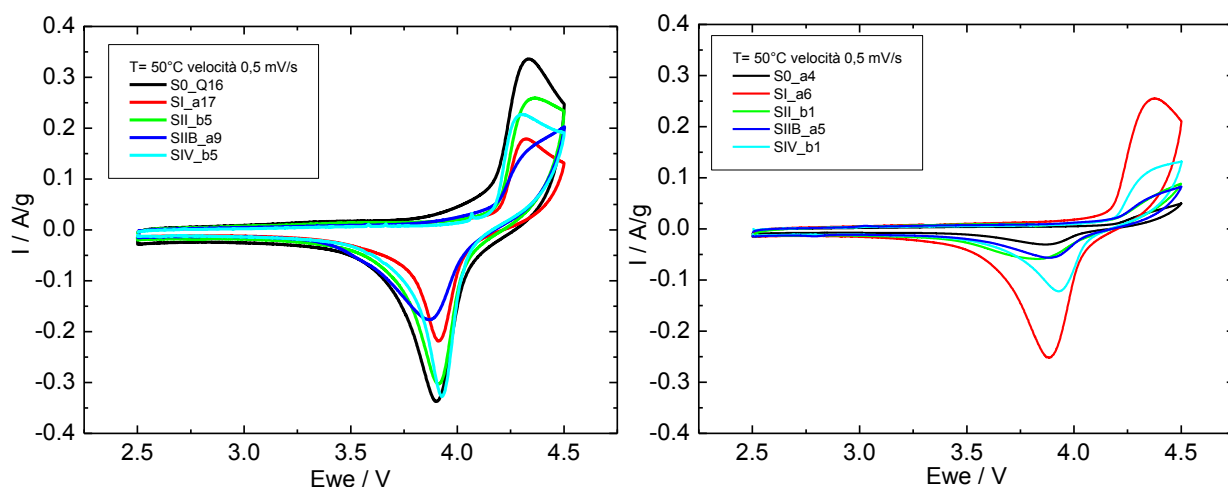
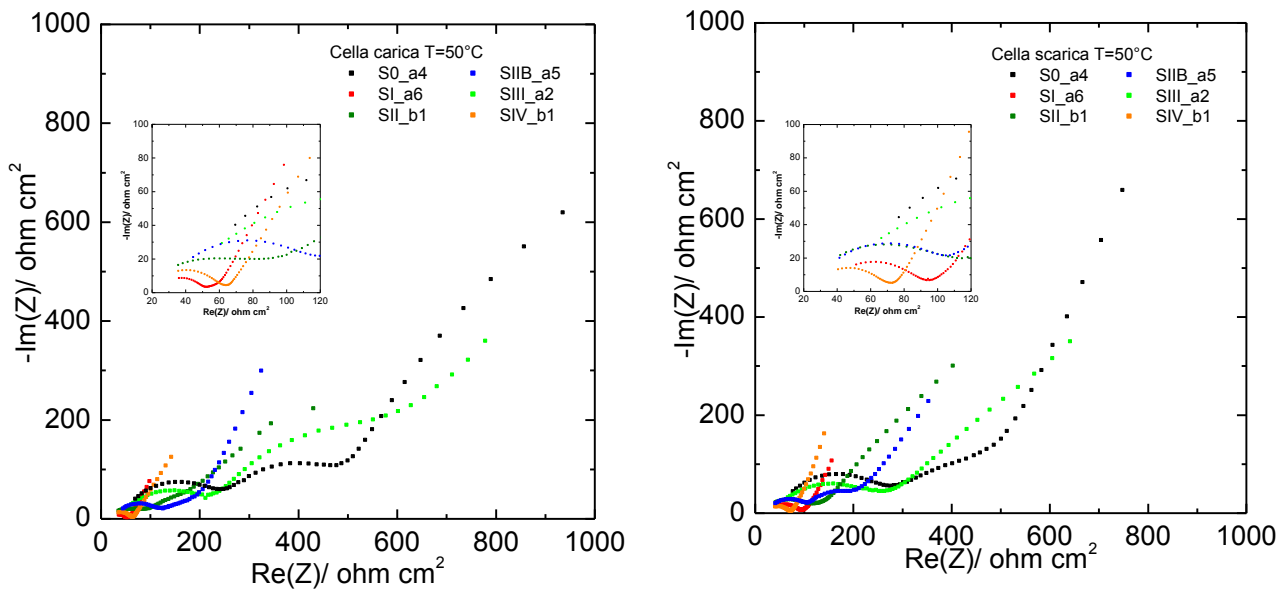


Figura 37. VC a 0,5 mV/s di elettrodi preparati con i materiali delle sintesi S-0, S-I, S-II, S-IIB, S-III e S-IV.

Tabella 13. Potenziali dei picchi anodico (Va) e catodico (Vc) e distanza tra i potenziali di picco (ΔV) in volt

Elettrodo	Va	Vc	ΔV
S0-Q16	4,376	3,882	0,494
SI_a17	4,320	3,912	0,408
SII_b5	4,365	3,912	0,453
SIIB_a9	4,39*	3,869	0,52*
SIII_a1	3,720; 4,3*	3,271; 3,878	0,449; 0,42*
SIV_b5	4,309	3,928	0,381

\*picco non ben definito



**Figura 38.** Confronti fra spettri di impedenza (AC 5mV, 10 punti/decade) delle celle vs. Li, cariche (a sinistra) e scariche (a destra), con elettrodo ■ S0\_a4, ■ SI\_a6, ■ SII\_b1, ■ SIIB\_a5, ■ SIII\_a2, ■ SIV\_b1 dopo 50 cicli a C/10 ed il protocollo di discharge capability nel range 10kHz-10mHz (ad esclusione della cella con elettrodo S0\_a4, 10kHz-20mHz).

