



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica di materiali catodici innovativi a base di manganese

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, S. Monaco



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA DI MATERIALI CATODICI INNOVATIVI A BASE DI MANGANESE

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, S. Monaco (Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”)

Giugno 2014

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

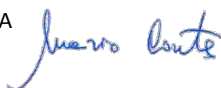
Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studio di nuovi materiali elettrodi a più alte prestazioni e/o più basso costo

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 di elevata energia*”

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Bologna: Catia Arbizzani

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI:.....	6
TASK A1. SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI CATODICI	6
2.1 SINTESI SOL-GEL	6
2.2 SINTESI ALLO STATO SOLIDO.....	10
2.3 $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ COMMERCIALE (NEI CORPORATION, USA)	14
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEGLI ELETTRODI PREPARATI CON I MATERIALI SINTETIZZATI E CON IL $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	16
2.4.1 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di LiMnPO_4 , V_2O_5 3% / $\text{C}_{14,3\%}$	16
2.4.2 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ / $\text{C}_{11\%}$	18
2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di $0,9 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ / C	20
2.4.4 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	24
2.5 MATERIALE CATODICO INVIATO AD ENEA.....	26
2.5.1 Sintesi allo stato solido SSIA di $0,9 \text{LiMnPO}_4$ $0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ / $\text{C}_{5,5\%}$	26
2.5.2 Prodotto commerciale: $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	27
3 CONCLUSIONI.....	28
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	29
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	29
ALLEGATO – CURRICULUM ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA	30

Sommario

L'obiettivo della ricerca è lo sviluppo di materiali catodici per la realizzazione di batterie litio-ione ad elevata energia specifica. In particolare, per il Task a1 (Sintesi e caratterizzazione dei materiali catodici) sono stati considerati materiali a base di LiMnPO_4 e $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Per quanto riguarda i materiali a base di LiMnPO_4 abbiamo ottimizzato i materiali prodotti lo scorso anno partendo sia da sintesi sol-gel che da sintesi allo stato solido, ottenendo $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ /C, $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ /C e $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /C. Il $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ è un prodotto commerciale che deintercala/intercala ioni litio a potenziali di 4,7-4,8 V vs. Li^+/Li , valori più elevati rispetto a quelli dei fosfati a base di manganese, e con capacità teorica di 146,7 mAh/g. Tali materiali sono stati caratterizzati, dal punto di vista strutturale e morfologico, e con essi sono stati preparati elettrodi, con diverse formulazioni, sui quali è stata condotta la caratterizzazione elettrochimica in elettrolita convenzionale etilene carbonato (EC)- dimetilcarbonato (DMC) in semicelle vs. litio. In particolare la caratterizzazione delle polveri ha incluso analisi XRD, TGA, SEM-EDS e Raman, mentre la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi ha incluso cicli di carica (CC-CV oppure CC) –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 e voltammetrie cicliche. Sulla base dei risultati ottenuti, fra i diversi materiali sintetizzati sono stati selezionati il $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ /C da sintesi sol-gel e il $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (da sintesi a stato solido SSI) per la preparazione di elettrodi da abbinare agli anodi ricevuti dall'Università di Camerino, oltre al $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ commerciale.

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. Nel precedente anno l'Università di Bologna aveva condotto uno studio sul 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. In particolare erano state individuate una sintesi sol-gel di tale materiale, ricoperto di carbone, partendo da precursori solubili e introducendo una piccola percentuale in peso di V_2O_3 per migliorarne le prestazioni elettrochimiche, e una sintesi allo stato solido di LiMnPO_4 in presenza di meta vanadato di ammonio. I valori di capacità ottenuti rimanevano però ancora inferiori al valore teorico, principalmente per la bassa conduttività del LiMnPO_4 . Poiché si è pensato che ci potesse essere ancora un ampio margine di miglioramento delle prestazioni di questo materiale, si sono ottimizzate le sintesi che lo scorso anno avevano prodotto i materiali con le migliori prestazioni, ed attenzione è stata anche rivolta alla formulazione degli elettrodi in modo da avere una percentuale di materiale attivo più elevata. E' stato anche caratterizzato un materiale commerciale $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (NEI Corporation) che deintercala/intercala ioni litio a 4,7-4,8 V vs. Li^+/Li con capacità teorica di 146,7 mAh g^{-1} .

Oltre alle suddette sintesi, sono state condotte la caratterizzazione strutturale e morfologica mediante spettroscopia di diffrazione di raggi X (XRD), l'analisi termogravimetrica (TGA), la microscopia a scansione elettronica (SEM) abbinata a spettroscopia in emissione di energia (EDS) dei materiali sintetizzati, la preparazione di elettrodi con i materiali prodotti e la loro caratterizzazione elettrochimica in semicelle contro litio in elettroliti convenzionali a base di carbonati organici e LiPF_6 . La caratterizzazione elettrochimica è stata condotta mediante voltammetrie cicliche, cicli di carica (CC-CV oppure CC) –scarica (CC) a diverse C-rate, fino a 2C, anche a basse temperature per la valutazione della capacità di scarica e della stabilità delle celle a ripetuti cicli.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati:

Task a1. Sintesi e caratterizzazione dei materiali catodici

Sono stati presi in esame quattro tipologie di catodi: una a base di $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ e una a base di $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, cercando di ottimizzare le condizioni di sintesi e di preparazione degli elettrodi rispetto a quelle dello scorso anno, una a base di $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$, ottenuto per sintesi sol-gel, e una a base di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ commerciale (NEI Corporation), cercando di ottimizzare la composizione degli elettrodi. Per le prime due tipologie di catodi sono state condotte diverse sintesi, sia sol-gel (sintesi IA) che allo stato solido (sintesi SSI e SSII) anche allo scopo di individuare una metodologia semplice e facilmente scalabile per una produzione massiva.

Per quanto riguarda la caratterizzazione dei materiali sintetizzati le analisi XRD sono state eseguite con un diffrattometro *Philips X'Celerator* (sorgente Cu K_α con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ e filtro di Ni, con acquisizione continua nel range di 10° - 80° di 2θ), 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* in Ar (40%, gas di bilanciamento)- O_2 (60%, gas di misura). Sono stati poi preparate le *slurry* contenenti i materiali attivi, il carbone conduttore (Timcal, Super C 65) e il PVdF (Kynar HSV 900) con diverse modalità di omogeneizzazione utilizzando un mulino planetario *Fritsch Pulverisette 6* o un omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax* in una provetta di polipropilene da 15 mL contenente 9 biglie di vetro a 3000 giri/min. Le stese (ca. $9 \times 15 \text{ cm}$) 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°C per una notte. Da tali stese venivano punzonati gli elettrodi (area $0,64 \text{ cm}^2$), che erano poi pressati mediante pressa idraulica *ICL-E-Z press 12 ton* a 3000 psi per 3 minuti e seccati in forno *Buchi* a 100 - 120°C per 2 h sotto vuoto dinamico. Quindi gli elettrodi erano pesati e conservati in dry box fino all'uso.

E' stata condotta quindi la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi in celle a T BOLA in Teflon, in configurazione a 3 e a 2 elettrodi, con elettrodo di riferimento di litio e contro elettrodo di litio in eccesso e in presenza di etilcarbonato (EC): dimetil carbonato (DMC)- LiPF_6 1M utilizzando come separatore sia Whatman GF/D che Celgard 2400. La caratterizzazione è stata condotta mediante voltammetrie cicliche, cicli galvanostatici di carica/scarica a diverse C-rate a temperature di 30°C , 50°C e per alcuni elettrodi a base di fosfato di manganese anche 10°C . Gli elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sono stati caratterizzati solo a 30°C .

2.1 Sintesi sol-gel

Sintesi sol-gel IA di $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ 3%p/p /C 14,3%p/p (V_2O_3 aggiunto prima della pirolisi). Tale sintesi, già proposta lo scorso anno (S-I, Report RdS/2013/236), aveva prodotto il materiale con le migliori prestazioni elettrochimiche e queste saranno prese come riferimento per la valutazione delle prestazioni dei materiali ottenuti con le nuove sintesi. L'ottimizzazione di questa sintesi consiste nell'aver diminuito la quantità di V_2O_3 al 3% p/p rispetto alla quantità aggiunta lo scorso anno (6,25% p/p), portando così ad un aumento del materiale attivo, 70,3% (invece di 68%). I precursori della sintesi IA erano commerciali e le masse utilizzate (riportate in Tabella 1) tenevano conto della purezza dei reagenti. Mn(II) acetato e 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. Caratteristiche dei reagenti usati nella sintesi

Reagenti	PM (g/mol)	Purezza	mmoli	Massa (g)
Mn(II) acetato $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	245,09	$\geq 99,99\%$	64	15,687
H_3PO_4	98	86,08% in H_2O	64	7,286
$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	41,96	$\geq 99\%$	64	2,713
Acido citrico	210,14	$\geq 99,5\%$	128	27,033
V_2O_3	149,88	99,99%	2	0,301

Mn(II) acetato veniva solubilizzato in 200 mL di acqua milliQ (pH 6,4), quindi veniva aggiunto H_3PO_4 e si aveva l'immediata formazione di una sospensione bianca (pH 3,4). Dopo l'aggiunta di 64 mmol di acido citrico, la soluzione ritornava limpida (pH 2,1); a questa veniva aggiunto LiOH, che portava alla formazione di fiocchi che tendevano a solubilizzarsi quasi completamente (pH 3,2). Dopo l'aggiunta delle rimanenti 64 mmol di acido citrico il pH era 2,6. In seguito la soluzione veniva riscaldata fino a ebollizione per l'eliminazione dell'acqua ed il gel quasi secco veniva trasferito in un cristallizzatore per il seccaggio lento su piastra riscaldante (150-200°C). A seccaggio completato, il gel di colore giallo-marrone veniva macinato in mortaio fino a ottenere una polvere molto fine.

A 18,31 g di gel sono stati aggiunti 0,301 g di V_2O_3 commerciale (Aldrich, purezza 99,99%), ed il tutto è stato macinato mediante *ball-milling* per 1h a secco a 250 rpm in giara di agata (80 mL con 5 biglie di diametro 20 mm). La valutazione del 3% p/p di V_2O_3 è stata fatta assumendo che tutte le moli di Mn(II) acetato·4 H_2O (64 mmol) si trasformassero in LiMnPO_4 (10,038 g).

Dal gel secco, sono state prelevate tre porzioni diverse di polvere ed ognuna sottoposta a pirolisi. Con lo scopo di diminuire il contenuto di carbone di ricoprimento del LiMnPO_4 (14% p/p), sono stati modificati alcuni parametri rispetto alle condizioni di pirolisi dello scorso anno (700°C, 20°C/min, per 1 h in flusso di Ar, 180 cc/min).

Dalle due pirolisi condotte a 700°C, 10°C/min, in flusso di Ar/ H_2 (180 cc/min), una per 1 h 30 min ed l'altra per 2 h 30 min, non si è avuta diminuzione del contenuto di carbone che è risultato essere rispettivamente di 14,3% p/p e di 14,1% p/p; dalla pirolisi condotta a 700°C, 10°C/min, per 2 h in flusso di solo Ar, 180 cc/min. si è invece ottenuta una lieve diminuzione del contenuto di carbone (12,8% p/p).