**Tabella 14.** Valori di impedenza delle celle con i diversi elettrodi dopo ripetuti cicli di carica e scarica

Elettrodo	Cella carica		Cella scarica	
	ohm cm <sup>2</sup>		ohm cm <sup>2</sup>	
	1kHz	1Hz	1kHz	1Hz
S0_a4	176	534	193	513
SI_a6	48	67	79	115
SII_b1	66	195	88	201
SIIB_a5	86	230	92	212
SIII_a2	130	497	138	378
SIV_b1	56	82	62	90

Infine la Figura 39 che confronta i profili di potenziale di scarica di ripetuti cicli a C/10 e l'energia specifica (in Wh g<sub>attivo</sub><sup>-1</sup>) a diversa profondità di scarica (DOD) delle celle vs. Li, assemblate con i materiali catodici delle sintesi S-I, S-II e S-IV con quelli della cella con materiale di riferimento da sintesi S-0, evidenzia la maggior costanza dell'energia erogata in ripetuti cicli lenti dalle celle con i nuovi materiali sviluppati mediante sintesi sol gel (S-I ed S-II) e contenenti vanadio.

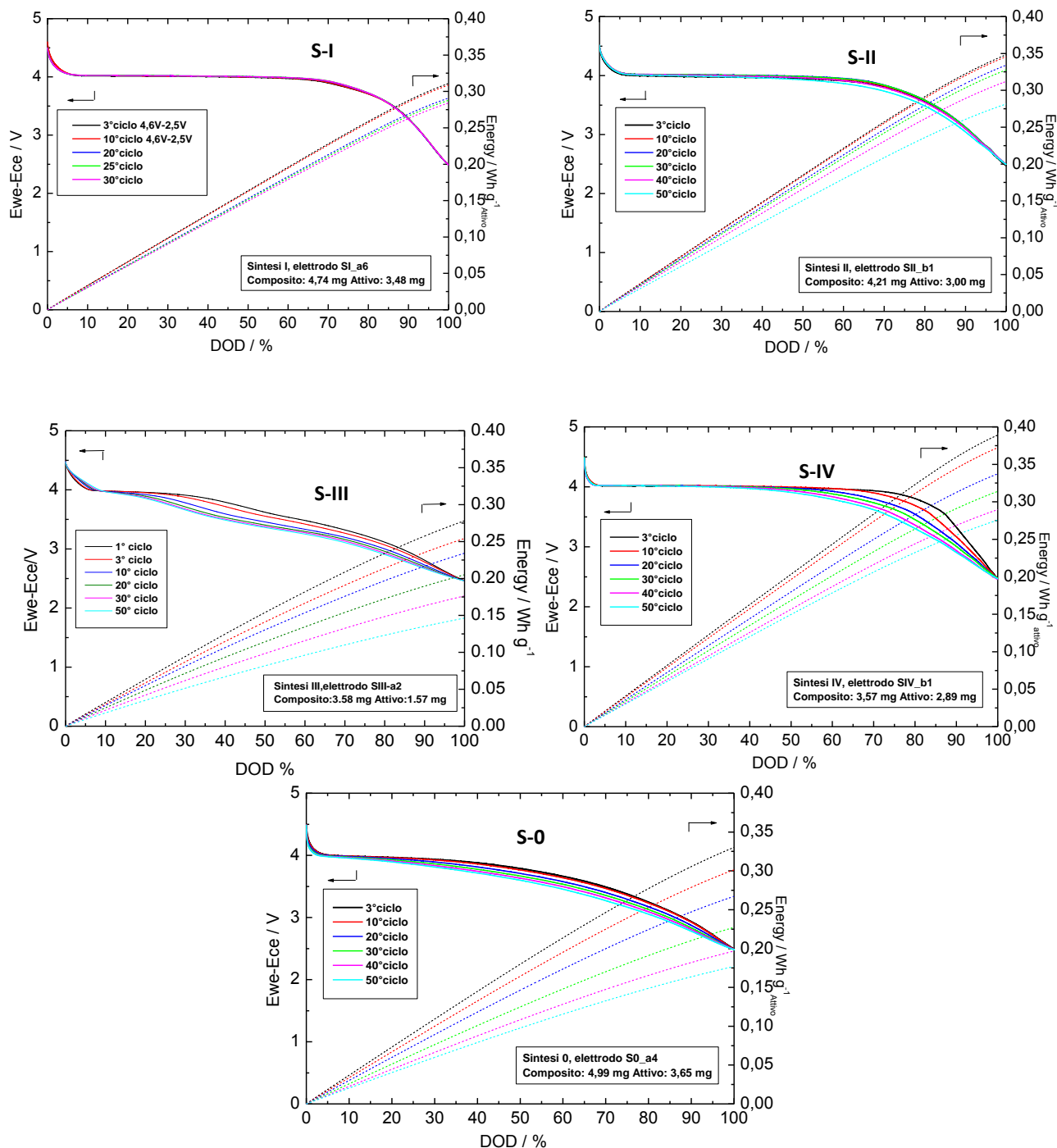


Figura 39. Confronto dei profili di potenziale di scarica di ripetuti cicli a C/10 e delle energie specifiche a diversa profondità di scarica (DOD) delle celle vs. Li tra 2,5 e 4,5 V (se non diversamente indicato), assemblate con i materiali catodici da sintesi S-I, S-II, S-III, S-IV con quelli della cella con materiale di riferimento da sintesi S-0.

Tenendo in considerazione i valori di capacità iniziale a C/10, la stabilità a ripetuti cicli a C/10 e a 1C e i valori di capacità di scarica alle alte C-rate, la Tabella 15 dà una rapida visualizzazione del confronto delle prestazioni dei diversi materiali rispetto al materiale di riferimento da sintesi S-0 per il quale questi parametri sono stati indicati dal simbolo "0" e incrementi o decrementi rispetto al riferimento sono indicati con i simboli "+" o "-". Tale confronto evidenzia che la presenza di V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha portato un miglioramento in termini di stabilità al ciclaggio a C/10 e di capacità di scarica ad alte C-rate, tranne che per S-II, a scapito però dei valori di capacità a C/10. Pertanto, fra i diversi materiali sintetizzati verrà prioritariamente selezionato, per la sua stabilità e capacità ad alte C-rate, quello da sintesi S-I per la preparazione di elettrodi

da abbinare con gli anodi ricevuti dall'Università di Camerino e quindi con anodi di grafite utilizzati come riferimento.

**Tabella 15**

sintesi	Capacità C/10	stabilità C/10	stabilità 1C	Capacità di scarica a alte C-rate
S-0	0	0	0	0
S-I	-	++	0	++
S-II	0	+	0	-
S-IIB	0	+	-	+
S-III	-	0	n.t.	0
S-IV	+	+	0	++

n.t. = non testato

#### 2.4 Caratterizzazione elettrochimica in EC: DMC- LiPF<sub>6</sub> 1M di batterie litio-ione con catodi di UNIBO a base di LiMnPO<sub>4</sub> da sintesi S-I e anodi di UNICAM.

UNIBO ha ricevuto a inizio luglio 2013 dall'Università di Camerino (UNICAM) due stese di materiale anodico su collettori di Cu, una (ca. 4,5 x 12 cm) a base di grafene-Sn-Sb (GSNSB) e una (ca. 8,5 x 7,5 cm) a base di silicio (SIL), da ognuna delle quali sono stati punzonati 5 elettrodi circolari di diametro 0,7 cm (area 0,385 cm<sup>2</sup>). I vari elettrodi sono stati pesati e il carico di materiale attivo è stato valutato in base alla composizione indicata da UNICAM e riportati in Tabella 16 e 17.

**Tabella 16. Elettrodi a base di grafene-Sn-Sb (GSNSB)**

Codice Elettrodo	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>
GSNSB_1	0,8	0,64	1,22
GSNSB_2	0,61	0,49	0,96
GSNSB_3	0,79	0,63	1,20
GSNSB_4	0,64	0,51	0,97
GSNSB_5	0,61	0,49	0,96

**Tabella 17. Elettrodi a base di Silicio (SIL)**

Codice Elettrodo	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>
SIL_1	0,34	0,24	0,70
SIL_2	0,67	0,47	1,37
SIL_3	0,42	0,30	0,88
SIL_4	0,68	0,48	1,41
SIL_5	0,58	0,41	1,19

Sulla base dei risultati elettrochimici trasmessi da UNICAM relativamente ad un elettrodo a base di GSNSB con carico di materiale attivo di 1,82 mg cm<sup>-2</sup> ciclato in cella vs. litio a varie C-rate (C/15, C/7,5, C/3,7, C/1,5,

5 cicli iniziali a C/15 seguiti da 10 cicli per ogni C-rate intervallati da 2 cicli a C/15) abbiamo preciclato gli anodi a base di GSNSB per 6 cicli a C/10 in modo da minimizzare il calo di capacità, mentre i catodi di UNIBO a base di  $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3$  /C da sintesi (S-I) sono stati preciclati per 2 cicli a C/10 prima di assemblarli in batteria.

Alcuni risultati relativi al preciclaggio degli elettrodi e delle batterie assemblate sono di seguito riportati. La Figura 40 mostra i profili di potenziale dei primi 3 cicli relativi al preciclaggio dell'elettrodo GSNSB\_1 vs. Li a 50°C in EC: DMC  $\text{LiPF}_6$  1M condotti a C/10 e la Tabella 18 riporta i corrispondenti valori di capacità.

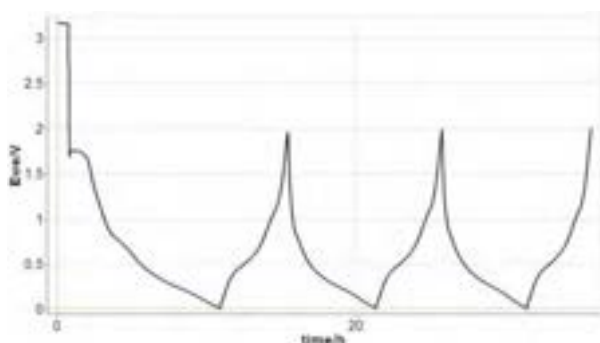


Figura 40. Profili di potenziale dei primi 3 cicli dell'elettrodo GSNSB\_1 vs. Li a 50°C in EC: DMC  $\text{LiPF}_6$  1M a C/10.

Tabella 18. Capacità dell'elettrodo GSNSB\_1 durante il preciclaggio vs. Li a 50°C a C/10

Ciclo	C-rate	Capacità	
		carica	scarica
mAh			
1	C/10	0,818	0,361
2		0,475	0,351
3		0,457	0,343
4		0,469	0,321
5		0,355	0,305

\*area=0,385cm<sup>2</sup>

Per l'abbinamento con questo elettrodo abbiamo selezionato il catodo SI\_a9 di area 0,64 cm<sup>2</sup> che è stato preciclato vs. Li con 2 cicli a C/10, i due cicli sono riportati in Figura 41 e i corrispondenti valori di capacità in Tabella 19.

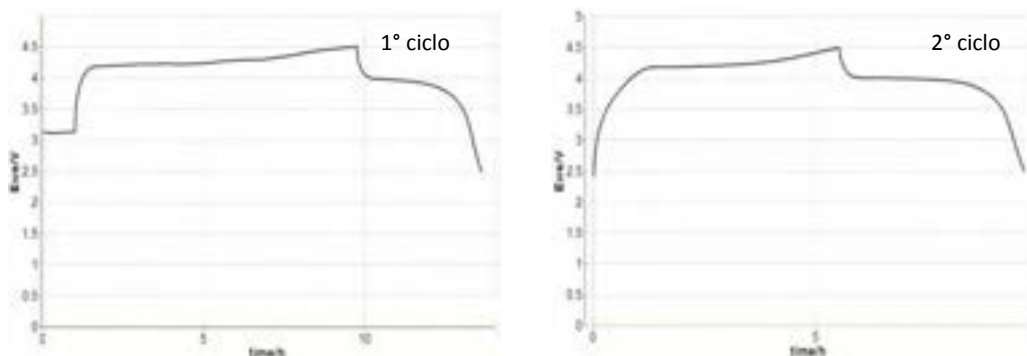


Figura 41. Profili di potenziale dei primi 2 cicli dell'elettrodo SI\_a9 vs. Li a 50°C in EC: DMC  $\text{LiPF}_6$  1M a C/10.