Dall'analisi XRD ($0,05^\circ$ di 2θ s^{-1} , 100 s step) del campione sintetizzato sono stati individuati i riflessi caratteristici di LiMnPO_4 e di V_2O_3 , come mostrato in Figura 1 che riporta anche i riflessi delle schede di riferimento per i suddetti composti. Anche il dato EDS conferma la presenza di V_2O_3 .

In Figura 2 è mostrata l'analisi TGA in O_2 del $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ ottenuto dopo pirolisi a 700°C per 1 h 30 min, 10°C/min, in flusso di Ar/ H_2 (180 cc/min), condotta per determinare la percentuale di carbone di ricoprimento.

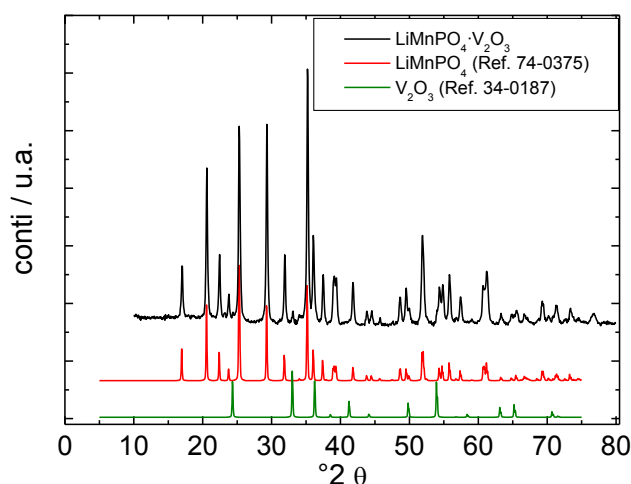


Figura 1. XRD della polvere $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ 3%/C_{14,25%} prodotta mediante la sintesi IA; in rosso e in verde gli spettri simulati di LiMnPO_4 (Ref. 74-0375) e V_2O_3 (Ref. 34-0187).

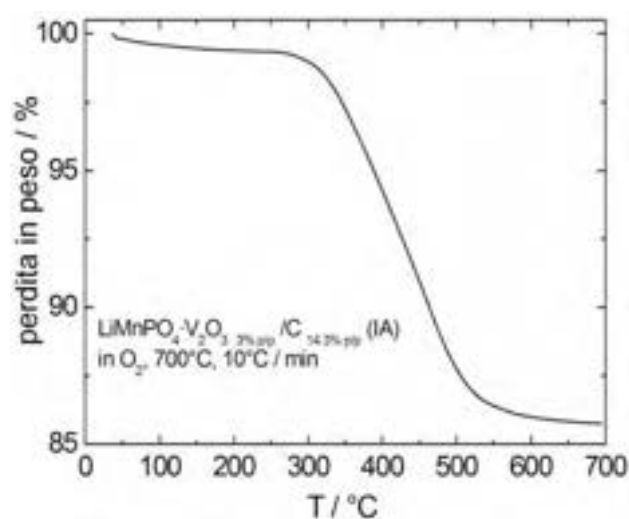
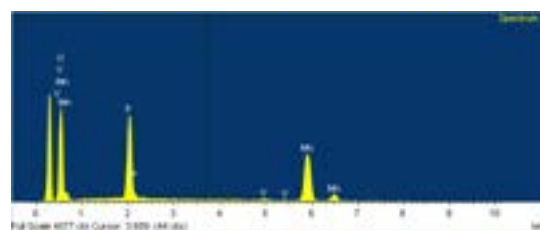
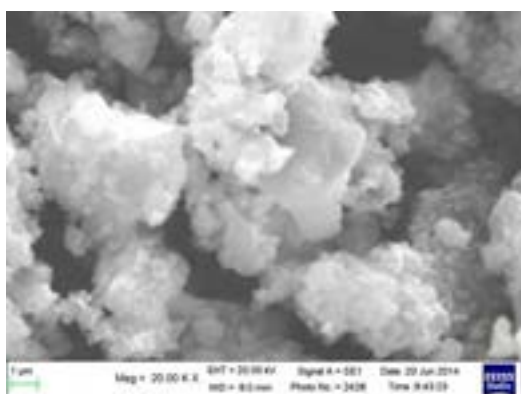


Figura 2. TGA in O₂ della polvere LiMnPO₄, V₂O₃ 3%/C₁₄,3% prodotta mediante la sintesi IA (a 700°C, 10°C/min, per 1 h 30 min in flusso di Ar/H₂, 180 cc/min)



Element	Weight%	Atomic%
O K	42.88	66.89
P K	20.29	16.35
V K	0.85	0.41
Mn K	35.99	16.35
Totals	100.00	

Figura 3. SEM e EDS della polvere di $\text{LiMnPO}_4, \text{V}_2\text{O}_3$ 33%/C_{14.3%}

Le *slurry* per la preparazione delle stese da cui venivano punzonati gli elettrodi venivano preparate secondo la seguente procedura: 1 g di miscela di polveri costituita da 85%*p/p* di prodotto della sintesi IA (LiMnPO_4 , V_2O_3 3%/C_{14,3%}), 10% carbone Super C65, veniva mescolata mediante omogeneizzatore a secco per 1 h. Successivamente alle polveri è stato aggiunto il PVdF (in quantità tale che fosse 5%*p/p* sul totale) disciolto in 1,2 mL di N-metilpirrolidone (NMP) ed il tutto è stato omogeneizzato per 1 h. La Tabella 2 riporta i codici e i carichi degli elettrodi ottenuti dalle stese della sintesi IA.

Tabella 2. Elettrodi punzonati dalle stese ottenute con il particolato della sintesi IA.
Composizione: 85% LiMnPO_4 , V_2O_3 3%, $\text{C}_{14,3\%}$, 10% Super C65, 5% PVdF (attivo LiMnPO_4 70,3%)

Codice Elettrodo	Composito	Attivo	Composito/ cm^2	Attivo/ cm^2
	mg	mg	mg/ cm^2	mg/ cm^2
IA_a1	5,78	4,06	9,03	6,34
IA_a3	5,66	3,98	8,84	6,22
IA_a4	6,25	4,39	9,77	6,86
IA_a5	7,79	5,48	12,17	8,56
IA_a6	6,27	4,41	9,80	6,89
IA_a7	6,77	4,76	10,58	7,44
IA_a8	5,46	3,86	8,53	6,00
IA_a9	6,67	4,69	10,42	7,33
IA_a10	4,93	3,47	7,70	5,42
IA_a11	6,28	4,41	9,81	6,89

Sintesi sol-gel di $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}_{11\% \text{p/p}}$. La sintesi sol-gel (MF8020-I) di $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ è stata condotta durante l'attività di ricerca descritta nel Report RdS/2012/235 [1] partendo da precursori commerciali, non completamente solubili in acqua, in rapporto stechiometrico (Tabella 3).

Tabella 3. Caratteristiche dei reagenti usati per la sintesi

Reagenti	PM (g/mol)	Purezza	mmoli	Massa (g)
H_3PO_4	98	86,08% in H_2O	25	2,436
Li_3PO_4	115,79	95%	11	1,292
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	179,90	99%	6,5	1,170
MnCO_3	114,95	>99,9%	26	2,942
Acido citrico	210,14	100%	32	6,720

Le *slurry* per la preparazione delle stese da cui venivano punzonati gli 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 MF8020-I ($\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}_{11\%}$), 10% carbone Super C 65 (la composizione elettrodica del 2012 conteneva invece il carbone Super P) e 5% PVdF, veniva mescolata mediante omogeneizzatore. Le polveri venivano aggiunte nella sequenza: $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}_{11\%}$, carbone conduttore, PVdF. Ogni aggiunta era seguita da 30 minuti di macinazione. Alle polveri macinate venivano aggiunti, infine, 1,7 mL di NMP come solvente e il tutto veniva ulteriormente mescolato per 1 h. Successivamente si procedeva con preparazione, seccaggio delle stese e con pressatura degli elettrodi secondo la procedura già indicata. La Tabella 4 riporta i codici e i carichi degli elettrodi ottenuti dalle stese con il materiale della sintesi MF8020-I ($\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}_{11\%}$).

Tabella 4. Elettrodi punzonati dalle stese ottenute con il particolato della sintesi MF8020-I.
Composizione: 85% $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}_{11\%}$, 10% Super C 65, 5% PVdF (attivo $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ 75,7%)

Codice Elettrodo	Composito	Attivo	Composito/cm ²	Attivo/cm ²
	mg	mg	mg/cm ²	mg/cm ²
SG_c1	3,36	2,54	5,25	3,97
SG_c3	2,21	1,67	3,45	2,61
SG_c4	3,72	2,82	5,81	4,41
SG_c5	4,88	3,69	7,63	5,77
SG_c6	1,87	1,42	2,92	2,22
SG_c7	4,78	3,62	7,47	5,66
SG_c8	2,78	2,10	4,34	3,28
SG_c9	2,71	2,05	4,23	3,20
SG_c10	2,13	1,61	3,33	2,52

2.2 Sintesi allo stato solido

Sintesi allo stato solido SSI di $0,9 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_{4,4\%}$. Si è pensato di sintetizzare tale composto in quanto il $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ è un materiale con una buona conducibilità elettronica che intercala ioni litio e per questo motivo è anche stato proposto come catodo [2]. Poiché era stato anche evidenziato che il Mn all'interno della struttura di $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ migliora le prestazioni elettrochimiche [3], sono stati realizzati catodi compositi costituiti da LiMnPO_4 e $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [4]. La sintesi di $0,9 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ è stata condotta partendo da precursori commerciali in rapporto stechiometrico; le masse utilizzate dei diversi reagenti sono riportate in Tabella 5.

Tabella 5. Caratteristiche dei reagenti per la sintesi di catodi compositi.

Reagenti	PM	Purezza	mmoli	Massa (g)
LiH_2PO_4	103,93	$\geq 99,99\%$	34	3,5463
MnCO_3	114,95	$\geq 99,9\%$	25,5	2,9327
NH_4VO_3	116,98	$> 99\%$	5,7	0,6668
glucosio	180,16	ACS		1,004

Supponendo una resa del 100%, si dovrebbero ottenere circa 5 g di prodotto e quindi è stato aggiunto 1 g di glucosio, corrispondente al 20% in peso. I precursori e il glucosio venivano macinati in giara di agata 80 mL con 5 biglie di diametro 20 mm mediante *ball-milling* per 4 h a secco a 350 rpm ottenendo 7,34 g di una polvere molto fine di colorazione marrone chiaro. Sono stati prelevati 3,81 g di tale polvere e messi a calcinare a 350°C (10°C/min) per 10 h in flusso (200 cc/min) di Ar/H_2 . Si sono ottenuti 2,64 g di materiale marrone scuro, omogeneo, molto fine. Sono stati prelevati 1,60 g di prodotto calcinato e pirolizzati a 700°C (10°C/min) per 2 h in flusso (200 cc/min) di Ar/H_2 , ottenendo 1,53 g di polvere nera.

Rispetto alla sintesi dello scorso anno si è aumentata la quantità di metavanadato d'ammonio e per non aumentare troppo il contenuto di carbonati si è sostituito $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e Li_2CO_3 con LiH_2PO_4 . Si è inoltre condotta la sintesi in presenza di Ar/H_2 per aumentare l'atmosfera riducente.