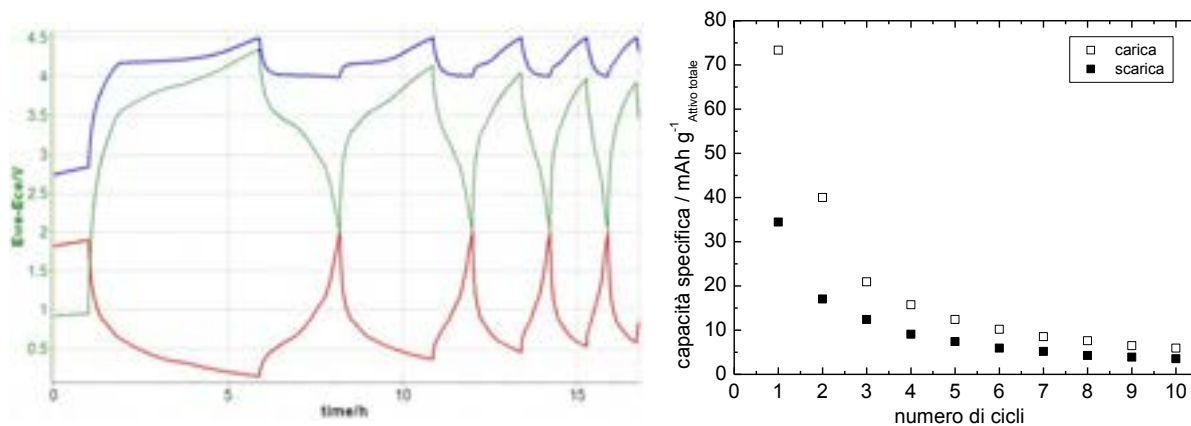
**Tabella 19. Capacità dell'elettrodo SI\_a9 durante il preciclaggio vs. Li a 50°C a C/10**

Ciclo	C-rate	Capacità	
		carica	scarica
mAh			
1	C/10	0,708	0,313
2		0,446	0,337

\*area=0,64 cm<sup>2</sup>

Come si può osservare alla fine del preciclaggio gli elettrodi GSNSB\_1 e SI\_a9 (di diversa area) erano in grado di erogare a C/10 e a 50°C una capacità di 0,31 mAh e 0,34 mAh, rispettivamente. E' stata pertanto assemblata la batteria GSNSB\_1//SI\_a9 in cella con riferimento di litio. Sono stati fissati come valori di cut-off di potenziale di carica e scarica del catodo, 4,5 V e 2,5 V e dell'anodo, 0,010 V e 2,0 V vs. Li.

La Figura 42 mostra profili di potenziale e i valori di capacità della batteria (riferiti al peso del materiale attivo totale) durante i primi cicli di carica-scarica a C/10 con correnti valutate sulla capacità teorica del catodo.



**Figura 42. Profili di potenziale del catodo (blu), dell'anodo (rosso) e della batteria GSNSB\_1//SI\_a9 (verde) in EC:DMC LiPF<sub>6</sub> 1 M e i valori di capacità specifica della batteria riferiti al peso materiale attivo totale durante i cicli di carica-scarica a C/10 (corrente valutata sulla capacità teorica del catodo).**

Come si può vedere dalla Figura 42 la batteria, che mostra un'elevata capacità irreversibile nei primi due cicli, presenta una forte perdita di capacità con il ciclaggio: durante la carica, il catodo si carica completamente ma l'anodo non riesce ad scendere sotto 0,1 V vs. Li, mentre durante la scarica, il catodo non riesce a scaricarsi (non scende sotto 4,0 V vs. Li) in quanto l'anodo raggiunge il potenziale di cut-off di 2,0 V e questo è dovuto allo sbilanciamento della capacità ciclabile dai due elettrodi. E' stato infatti verificato che il calo di capacità della batteria non è dovuto ad una degradazione dei due elettrodi in quanto scaricandoli singolarmente la batteria recupera la sua capacità iniziale.

Un'altra batteria con catodo SI\_a14 è stata assemblata utilizzando un anodo a base di silicio (SIL\_1). Sulla base dei risultati elettrochimici trasmessi da UNICAM relativamente ad un elettrodo a base di silicio con carico di materiale attivo compresi tra 0,80 mg cm<sup>-2</sup> e 1,2 mg cm<sup>-2</sup> ciclato in cella vs. Li a varie C-rate (C/10, C/5, 2 cicli iniziali a C/10 seguiti da 6 cicli a C/5), gli anodi a base di SIL sono stati preciclati per 3 cicli a C/10 e 6 cicli a C/5, mentre il catodo è stato preciclato per 2 cicli a C/10 prima dell'assemblaggio in batteria.

La Figura 43 mostra i profili di potenziale dei primi 2 cicli a C/10 e degli ultimi 3 a C/5 relativi al preciclaggio dell'elettrodo SIL\_1 vs. Li a 50°C in EC:DMC LiPF<sub>6</sub> 1M e la Tabella 20 riporta i corrispondenti valori di capacità.

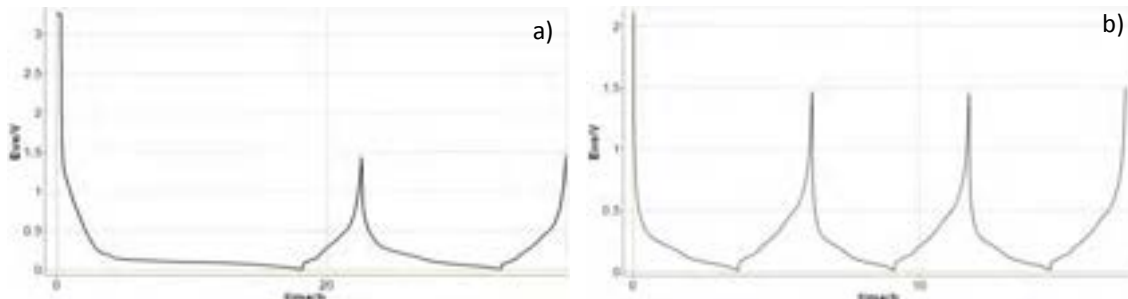


Figura 43. Profili di potenziale (a) primi 2 cicli a C/10 e (b) ultimi 3 cicli a C/5 dell'elettrodo SIL\_1 vs. Li a 50°C in EC: DMC LiPF<sub>6</sub> 1M.

Tabella 20. Capacità dell'elettrodo SIL\_1 durante il preciclaggio vs. Li a 50°C a C/10

Cicli	C-rate	Capacità	
		carica	scarica
		mAh	
1	C/10	0,965	0,238
2		0,556	0,261
3		0,396	0,278
4	C/5	0,310	0,282
5		0,306	0,284
6		0,300	0,285
7		0,303	0,283
8		0,306	0,286
9		0,301	0,286

\*area=0,385 cm<sup>2</sup>

Per l'abbinamento con questo elettrodo abbiamo selezionato il catodo SI\_a14 (area 0,64 cm<sup>2</sup>) che è stato preciclato vs. Li con 4 cicli a C/10 e i corrispondenti valori di capacità sono mostrati in Tabella 21.

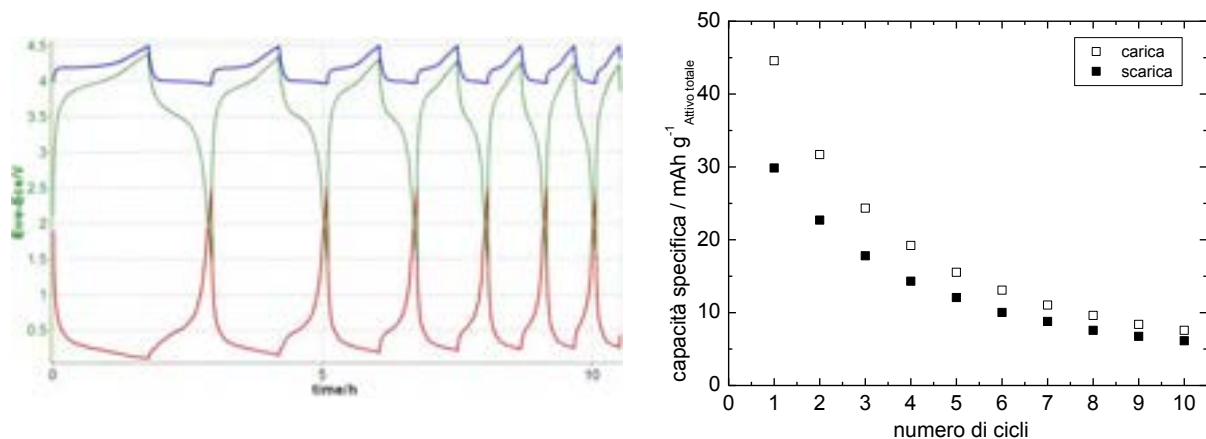
Tabella 21. Capacità dell'elettrodo SI\_a14 durante il preciclaggio vs. Li a 50°C a C/10

Cicli	C-rate	Capacità	
		carica	scarica
		mAh	
1	C/10	0,617	0,270
2		0,389	0,359
3		0,373	0,349
4		0,365	0,342

\*area=0,64 cm<sup>2</sup>

E' stata pertanto assemblata la batteria SIL\_1//SI\_a14 con riferimento di litio, nonostante il catodo fornisca una capacità dopo il preciclaggio superiore a quella dell'anodo. Sono stati fissati come valori di cut-off di potenziale di carica e scarica quelli del catodo, 4,5 V e 2,5 V e quelli dell'anodo, 0,010 V e 2,0 V vs. Li.

La Figura 44 mostra profili di potenziale e i valori di capacità della batteria (riferiti al peso del materiale attivo totale) durante i primi cicli di carica-scarica a C/5 con correnti valutate sulla capacità teorica del catodo.



**Figura 44. Profili di potenziale del catodo (blu), dell'anodo (rosso) e della batteria SIL\_1//SI\_a14 (verde) in EC:DMC LiPF<sub>6</sub> 1 M e i valori di capacità specifica della batteria riferiti al peso del materiale attivo totale durante i cicli di carica-scarica a C/5 (corrente valutate sulla capacità teorica del catodo).**

La Figura 44 evidenzia che la batteria SIL\_1//SI\_a14 presenta una capacità irreversibile ai primi due cicli inferiore a quella della batteria GSNSB\_1//SI\_a9; nonostante ciò, la sua perdita di capacità con il ciclaggio è ancora significativa e anche in questo caso dovuta ad uno sbilanciamento della capacità ciclabile dai due elettrodi.

UNIBO ha quindi assemblato una batteria utilizzando come anodo di riferimento una grafite SLA-1025 (Superior Graphite) già studiata in laboratorio nell'ambito di un altro progetto. In particolare è stata assemblata una batteria utilizzando elettrodi pristini di grafite (K14) e di LiMnPO<sub>4</sub> (SI\_a20) della stessa area (0,64 cm<sup>2</sup>) e con la stessa capacità pratica a C/10. La batteria è stata ciclata in EC-DMC- LiPF<sub>6</sub> 1 M a 50°C a C/5 e 1C e sono stati fissati come valori di cut-off di potenziale di carica e scarica per il catodo 4,5 V e 2,5 V e per l'anodo 0,010 V e 1,5 V vs. Li, poi portati a 0,010 e 2,0 V vs. Li, ed i risultati sono mostrati in Figura 45. Come si può vedere dalla Figura, la stabilità al ciclaggio è significativamente migliore rispetto a quella delle due precedenti batterie e questo è dovuto sia ad una minore capacità irreversibile al 1° ciclo che a un migliore bilanciamento della capacità ciclabile dai due elettrodi della stessa area, particolarmente alla più alta C-rate. Ovviamente anche per questa batteria il bilanciamento del carico dei due elettrodi dovrebbe essere ottimizzato per un miglioramento della sua stabilità; d'altra parte l'ottimizzazione del bilanciamento del carico è uno dei compiti più gravosi per lo sviluppo di una batteria.