Dall'analisi XRD (0,008° di 2θ s⁻¹, 25,8 s step) sono stati individuati i riflessi caratteristici di LiMnPO_4 e $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, come mostrato da Figura 4 che riporta i riflessi anche per questi composti dalle schede di riferimento (fase ortorombica con gruppo spaziale $Pnmb$ (JCPDS 74-0375) per LiMnPO_4 e fase singola monoclinica con gruppo spaziale $P2_1/n$ (JCPDS 47-0107) per $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$). Il composito sintetizzato mostra solo le due fasi senza altre impurezze e anche l'assenza di riflessi del carbonio sta ad indicare che siamo in

presenza di carbonio di ricoprimento amorfo o di uno strato molto sottile non rilevabile con XRD. I cristalliti delle due fasi mostrano dimensioni che vanno da 30 a 70 nm per il LiMnPO_4 e da 20 a 40 nm per il $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Dall'analisi TGA, riportata in Figura 5, si è potuto valutare che il ricoprimento di carbone era del 4,4%p/p, pertanto, anche in base alle misure EDS, riportate in Figura 6 assieme all'immagine SEM del materiale, il materiale sintetizzato si è ipotizzato essere $0,8 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,09 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{4,4\%}$. Per motivi di semplicità si continuerà a indicare tale materiale con la composizione teorica.

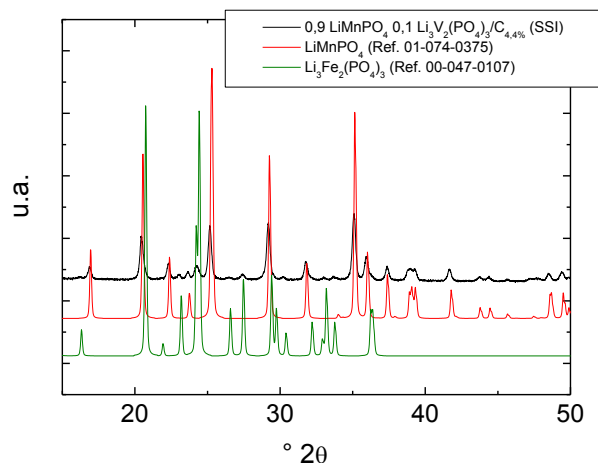


Figura 4. XRD della polvere $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{4,4\%}$ da sintesi SSI (nero). In rosso e in verde sono riportati, rispettivamente, gli spettri simulati dei riferimenti LiMnPO_4 (rif. 01-0740375) e $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (rif. 00-0470107).

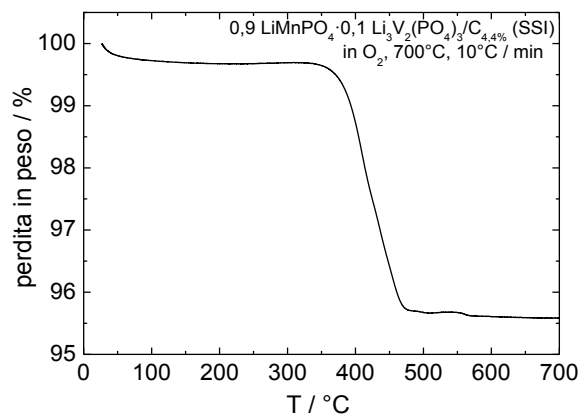
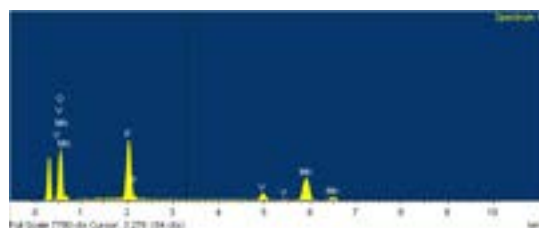
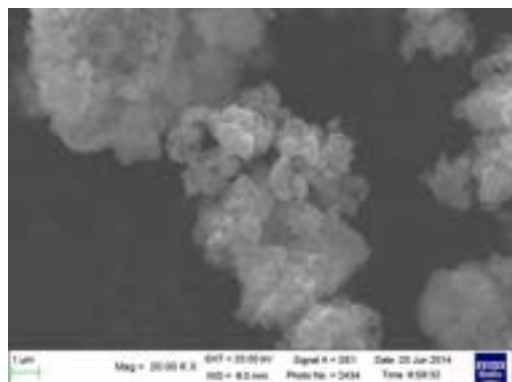


Figura 5. TGA della polvere $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{4,4\%}$ da sintesi SSI.



Element	Weight%	Atomic%
O K	46.85	69.60
P K	21.58	16.56
V K	5.42	2.53
Mn K	26.15	11.31
Totals	100.00	

Figura 6. SEM e EDS della polvere $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{4,4\%}$ da sintesi SSI.

Le *slurry* per la preparazione delle stese all'85% di materiale attivo sono state preparate secondo la seguente procedura: 0,9055 g di 0,9 LiMnPO_4 0,1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ / $\text{C}_{4,4\%}$ venivano mescolati con aggiunta di 0,1078 g (corrispondenti al 10% p/p su un totale di 1,065 g di composito) di Super C 65 per 30 minuti e poi con due aggiunte successive di una soluzione di 0,0532 g PVdF in 1,5 mL NMP (in modo che il PVdF sia 5% sul materiale elettrodico totale) mediante omogeneizzatore. La Tabella 6 riporta i codici e i carichi degli elettrodi ottenuti dalle stese a e b della sintesi SSI.

Tabella 6. Elettrodi punzonati dalle stese della ottenute con il particolato della sintesi SSI.
Composizione: 85% 0,9 LiMnPO_4 ·0,1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ / $\text{C}_{4,4\%}$, 10% Super C 65, 5% PVdF (attivo 81,3%)

Codice Elettrodo	Composito mg	Attivo mg	Composito/cm ² mg/cm ²	Attivo/cm ² mg/cm ²
SSI_a1	3,39	2,76	5,33	4,33
SSI_a2	4,07	3,31	6,40	5,20
SSI_a3	4,81	3,91	7,56	6,15
SSI_a4	2,69	2,19	4,23	3,44
SSI_a5	3,08	2,50	4,84	3,94
SSI_a6	5,22	4,24	8,20	6,67
SSI_a7	8,00	6,50	12,58	10,23
SSI_a8	5,70	4,63	8,96	7,29
SSI_a9	8,22	6,68	12,92	10,51
SSI_a10	4,26	3,46	6,70	5,45
SSI_a11	6,27	5,10	9,86	8,01
SSI_a12	2,40	1,95	3,77	3,07
SSI_a13	4,10	3,33	6,45	5,24
SSI_b1	4,93	4,01	4,01	6,30
SSI_b2	7,76	6,31	6,31	9,92
SSI_b3	5,37	4,37	4,37	6,86

Sintesi allo stato solido SSII di 0,9 LiMnPO_4 ·0,1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ / $\text{C}_{9,0\%}$. Anche questa sintesi è stata condotta come la precedente partendo dai precursori commerciali in rapporto stechiometrico; le masse utilizzate dei diversi reagenti sono riportate in Tabella 7.

Tabella 7. Caratteristiche dei reagenti usati per la sintesi

Reagenti	PM (g/mol)	Purezza	mmoli	Massa (g)
LiH_2PO_4	115,03	≥99,99%	34	3,5448
MnCO_3	114,95	≥99,9%	34	2,9327
NH_4VO_3	116,98	>99%	1,7	0,6671
glucosio	180,16	ACS		2,0094

Rispetto alla sintesi precedente si è cercato di aumentare il contenuto di carbone di ricoprimento, raddoppiando la quantità di glucosio. Ho inoltre ridotto i tempi di calcinazione da 10 a 8 ore.

Dopo il *ball-milling* sono stati ottenuti 8,21 g di una polvere molto fine di colorazione marrone chiaro, simile a quella della sintesi SSI. Sono stati prelevati 3,89 g di tale polvere e messi a calcinare a 350°C (10°C/min) per 8 h in flusso (200 cc/min) di Ar/H_2 . Si sono ottenuti 2,56 g di materiale marrone scuro, omogeneo, molto fine. Sono stati prelevati 1,60 g di prodotto calcinato e pirolizzati a 700°C (10°C/min) per 2 h in flusso (200 cc/min) di Ar/H_2 , ottenendo 1,50 g di polvere nera.

Come per la sintesi precedente dall'analisi XRD ($0,008^\circ$ di 2θ s^{-1} , 25,8 s step) sono stati individuati i riflessi caratteristici di LiMnPO_4 e $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ come mostrato da Figura 7 che riporta anche per questi composti i riflessi delle schede di riferimento; i cristalliti delle due fasi mostrano dimensioni attorno a 100 nm per il LiMnPO_4 e da 40 a 70 nm per il $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Dall'analisi TGA di Figura 8, si è potuto valutare che il ricoprimento di carbone era del 9,0%p/p, pertanto, anche in base alle misure EDS, riportate in Figura 9 assieme all'immagine SEM del materiale, il materiale sintetizzato si è ipotizzato essere 0,9 LiMnPO_4 ·0,1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /C_{9,0%}. Per motivi di semplicità si continuerà a indicare tale materiale con la composizione teorica.

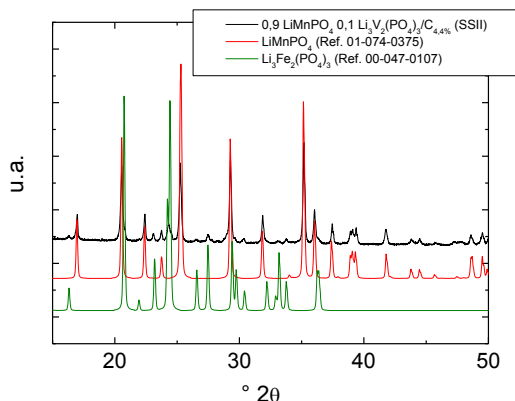


Figura 7. XRD della polvere 0,9 LiMnPO_4 -0,1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /C_{9,0%} da sintesi SSII (nero). In rosso e in verde sono riportati, rispettivamente, gli spettri simulati dei riferimenti LiMnPO_4 (rif. 01-0740375) e $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (rif. 00-0470107).

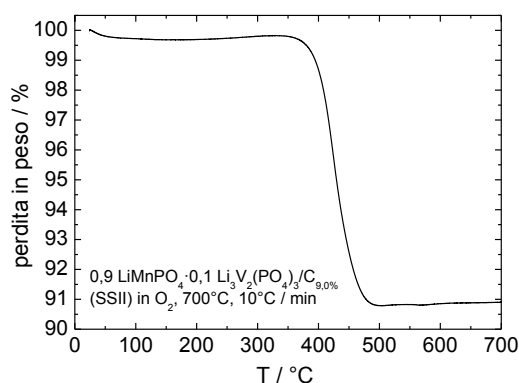
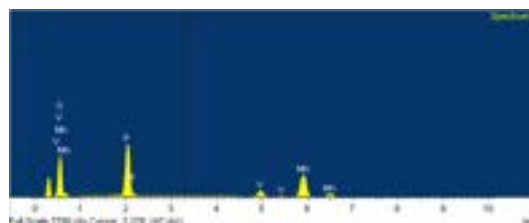
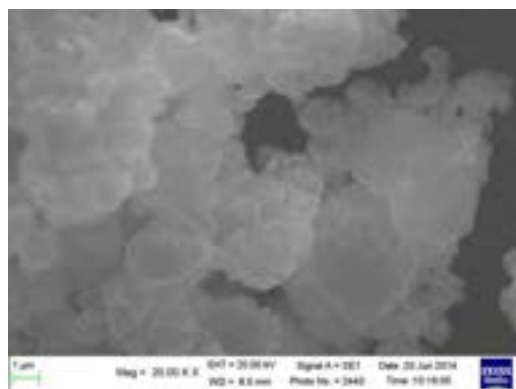


Figura 8. TGA della polvere $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{9,0\%}$ da sintesi SSII.



Element	Weight%	Atomic%
O K	43.98	67.29
P K	21.92	17.32
V K	5.27	2.53
Mn K	28.83	12.85
Totals	100.00	

Figura 9. SEM e EDS della polvere $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_{9,0\%}$ da sintesi SSII.

Le *slurry* per la preparazione delle stese al 92% di materiale attivo sono state preparate secondo la seguente procedura: 0,80 g di 0,9 $\text{LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{9,0\%}$ venivano mescolati con aggiunta di 0,0354 g (corrispondenti al 4% p/p su un totale di 0,87 g di composito) di Super C 65 per 30 minuti e poi con due aggiunte successive di una soluzione di 0,0355 g di PVdF in 1,5 mL NMP in due volte (in modo che il PVdF sia 4% sul materiale elettrodico totale) mediante omogeneizzatore. La Tabella 8 riporta i codici e i carichi degli elettrodi ottenuti dalle stese della sintesi SSII.

Tabella 8. Elettrodi punzonati dalle stese della ottenute con il particolato della sintesi SSII.
Composizione: 92% 0,9 $\text{LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{9,0\%}$, 4% Super C65, 4% PVdF (attivo 83,7%)

Codice Elettrodo	Composito mg	Attivo mg	Composito/cm ² mg/cm ²	Attivo/cm ² mg/cm ²
SSII_a1	3,51	2,94	5,52	4,62
SSII_a2	5,75	4,81	9,04	7,57
SSII_a3	4,84	4,05	7,61	6,37
SSII_a4	5,32	4,45	8,36	7,00
SSII_a5	6,76	5,66	10,63	8,90
SSII_a6	4,76	3,91	7,48	6,15
SSII_a7	3,54	2,96	5,57	4,66
SSII_a8	5,58	4,67	8,77	7,35
SSII_a9	3,31	2,77	5,20	4,35
SSII_a10	5,53	3,79	7,12	5,96
SSII_a11	3,63	3,04	5,71	4,78
SSII_a12	5,17	4,33	8,13	6,80

2.3 $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ commerciale (NEI Corporation, USA)

Questo materiale commerciale (di cui si allega la scheda tecnica) è stato caratterizzato dal punto di vista strutturale, mediante XRD e SEM-EDS. Le polveri di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sono state analizzate tramite spettroscopia di diffrazione di raggi X (da 10 a 75 °2θ, step di 0,05 °2θ, 150 s per step). Le Figure 10a e 10b riportano li spettri della polvere (curve nere) confrontate con gli spettri modello del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ fase disordinata ($Fd3m$ Rif. 80-2162, curve rosse) e fase ordinata ($P4_332$ Rif. 80-2184, curva blu). Dal confronto degli spettri nell'intervallo 26 ÷ 36 °2θ (Figura 10b) viene confermato che il $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ha una fase cristallina di tipo $Fd3m$ disordinata. Dall'analisi di Scherrer dei riflessi (111), (311) e (400) è stata stimata una grandezza media dei cristalliti di 50 nm.

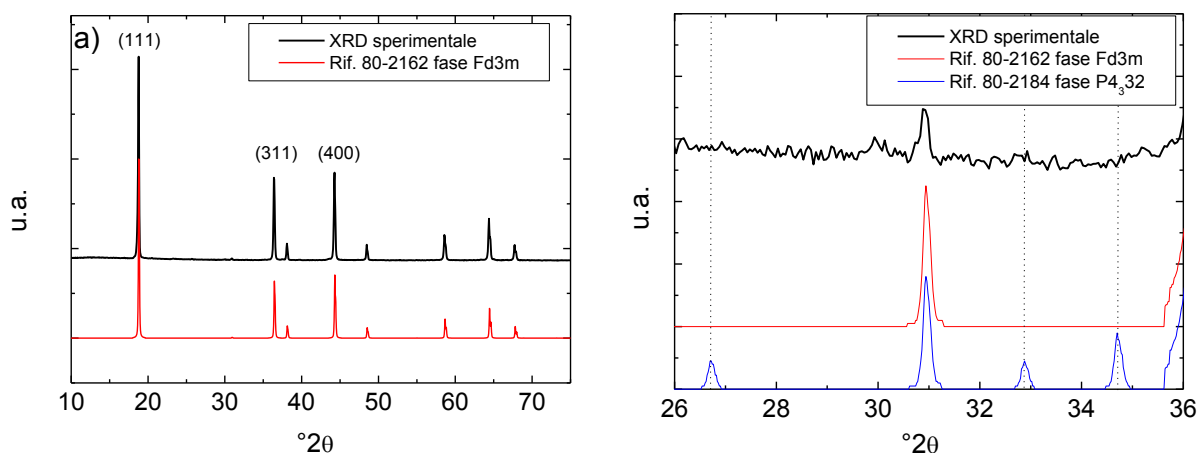


Figura 10. XRD della polvere $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (NEI Corp.); in rosso riferimento $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ fase $Fd3m$ (Rif. 80-2162) e in blu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ fase $P4_332$ (Rif. 80-2184).

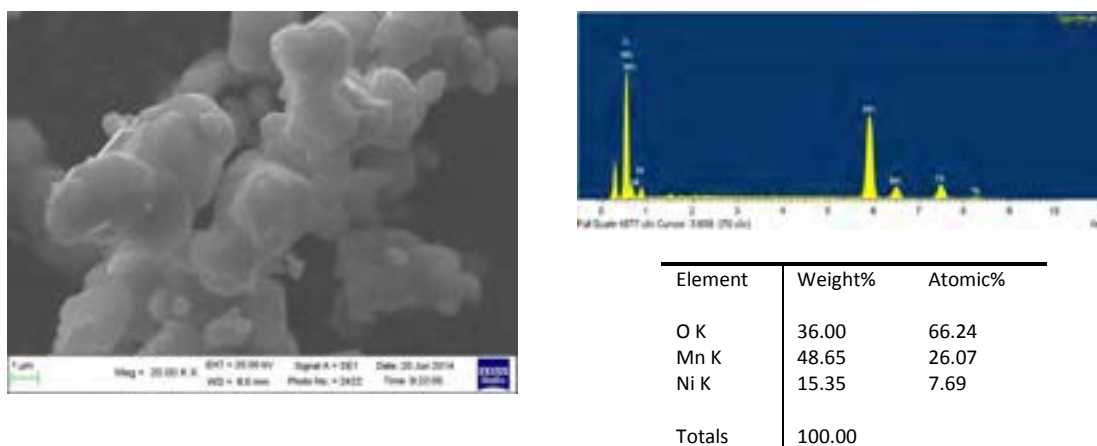


Figura 11. SEM e EDS della polvere $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

L'analisi EDS conferma la composizione teorica. Le *slurry* per la preparazione delle stese venivano preparate seguendo due procedure diverse a seconda della quantità di materiale composito che si voleva preparare (2 g oppure 0,5 g). Le miscele di polveri erano costituite da 85% p/p di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 10% carbone Super C65 e 5% PVdF. Per la preparazione di 2 g di miscela, le polveri venivano mescolate mediante mulino planetario (giara in WC contenente 25 sfere di WC) con velocità di rotazione di 250 rpm. Le polveri venivano aggiunte nella sequenza: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, carbone conduttore, PVdF. Ogni aggiunta era seguita da 1 h di macinazione. Alle polveri macinate venivano aggiunti, infine, 3 mL di N-metilpirrolidone (NMP) come solvente e ulteriormente mescolate per 1 h.

Per la preparazione di 0,5 g di miscela, le polveri venivano mescolate tramite omogeneizzatore, la modalità seguita era analoga a quella descritta per l'uso del mulino planetario, con l'unica differenza che i tempi di macinazione erano ridotti a 30 min e venivano aggiunti 0,45 mL di NMP.

La Tabella 9 riporta i codici e i carichi di alcuni elettrodi ottenuti dalle diverse stese.

**Tabella 9. Elettrodi punzonati da alcune stese ottenute con $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.
Composizione: 85% $\text{LiMnPO}_4/\text{C}_{14\%}$, 10% Super C65, 5% pVDF (attivo 85%)**

Codice Elettrodo	Composito mg	Attivo mg	Composito/ cm^2 mg/cm^2	Attivo/ cm^2 mg/cm^2
Ba_1	7,05	5,99	11,08	9,42
Ba_6	6,18	5,25	9,72	8,25
Ba_9	6,48	5,50	10,19	8,66
Be_4	1,92	1,63	3,02	2,56

La Figura 12 riporta una voltammetria lineare da 3,6 a 4,75 V vs. Li^+/Li a $0,05 \text{ mV s}^{-1}$ eseguita sull'elettrodo Be_4. Dal profilo voltammetrico sono evidenti tre diversi picchi di ossidazione. I picchi E_2 (4,68 V vs. Li^+/Li) ed E_3 (4,73 V vs. Li^+/Li) sono dovuti rispettivamente all'ossidazione di $\text{Ni}_{(\text{II})}$ a $\text{Ni}_{(\text{III})}$ e di $\text{Ni}_{(\text{III})}$ a $\text{Ni}_{(\text{IV})}$, il processo a circa 4 V vs. Li^+/Li (picco E_1) è invece relativo all'ossidazione di $\text{Mn}_{(\text{III})}$ a $\text{Mn}_{(\text{IV})}$. Nel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ il Mn dovrebbe trovarsi esclusivamente nello stato di ossidazione (IV) e quindi non contribuire al processo redox globale, la presenza del $\text{Mn}_{(\text{III})}$ è presumibilmente dovuta a vacanze di ossigeno nella struttura del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Il contributo del $\text{Mn}_{(\text{III})}$ è comunque trascurabile rispetto a quello del Ni come evidenziato dalla minor entità del picco E_1 rispetto a quella dei picchi E_2 ed E_3 .

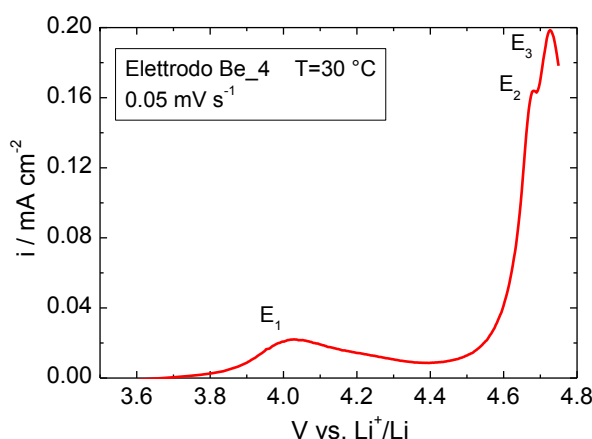


Figura 12. Voltammetria lineare fra 3,6 e 4,75 V vs. Li^+/Li dell'elettrodo Be_4 (attivo $2,56 \text{ mg cm}^{-2}$).