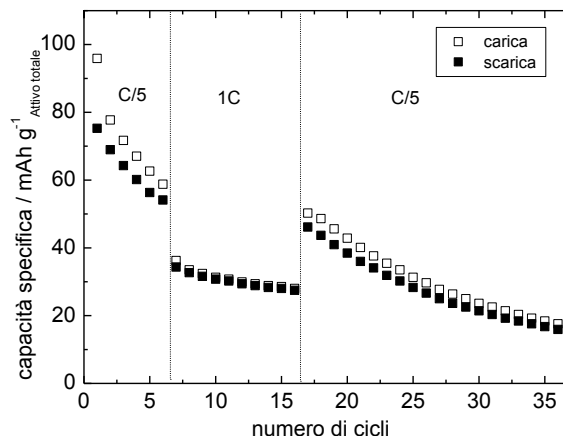
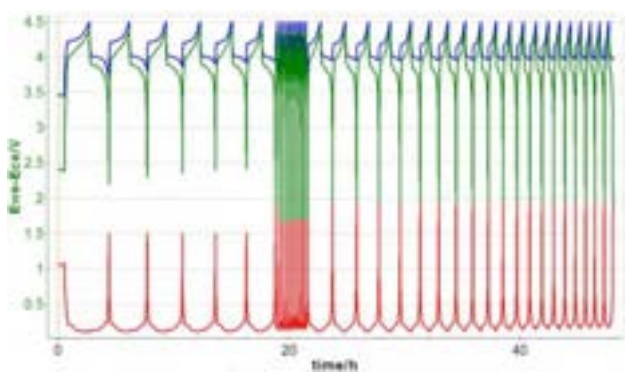


Figura 45. Profili di potenziale del catodo (blu), dell’anodo (rosso) e della batteria K14//SI-a20 (verde) in EC:DMC LiPF<sub>6</sub> 1 M e i valori di capacità specifica della batteria riferiti al peso del materiale attivo totale durante i cicli di carica-scarica a C/5 e 1C.

### 3 Conclusioni

La strategia di introdurre V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o un suo precursore, rispettivamente nelle sintesi sol-gel o allo stato solido, ha prodotto materiali catodici con prestazioni generalmente superiori a quelle del materiale di riferimento LiMnPO<sub>4</sub>/C.

Le buone proprietà elettrochimiche in celle vs. Li degli elettrodi preparati con il materiale da sintesi sol-gel S-I, LiMnPO<sub>4</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,5%p/p / C<sub>14</sub>p/p, per quanto riguarda stabilità a ripetuti cicli di carica/scarica e risposta ad alte C-rate, sono correlabili alla piccola dimensione dei cristalliti di LiMnPO<sub>4</sub> nella direzione del trasporto del litio e alla maggior componente grafitica del carbone di ricoprimento, presumibilmente dovute alla presenza del V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introdotto in fase di sintesi prima della pirolisi. Resta da chiarire per tale materiale la ragione della bassa capacità specifica a basse C-rate; tentativamente, questo potrebbe essere attribuito ad una non ottimale omogeneità nella dimensione del particolato ottenuto dalla macinazione del gel secco di LiMnPO<sub>4</sub> prima della miscelazione con V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e della pirolisi. Pertanto si raccomanda per un ulteriore possibile sviluppo della ricerca di ottimizzare tale fase di macinazione aumentando significativamente i tempi e variando le modalità. Si suggerisce inoltre l’ottimizzazione della sintesi allo stato solido S-IV e di abbandonare la sintesi di LiMn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>PO<sub>4</sub> che ha portato a risultati deludenti.

Per quanto riguarda lo studio delle batterie litio-ione con catodo basato sul materiale ottenuto da sintesi S-I, selezionato per le sue migliori proprietà elettrochimiche, l’abbinamento con gli anodi preparati da UNICAM non ha dato risultati soddisfacenti in termini di stabilità al ciclaggio e questo non per una degradazione degli elettrodi ma per uno sbilanciamento della capacità ciclabile dai due elettrodi, risultato peraltro non sorprendente in quanto il bilanciamento delle masse elettrodiche è uno dei problemi più delicati nello sviluppo di batterie litio-ione con nuovi materiali anodici e catodici. D’altra parte, anche la batteria assemblata con catodo a base di LiMnPO<sub>4</sub> da sintesi S-I e anodo di grafite (elettrodo quest’ultimo ben conosciuto) nonostante abbia mostrato una maggior stabilità al ciclaggio richiede un’ulteriore ottimizzazione del bilanciamento delle masse elettrodiche.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco, F. Veronesi, M. Mastragostino, "Synthesis and characterization of carbon-coated  $\text{LiMnPO}_4$  and  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x= 0.2, 0.3$ ) materials for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources* 218 (2012) 250-253
- [2] L. -L. Zhang, G. Liang, A. Ignatov, M. C. Croft, X.-Q. Xiong, I.-M. Hung, Y.-H. Huang, X.-L. Hu, W.-X. Zhang, Y.-L. Peng, Effect of vanadium incorporation on electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$  for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 13520-13527
- [3] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon* 43 (2005) 1731-1742

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

CC: corrente costante

CV: potenziale costante

DMC: dimetilcarbonato

EC: etilcarbonato

HRTEM: *high resolution transmission electron microscopy*

NMP: N-metilpirrolidone

PVDF: polivinilenfluoruro

SEM: *scanning electron microscopy*

TGA: *thermogravimetric analysis*

$V_a$ = potenziale di picco anodico

$V_c$ = potenziale di picco catodico

VC= voltammetria ciclica

X-EDS: *X- Energy dispersion spectroscopy*

XRD: *X-Ray diffraction*

## 6 Allegato – Curriculum Alma Mater Studiorum Università di Bologna (UNIBO)

### Personale

Il gruppo di ricerca di Alma Mater Studiorum Università di Bologna (UNIBO) è costituito da:

3 strutturati

M. Mastragostino (Professore Ordinario fino al 31 ottobre 2011, poi Professore dell'Alma Mater)

C. Arbizzani (Ricercatrice confermata)

F. Soavi (Ricercatrice confermata)

1 Assegnista post dottorato

1 Assegnista di ricerca

1 Assegnista di ricerca/studente di dottorato

1 Laureando

### Esperienza del gruppo di ricerca

Elettrochimica dei materiali per sistemi di accumulo e/o conversione di energia come batterie litio-ione e litio-aria, supercapacitori e celle a combustibile polimeriche. Il gruppo ha preso parte a numerosi progetti nazionali ed europei per lo sviluppo di dispositivi elettrochimici innovativi, anche con partner industriali a partire dal 1984.