2.4 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi preparati con i materiali sintetizzati e con il $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Tutte le tipologie di elettrodi ($0,64 \text{ cm}^2$) preparati con i materiali provenienti dalle diverse sintesi e il $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sono stati caratterizzati in etilcarbonato (EC): dimetil carbonato (DMC)- LiPF_6 1M, in celle a T BOLA a 3 elettrodi, con contro elettrodo (CE) e elettrodo di riferimento (RE) di Li utilizzando potenziostati/galvanostati multicanale *Perkin Elmer VMP e Biologic VSP* e per le misure di impedenza è stato utilizzato anche il potenziostato PAR 273 A e l'analizzatore di risposta in frequenza Solartron 1250.

2.4.1 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di LiMnPO_4 , V_2O_3 3%/C_{14,3%}

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

- voltammetrie cicliche (VC) a varie velocità di scansione ($0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,00$ e $2,00 \text{ mV s}^{-1}$);
- 2 cicli di carica/scarica galvanostatica tra $2,5 \text{ V}$ e $4,5 \text{ V}$ a C/10, con cariche seguite da step a potenziale costante (CV) fino al raggiungimento di una corrente corrispondente a C/20 o al massimo della durata di 30 minuti;
- carica CC(C/5)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC (a varie C-rate: C/5, C/2, 1C e 2C, con 3 cicli ad ogni C-rate) per valutare la capacità di scarica degli elettrodi fino ad elevate C-rate tra $2,5$ e $4,5 \text{ V}$;
- ripetuti cicli di carica CC(C/3)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC(C/3) per valutare la capacità di carica e scarica degli elettrodi a media C-rate e la loro stabilità a cicli profondi tra $2,5 \text{ V}$ e $4,5 \text{ V}$;

Le celle sono state assemblate con separatore Whatman GF/D.

Le correnti corrispondenti alle diverse C-rate, se non diversamente indicato, sono state calcolate considerando una capacità teorica per LiMnPO_4 di 170 mAh g^{-1} .

Elettrodi a base di $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ 3%/C_{14,3%} da sintesi sol gel IA (materiale attivo: LiMnPO_4 70,3%).

La Figura 13 mostra il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica/scarica (carica CC (C/10)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/10)) con cut-off di potenziale $2,5$ e $4,5 \text{ V}$ e la Figura 14 mostra i valori di capacità specifica di carica e scarica per g di attivo e su cm^2 vs. numero di cicli a 50°C , della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo IA_a11 testata a diverse C-rate. Per valutare la stabilità a cicli profondi di carica/scarica, lo stesso elettrodo è stato testato con cariche CC (C/3)-CV (C/20, 30 min) fino a $43,5 \text{ V}$ e scariche a C/3 fino $2,5 \text{ V}$, ed i risultati sono mostrati in Figura 15a e Figura 15b.

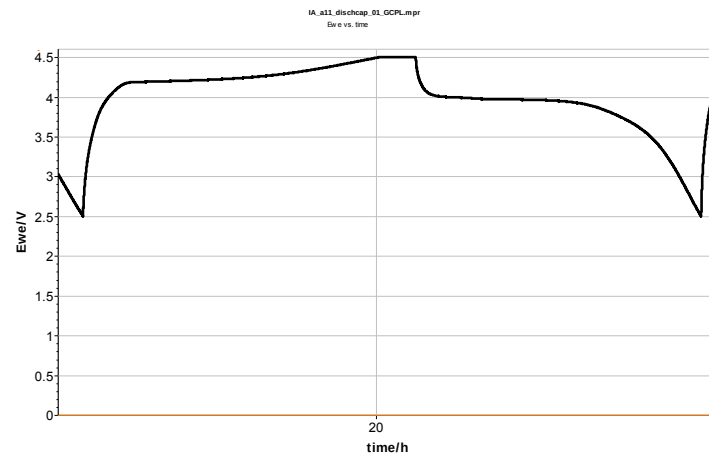


Figura 13. Profili di potenziale 2° ciclo di carica CC(C/10)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC(C/10) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo IA_a11.

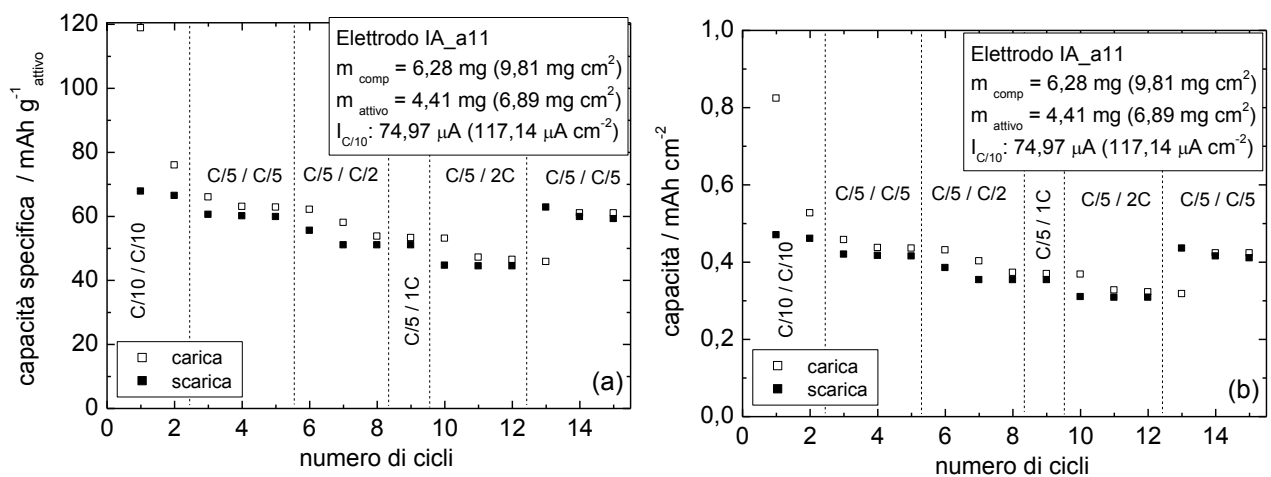


Figura 14. (a) Capacità specifica di carica e scarica e (b) capacità su cm^2 vs. numero di cicli a diverse C-rate fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo IA_a11.

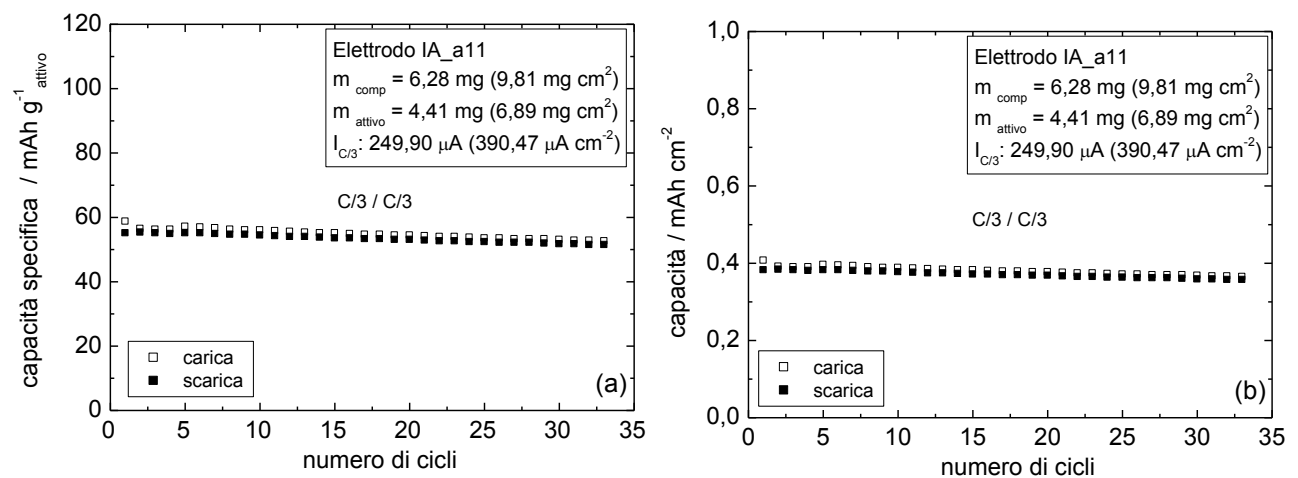


Figura 15. (a) Capacità specifica e (b) capacità su cm^2 vs. numero di cicli durante cicli profondi di carica/scarica (carica CC (C/3)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/3)) fra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo IA_a11.

La Figura 16 confronta le VC a varie velocità di scansione ($0,05$, $0,10$, $0,20$, $0,50$, $1,00$ e $2,00 \text{ mV s}^{-1}$) fra $3,0$ e $4,5 \text{ V vs. Li}$ a 50°C condotte su un elettrodo fresco (Figura 16a), elettrodo IA_a6, con quelle dello stesso elettrodo dopo aver effettuato cicli di carica/scarica galvanostatica (carica CC (C/10)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/10) e carica (C/5)-CV (C/20, 30 min) e scarica a C/5, C/2, 1C e 2C) con cut-off di potenziale $2,5$ e $4,5 \text{ V}$ (Figura 16a). Si osserva un lieve allargamento dei picchi nelle VC condotte dopo i cicli galvanostatici ripetuti.

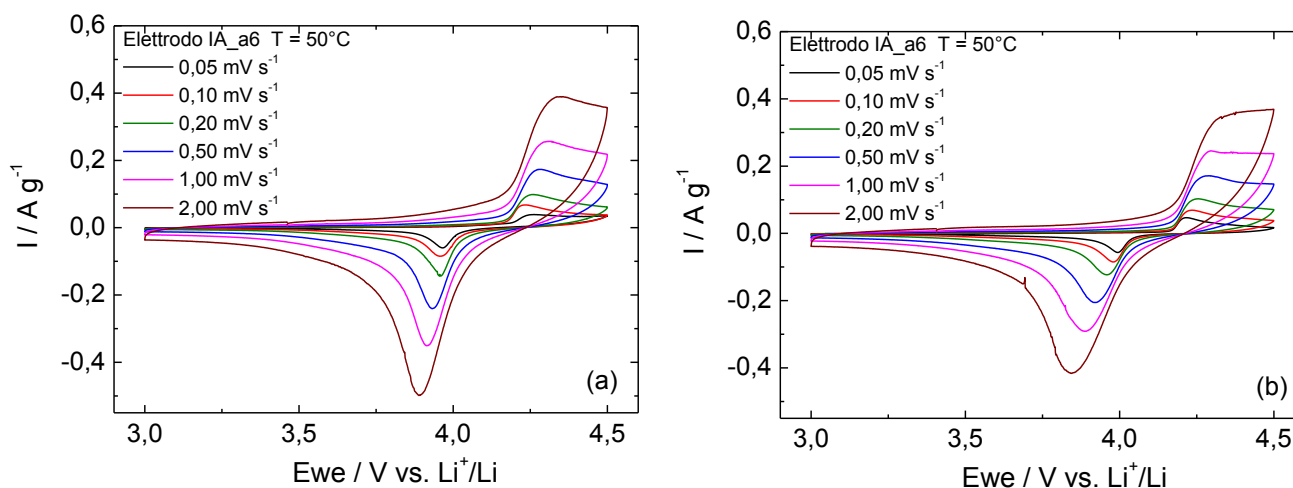


Figura 16. VC a diverse velocità di scansione fra $3,0$ e $4,5 \text{ V}$ dell'elettrodo IA_a6 (attivo $6,89 \text{ mg cm}^{-2}$) (a) fresco e (b) dopo aver effettuato cicli di carica/scarica a diverse C-rate.

2.4.2 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}_{11\%}$

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

- voltammetrie cicliche (VC) a varie velocità di scansione ($0,05$, $0,10$, $0,20$, $0,50$, $1,00$ e $2,00 \text{ mV s}^{-1}$);
- 2 cicli di carica/scarica galvanostatica tra $2,3 \text{ V}$ e $4,4 \text{ V}$ a C/10, con cariche seguite da step a potenziale costante (CV) fino al raggiungimento di una corrente corrispondente a C/20 o al massimo della durata di 30 minuti;
- carica CC(C/5)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC (a varie C-rate: C/5, C/2, 1C e 2C, con 3 cicli ad ogni C-rate) per valutare la capacità di scarica degli elettrodi fino ad elevate C-rate tra $2,3 \text{ V}$ e $4,4 \text{ V}$;
- ripetuti cicli di carica CC(C/3)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC(C/3) per valutare la capacità di carica e scarica degli elettrodi a media C-rate e la loro stabilità a cicli profondi tra $2,3 \text{ V}$ e $4,4 \text{ V}$;

Le celle sono state assemblate con separatore Whatman GF/D.

Le correnti corrispondenti alle diverse C-rate, se non diversamente indicato, sono state calcolate considerando una capacità teorica per $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ di 170 mAh g^{-1} .

Elettrodi a base di $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4/\text{C}_{11\%}$ da sintesi sol gel (MF8020-I) (materiale attivo: $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ 75,7%).

La Figura 17 mostra il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica/scarica (carica CC (C/10)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/10)) con cut-off di potenziale $2,3$ e $4,4 \text{ V}$ e la Figura 18 mostra i valori di capacità specifica di carica e scarica per g di attivo e su cm^2 vs. numero di cicli a 50°C , della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo SG_c7 testata a diverse C-rate. Per valutare la stabilità a cicli profondi di carica/scarica, lo stesso elettrodo è stato testato con cariche CC (C/3)-CV (C/20, 30 min) fino a $4,4 \text{ V}$ e scariche a C/3 fino a $2,3 \text{ V}$, ed i risultati sono mostrati in Figura 19a e Figura 19b.

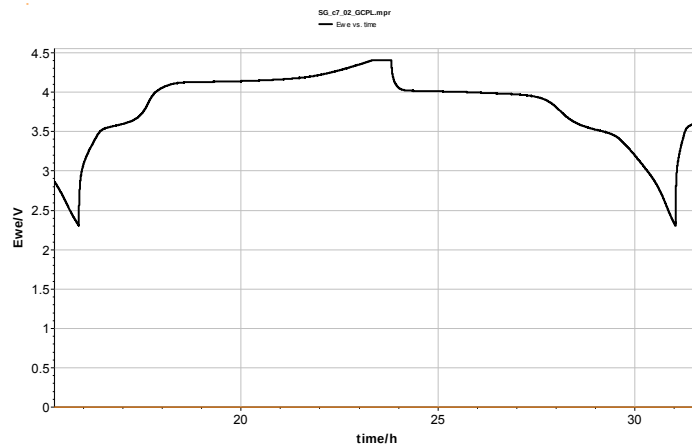


Figura 17. Profili di potenziale 2° ciclo di carica CC(C/10)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC(C/10) fra 2,3 e 4,4 V dell'elettrodo SG_c7.

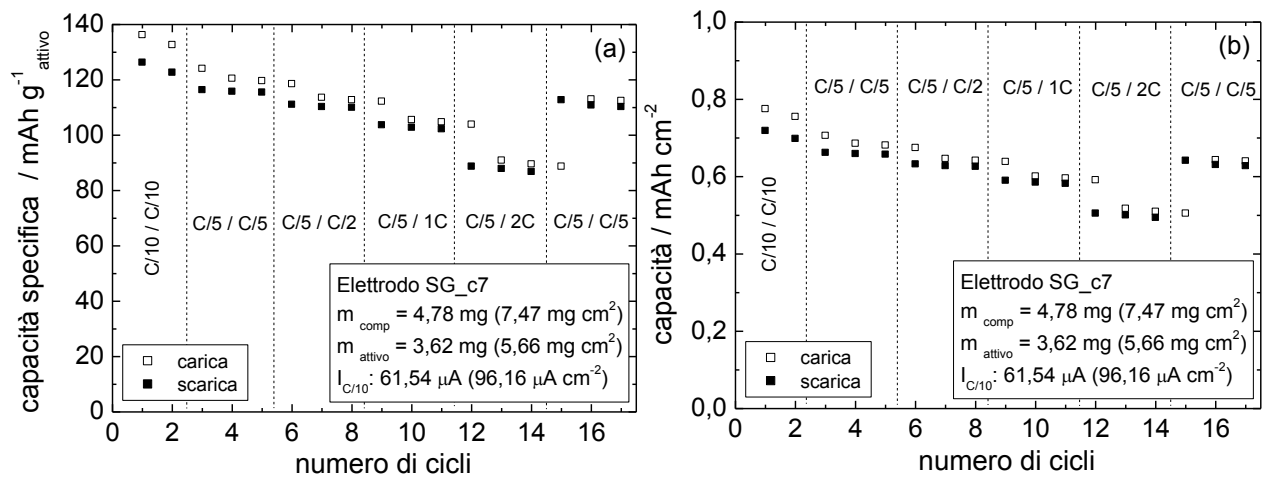


Figura 18. (a) Capacità specifica di carica e scarica e (b) capacità su cm^2 vs. numero di cicli a diverse C-rate fra 2,3 e 4,4 V dell'elettrodo SG_c7.

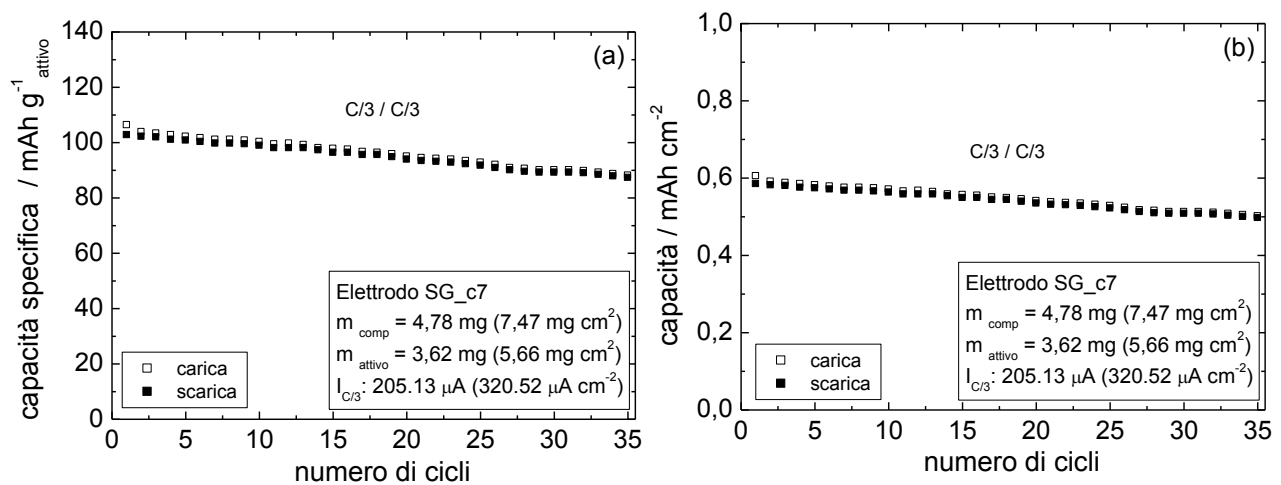


Figura 19. (a) Capacità specifica e (b) capacità su cm^2 vs. numero di cicli durante cicli profondi di carica/scarica (carica CC (C/3)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/3)) fra 2,3 e 4,4 V dell'elettrodo SG_c7.

La Figura 20 confronta le VC a varie velocità di scansione ($0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,00$ e $2,00 \text{ mV s}^{-1}$) fra $2,5$ e $4,5 \text{ V vs. Li}$ a 50°C condotte su un elettrodo fresco (Figura 20a), elettrodo SG_c10, con quelle dello stesso elettrodo dopo aver effettuato cicli di carica/scarica galvanostatica (carica CC (C/10)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/10) e carica (C/5)-CV (C/20, 30 min) e scarica a C/5, C/2, 1C e 2C) con cut-off di potenziale $2,3$ e $4,4 \text{ V}$ (Figura 20b). Si osserva una forte variazione della foggia delle VC dell'elettrodo dopo che ha sostenuto i cicli di carica/scarica.

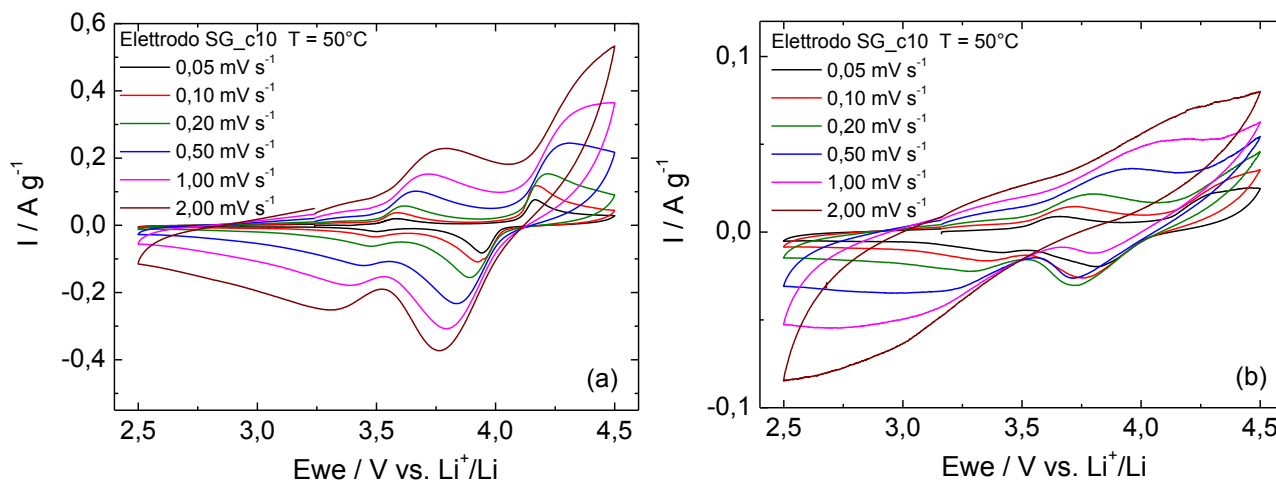


Figura 20. VC a diverse velocità di scansione fra $2,5$ e $4,5 \text{ V}$ dell'elettrodo SG_c10 (attivo $2,52 \text{ mg cm}^{-2}$) (a) fresco e (b) dopo aver effettuato cicli di carica/scarica a diverse C-rate.