### Strumentazione di laboratorio

Galvanostati/potenziostrati a canale singolo e multicanale, Dry box (atmosfera di Argon, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub><1 ppm), Stazione per test di PEMFC e DMFC, TGA, Analizzatori di risposta in frequenza (100 kHz -1 mHz), Mini coater a rullo, Mini doctor blade e spin coater, Microbilancia al quarzo, pHmetro, conduttimetro, Coulometro Karl Fisher, Titolatore automatico, Analizzatore laser delle dimensioni delle particelle, Mulino planetario, Forni, Forno tubulare, Forno a microonde scientifico, Metallizzatore, Pressa con controllo di temperatura, Apparato per misure spettroelettrochimiche (UV/Vis/NIR), Apparato per misure di conducibilità a 4 punte, Apparato per porosimetria (micro e mesopori) e misure di adsorbimento di acqua sulla base di isoterme di adsorbimento di gas, Setacciatore analitico di polveri, Elettrodi a disco rotante

### Progetti di Ricerca dal 2005 ad oggi

2005-2008 FISR2001 (Sviluppo di membrane protoniche composite e di configurazioni elettrodiche innovative per celle a combustibile con elettrolita polimerico)

2006-2008 PRIN2005 (Materiali nanostrutturati per batterie al litio di interesse per l'elettronica mobile, i dispositivi biomedicali ed il controllo dell'ambiente)

2006-2008 Contratto UE(Ionic liquide-based hybrid power supercapacitor) ILHYPOS

2008-2009 PRIN 2007 (Litio ferro fosfato come materiale catodico per batterie al litio per HEV e per l'accumulo di energia da fonti rinnovabili intermittenti)

2009-2010 Progetto CARIPO (Sistemi catalitici innovativi esenti da platino per celle a combustibile con membrane a scambio protonico (PEMFCs) per un trasporto sostenibile)

2009-2010 Progetto ENI (Batterie innovative al litio per accumulo da sorgenti di energia rinnovabili e per un trasporto su strada sostenibile)

2009-2012 Accordo di Collaborazione MSE-ENEA

2011-2013 Contratto UE (Advanced Fluorinated Materials for High Safety, Energy and Calendar Life Lithium Ion Batteries) AMELIE - VII Programma Quadro FP7-2010-GC-ELECTROCHEMICAL STORAGE (contract no. 265910)

2011-2013 Contratto UE (Lithium-Air Batteries with split Oxygen Harvesting and Redox processes) LABOHR - VII Programma Quadro FP7-2010-GC-ELECTROCHEMICAL STORAGE (contract no. 265971)

### **Pubblicazioni dal 2005 ad oggi**

- 1) A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2233-2237.
- 2) A. Missiroli, F. Soavi, M. Mastragostino, Increased performance of electrodeposited PtRu/C-Nafion catalysts for DMFC, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A110-A114.
- 3) M. Mastragostino, F. Soavi, I veicoli elettrici per un trasporto ad alto rendimento energetico e a basso impatto ambientale, *Atti della Conferenza Nazionale sulla Politica Energetica in Italia*, Università di Bologna, Bologna (2005).
- 4) A. Balducci, P. Simon, M. Mastragostino, F. Soavi, G. B. Appetecchi, S. Passerini, Hybrid supercapacitors with ionic liquids as solvent-free electrolytes, *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology*, Toulouse (2005) 519-521.
- 5) C. Arbizzani, M. Lazzari, M. Mastragostino, Lithiation/delithiation performance of  $Cu_6Sn_5$  with carbon paper as current collector, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A289-A294
- 6) C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, M. Mastragostino, Carbon paper as three-dimensional conducting substrate for tin anodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 141 (2005) 149-155
- 7) C. Arbizzani, M. Lazzari, M. Mastragostino, Recent trends in research activity on lithium-ion batteries in Italy, *J. Power Sources*, 146 (2005) 3-9
- 8) S. Beninati, M. Fantuzzi, M. Mastragostino, F. Soavi, MW-assisted synthesis of SVO for ICD primary batteries, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 483-487.
- 9) A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino, The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors, *Applied Physics A*, 82 (2006) 627-632.
- 10) C. Arbizzani, A. Balducci, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, Hybrid supercapacitors with ionic liquid electrolytes, *ECS Transactions*, 1 (2006) 55-59.
- 11) C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino, Electrodeposited PtRu on cryogel carbon-Nafion supports for DMFC anodes, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 826-830.
- 12) C. Arbizzani, F. Soavi, M. Mastragostino, A novel galvanostatic polymerization for high specific capacitance poly(3-methylthiophene) in ionic liquid, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 735-737.
- 13) C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, M. Mastragostino, On the lithiation-delithiation of tin and tin-based intermetallic compounds on carbon paper current collector-substrate, *J. Power Sources*, 158 (2006) 635-640
- 14) C. Arbizzani, S. Fantinelli, M. Mastragostino, Batterie al litio per dispositivi biomedicali, *La Chimica e L'Industria*, 88 (3) (2006) 110-114
- 15) M. Lazzari, M. Mastragostino, F. Soavi, Capacitance response of carbons in solvent-free ionic liquid electrolytes, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 1567-1572.
- 16) C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino, Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 578-586.
- 17) M. Mastragostino, F. Soavi, Strategies for high-performance supercapacitors for HEV, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 89-93.
- 18) C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Electrode materials for ionic liquid-based supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 648-652.
- 19) C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Nevi, L. Rambelli, Polypyrrole: a drug-eluting membrane for coronary stents, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3274-3279
- 20) C. Arbizzani, S. Beninati, L. Damen, M. Mastragostino, Power and temperature controlled microwave synthesis of SVO, *Solid State Ionics* 178 (2007) 393-398
- 21) A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, *J. Power Sources* 165 (2007) 922-927
- 22) M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes, *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 490-496.

- 23) M. Biso, M. Mastragostino, M. Montanino, S. Passerini, F. Soavi, Electropolymerization of poly(3-methylthiophene) in pyrrolidinium-based ionic liquids for hybrid supercapacitors, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7967-7971.
- 24) C. Arbizzani, M. Biso, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Safe, high-energy supercapacitors based on solvent-free ionic liquid electrolytes, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1575-1579.
- 25) C. Arbizzani, S. Beninati, F. Soavi, A. Varzi, M. Mastragostino, Supported PtRu on mesoporous carbons for direct methanol fuel cells, *Journal Power Sources* 185 (2008) 615-620.
- 26) C. Arbizzani, M. Biso, E. Manferrari, M. Mastragostino, Methanol oxidation by pEDOT-pSS/PtRu in DMFC, *J. Power Sources*, 178 (2008) 584-590
- 27) C. Arbizzani, M. Biso, E. Manferrari, M. Mastragostino, Passive DMFCs with PtRu catalyst on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene-4-sulphonate support, *J. Power Sources*, 180 (2008) 41-45
- 28) C. Arbizzani, S. Beninati, A. Varzi, M. Mastragostino, PtRu supported on mesoporous carbons for DMFC application, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells, FDFC 2008 Proceedings* (ISBN 978-2-7466-0413-1), pp. 1-6
- 29) S. Beninati, L. Damen, M. Mastragostino, MW-assisted synthesis of LiFePO<sub>4</sub> for high power application, *J. Power Sources* 180 (2008) 875-879
- 30) S. Beninati, D. Semeraro, M. Mastragostino, Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons, *Absorption Science & Technology* 26 (2008) 721-734
- 31) M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Dynamic Pulse Power and Energy of Ionic-Liquid-Based Supercapacitor for HEV Application, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) A661-A666.
- 32) M. Mastragostino, F. Soavi, *Electrochemical Capacitors: Ionic Liquid Electrolytes*, in J. Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand, and B. Scrosati editors, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol. 1, Amsterdam:Elsevier, 2009, 649-657.
- 33) S. Beninati, L. Damen and M. Mastragostino, Fast sol-gel synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C for high power lithium-ion batteries for hybrid electric vehicle application, *J. Power Sources*, 194 (2009) 1094-1098
- 34) C. Arbizzani, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, M. Conte, ILHYPOS Ionic Liquid-based Supercapacitors, *ECS Transactions*, 25 (2010) 25-30.
- 35) M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Mesoporous Carbon Design for Ionic Liquid-based, Double-layer supercapacitors, *Fuel Cells* 10 (2010) 840-847.
- 36) C. Arbizzani, S. Beninati, M. Mastragostino, A three-dimensional carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> electrode for high-power applications, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010) 7-11
- 37) C. Arbizzani, A. Donnadio, M. Pica, M. Sganappa, A. Varzi, M. Casciola, M. Mastragostino, Methanol permeability and performance of Nafion-zirconium phosphate composite membranes in active and passive direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*, 195 (2010) 7751-7756
- 38) G. Ferrara, C. Arbizzani, L. Damen, R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, M. Mastragostino, Nanostructured anode material for Li-ion batteries, *Adv. Sci. & Tech.* 72 (2010) 320-324
- 39) L. Damen, J. Hassoun, M. Mastragostino and B. Scrosati, Solid-state, rechargeable Li/LiFePO<sub>4</sub> polymer battery for electric vehicle application, *J. Power Sources* 195(2010)6902-6904
- 40) M. Lazzari, M. Mastragostino, A.G. Pandolfo, V. Ruiz, F. Soavi, Role of carbon porosity and ion size in the development of ionic liquid based supercapacitors, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) A22-A25.
- 41) C. Arbizzani, S. Righi, F. Soavi, M. Mastragostino, Graphene and carbon nanotube structures supported on mesoporous xerogel carbon as catalysts for oxygen reduction reaction in proton-exchange-membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 5038-5046.
- 42) F. De Giorgio, F. Soavi, M. Mastragostino, Effect of lithium ions on oxygen reduction in ionic liquid-based electrolytes, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 1090-1093.
- 43) G. Ferrara, L. Damen, C. Arbizzani, R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, M. Mastragostino, SnCo nanowire array as negative electrode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 1469 – 1473
- 44) C. Arbizzani, G. Gabrielli, M. Mastragostino, Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 4801 – 4805

- 45) L. Damen, M. Lazzari, M. Mastragostino, Safe lithium-ion battery with ionic liquid-based electrolyte for hybrid electric vehicles, *J. Power Sources* 196 (2011) 8692 – 8695
- 46) S. Monaco, A. M. Arangio, F. Soavi, M. Mastragostino, E. Paillard, S. Passerini, An electrochemical study of oxygen reduction in pyrrolidinium-based ionic liquids for lithium/oxygen batteries, *Electrochim. Acta*, 83 (2012) 94– 104.
- 47) G. Ferrara, C. Arbizzani, L. Damen, M. Guidotti, M. Lazzari, F. G. Vergottini, R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, M. Mastragostino, High-performing Sn-Co nanowire electrodes as anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 211 (2012) 103-107
- 48) L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco, F. Veronesi, M. Mastragostino, Synthesis and characterization of carbon-coated  $\text{LiMnPO}_4$  and  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.2, 0.3$ ) materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 218 (2012) 250-253
- 49) M. Lazzari, C. Arbizzani, F. Soavi, M. Mastragostino, EDLCs Based on Solvent-free Ionic Liquids in Supercapacitors - Materials, Systems and Applications, F. Beguin and E. Frackowiak Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 289-306, 2013 (ISBN 978-3-527-32883-3)
- 50) C. Arbizzani, L. Damen, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Lithium-ion batteries and supercapacitors with ionic liquid based electrolytes for hybrid electric vehicle application in *Lithium Batteries: Advanced Technology and Applications*, B. Scrosati, K.M. Abraham, W. van Schalkwijk (Eds), John A. Wiley & Sons, p. 265-276, 2013 (ISBN 978-1-1181-8365-6)
- 51) F. Soavi, S. Monaco, M. Mastragostino, Catalyst-free porous carbon cathode and ionic liquid for high efficiency, rechargeable  $\text{Li}/\text{O}_2$  battery, *J. of Power Sources* 224 (2013) 115-119
- 52) C. Arbizzani, F. De Giorgio, L. Porcarelli, M. Mastragostino, V. Khomenko, V. Barsukov, D. Bresser, S. Passerini, Use of non-conventional electrolyte salt and additives in high-voltage graphite /  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  batteries, *J. Power Sources* 238 (2013) 17-20
- 53) S. Monaco, F. Soavi, M. Mastragostino, Role of Oxygen Mass Transport in Rechargeable  $\text{Li}/\text{O}_2$  Batteries Operating with Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1379–1382
- 54) C. Arbizzani, F. Colò, F. De Giorgio, M. Guidotti, M. Mastragostino, F. Alloin, M. Bolloli, Y. Molméret, J.-Y. Sanchez, A non-conventional fluorinated separator in high-voltage graphite/ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  cells, *J. of Power Sources* 246 (2014) 299-304