2.4.3 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}$.

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi è stata condotta a 50°C e 30°C mediante:

- voltammetrie cicliche (VC) a varie velocità di scansione ($0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1$ e 2 mV s^{-1});
- cicli di carica/scarica galvanostatica tra $2,5 \text{ V}$ e $4,5 \text{ V}$ a C/10 e a C/5, con cariche seguite da step a potenziale costante (CV) fino al raggiungimento di una corrente corrispondente a C/20 o al massimo della durata di 30 minuti;
- carica CC(C/5)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC (a varie C-rate: C/5, C/2, 1C e 2C, con 3 cicli ad ogni C-rate) per valutare la capacità di scarica degli elettrodi fino ad elevate C-rate tra $2,5 \text{ V}$ e $4,5 \text{ V}$;
- ripetuti cicli di carica CC(C/3)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC(C/3) per valutare la capacità di carica e scarica degli elettrodi a media C-rate e la loro stabilità a cicli profondi tra $2,5 \text{ V}$ e $4,5 \text{ V}$;
- stabilità a ripetuti cicli di carica scarica ad elevate C-rate (1C e 2C effettiva) tra $2,5 \text{ V}$ e $4,5 \text{ V}$;

Sono state condotte inoltre misure di carica CC(C/5)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC (a varie C-rate: C/5, C/2, 1C e 2C, con 3 cicli ad ogni C-rate) tra $2,5 \text{ V}$ e $4,5 \text{ V}$ per valutare la capacità di scarica degli elettrodi fino ad elevate C-rate a 10°C su celle che avevano già lavorato a 30°C o 50°C .

Le celle sono state assemblate con separatore Whatman GF/D. Misure effettuate con Celgard 1615 non hanno dato risultati significativamente diversi.

Le correnti corrispondenti alle diverse C-rate, se non diversamente indicato, sono state calcolate considerando una capacità teorica per $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ di 160 mAh g^{-1} . L'indicazione C-rate effettiva indica invece che la corrente è stata regolata in modo tale che il tempo impiegato nella carica/scarica sia quello indicato dalla C-rate.

Elettrodi a base di $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{4,4\%}$ (materiale attivo: 81,3%).

In Figura 21 sono riportate le VC a diversa velocità di scansione di potenziale, a 30°C . Il picco a $4,24 \text{ V} / 3,98 \text{ V}$ (valori valutati dalle VC alla più bassa velocità) è ascrivibile al processo elettrochimico di deinserzione/inserzione del Li^+ in LiMnPO_4 . Nell'elettrodo di $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ sono evidenti i picchi ascrivibili ai processi elettrochimici a carico del $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, in particolare in Figura 21 i 4 picchi anodici a $3,60 \text{ V}$, $3,68 \text{ V}$, $4,08 \text{ V}$ e $4,48 \text{ V}$ sono quelli relativi alla rimozione di ioni litio per ottenere $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ con ($x=2,5, 2, 1$ e 0). I picchi relativi alla reinserzione del litio sono a $4,05 \text{ V}$, $3,98 \text{ V}$, $3,66 \text{ V}$ e $3,58 \text{ V}$.

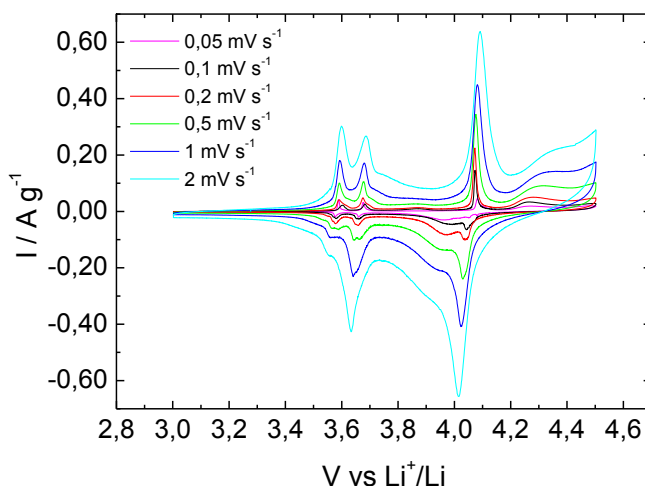


Figura 21. VC a 30°C e a diverse velocità di scansione fra $3,0$ e $4,5 \text{ V}$ dell'elettrodo SSI_a1 (attivo $4,33 \text{ mg cm}^{-2}$).

Tali processi sono ben evidenti anche nel profilo di potenziale della semicella relativo al 1° ciclo di carica e scarica dell'elettrodo SSI_b2, con correnti di carica/scarica di $0,1 \text{ mA}$ ($0,157 \text{ mA cm}^{-2}$), riportato in Figura 22.

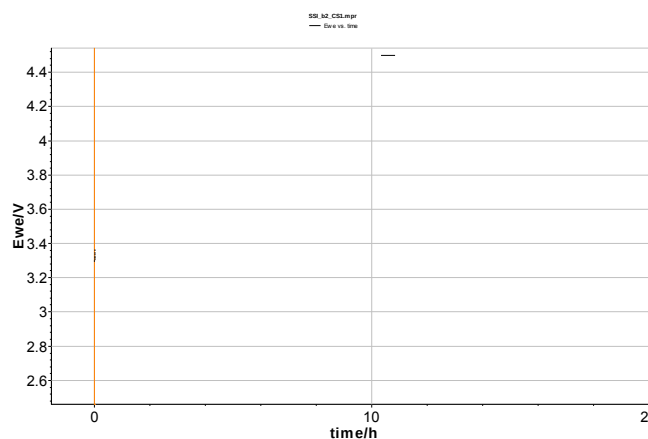


Figura 22. 1° ciclo di carica e scarica a $\text{C}/10$ dell'elettrodo SSI_b2 (attivo $9,92 \text{ mg cm}^{-2}$) a 50°C .

La Figura 23 mostra i valori di capacità specifica di carica e scarica per g di attivo e su cm^2 vs. numero di cicli galvanostatici a diverse C-rate per la valutazione della *discharge capability* a diverse temperature. La Figura 24 mostra invece i risultati del test condotto sullo stesso elettrodo in sequenza, per la valutazione della sua capacità di scarica a $\text{C}/3$, sempre a diverse temperature.

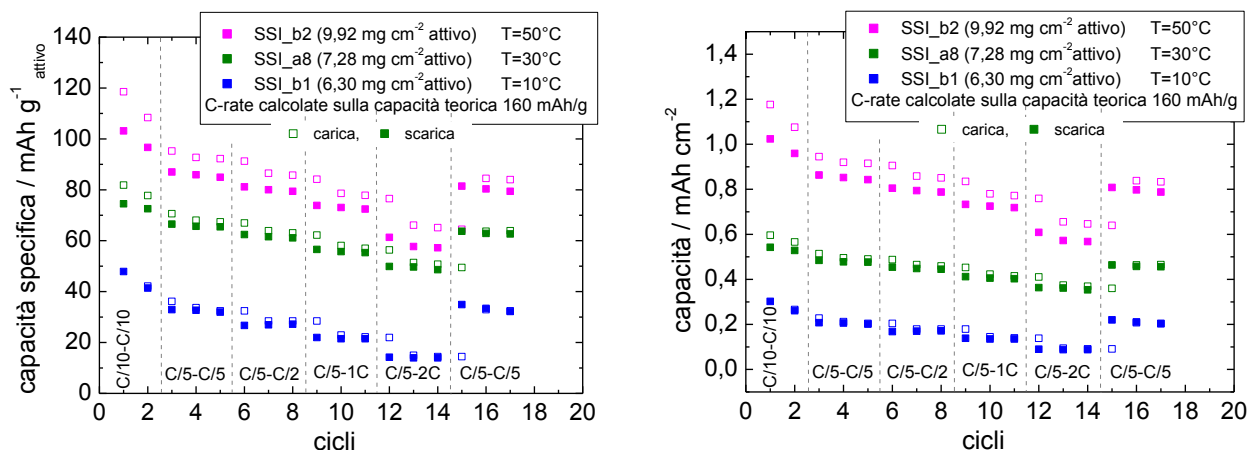


Figura 23. (a) Capacità specifica e (b) capacità su cm^2 vs. numero di cicli di carica/scarica fra 2,5 e 4,5 V a diverse C-rate e a diverse temperature.

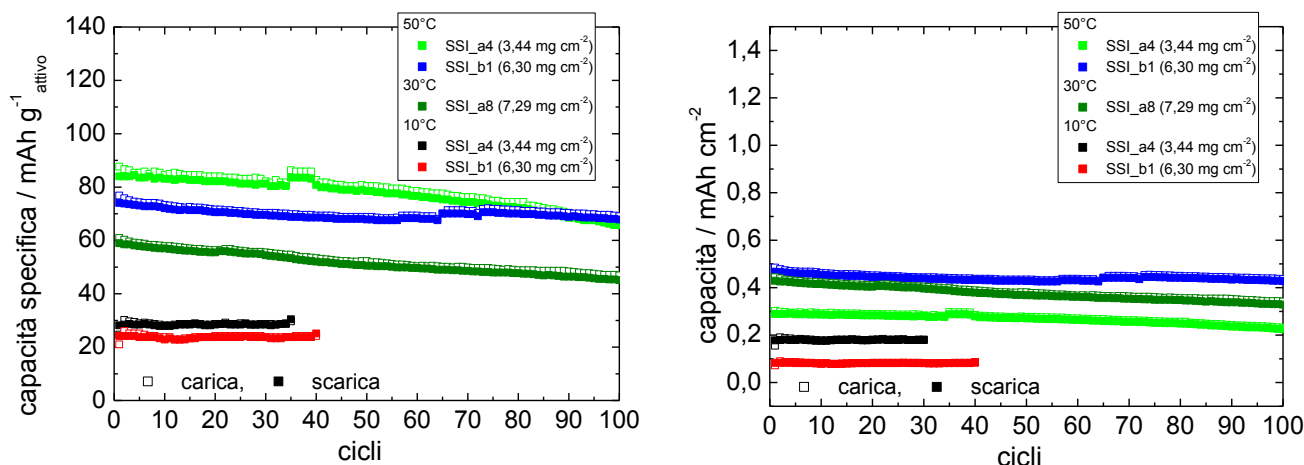


Figura 24. (a) Capacità specifica e (b) capacità su cm^2 vs. numero di cicli di carica/scarica (carica CC (C/3)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/3)) fra 2,5 e 4,5 V a diverse temperature

E' da notare che alcuni di questi elettrodi hanno fatto circa 50 cicli a diverse C-rate effettive, cioè cariche/scariche dell'effettiva durata indicata dalla C-rate, prima di fare i test di *discharge capability*, di stabilità e anche i test a 10°C. In particolare, l'elettrodo SSI_b1 ha sostenuto 160 cicli prima dei cicli a 10°C, per un totale di circa 200 cicli galvanostatici.

In Figura 25 sono riportati per alcuni elettrodi i test eseguiti a 1C e 2C effettive, a 30°C e 50°C.

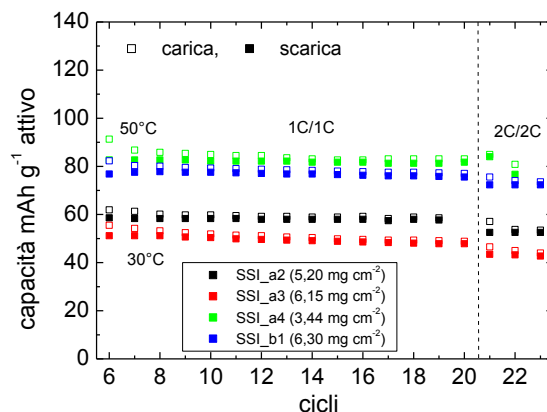


Figura 25. (a) Capacità specifica di carica e scarica e (b) capacità su cm^2 vs. numero di cicli di carica (CC- CV C/20, 30 min) /scarica a 1C e 2C effettive a 30°C e 50°C, tra 2,5 e 4,5 V.

Elettrodi a base di $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{9,0\%}$ (materiale attivo: 83,7%).

In Figura 26 sono riportate le VC a diversa velocità di scansione di potenziale, a 50°C. Anche in questo elettrodo sono ben evidenti i picchi relativi ai processi elettrochimici di deinserzione/inserzione del Li^+ in LiMnPO_4 (4,28 V/3,97 V) e in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ai potenziali di 3,61 V, 3,70 V, 4,11 V e 4,49 V (picchi anodici) e di 3,57 V, 3,65 V, 3,97 V, 4,02 V (picchi catodici). Il processo che in alcune VC a basse velocità si osserva attorno a 3,9 V e che era stato osservato anche per elettrodi della sintesi SSI, non è ancora stato identificato.

La Figura 27 mostra il profilo di potenziale della semicella relativo al 1° ciclo di carica e scarica dell'elettrodo SSII_a2, con correnti di carica/scarica di 0,077 mA ($0,12 \text{ mA cm}^{-2}$).

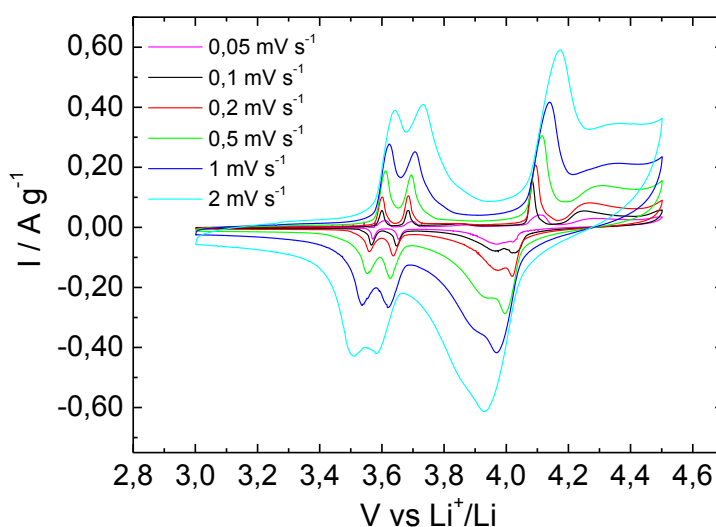


Figura 26. VC a 50°C e a diverse velocità di scansione fra 3,0 e 4,5 V dell'elettrodo SSII_a5 (attivo $8,90 \text{ mg cm}^{-2}$).

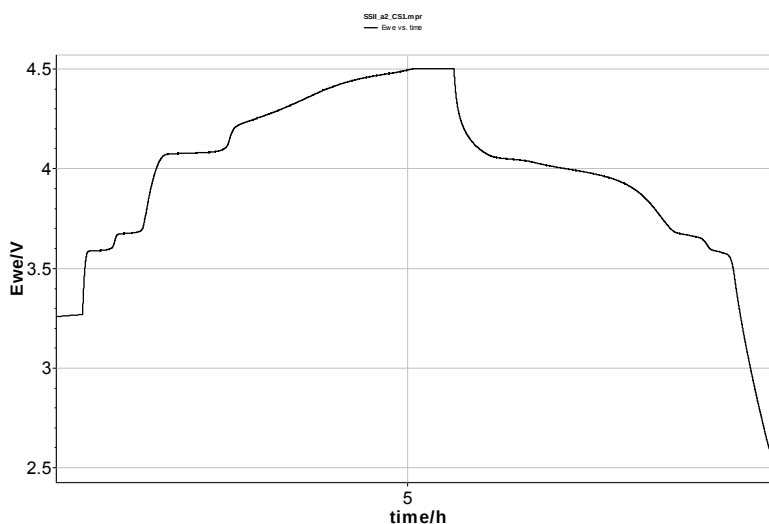


Figura 27. 1° ciclo di carica e scarica a C/10 (calcolata sul valore teorico di 160 mAh g^{-1}) dell'elettrodo SSII_a2 (attivo $7,57 \text{ mg cm}^{-2}$) a 50°C.

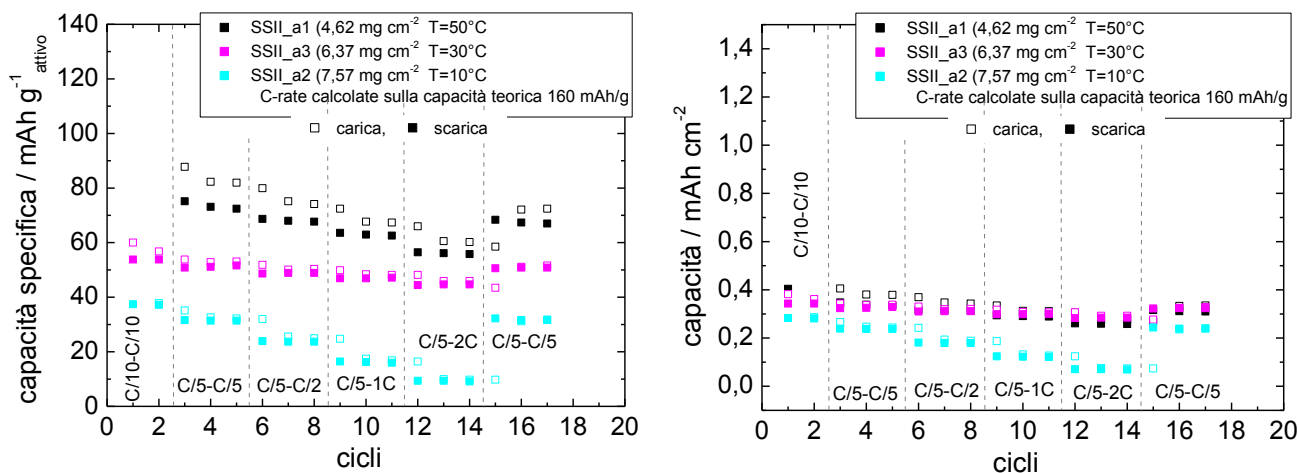


Figura 28. (a) Capacità specifica e (b) capacità su cm^2 vs. numero di cicli di carica/scarica fra 2,5 e 4,5 V a diverse C-rate e a diverse temperature

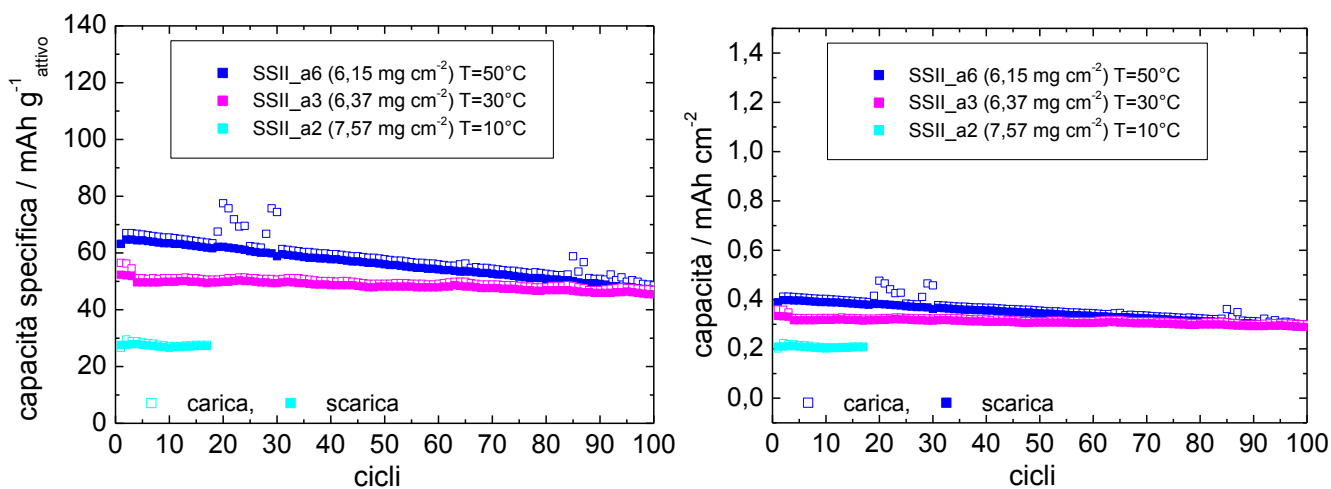


Figura 29. (a) Capacità specifica e (b) capacità su cm^2 vs. numero di cicli di carica/scarica (carica CC (C/3)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/3)) fra 2,5 e 4,5 V a diverse temperature

2.4.4 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi è stata condotta a 30°C mediante:

- cicli di carica/scarica galvanostatica tra 3,5 V e 4,85 V a C/3
- cicli di carica a C/3 e scarica a varie C-rate (C/2, 1C e 2C, con 3 cicli ad ogni C-rate) per valutare la capacità di scarica degli elettrodi fino ad elevate C-rate tra 3,5 V e 4,85 V;
- stabilità a ripetuti cicli di carica scarica a C/3 tra 3,5 V e 4,85 V;

Le celle sono state assemblate con separatore Celgard 2400.

Le correnti corrispondenti alle diverse C-rate, se non diversamente indicato, sono state calcolate considerando una capacità teorica per $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ di $146,7 \text{ mAh g}^{-1}$.

La Figura 30 mostra il profilo di potenziale del 36° e 37° ciclo di carica/scarica a C/3 in EC:DMC - LiPF_6 1M con cut-off di potenziale 3,5 e 4,85 V, a 30°C , dell'elettrodo Ba6 vs. Li. Per valutare la capacità di scarica fino ad elevate C-rate, lo stesso elettrodo veniva caricato a C/3 fino a 4,85 V e scaricato fino a 3,5 V a varie C-rate da C/3 a 2C (3 cicli per ogni C-rate di scarica), ed i risultati sono mostrati in Figura 31a e Figura 31b, che riportano anche i cicli galvanostatici di carica/scarica a C/3 per valutare la stabilità dell'elettrodo.

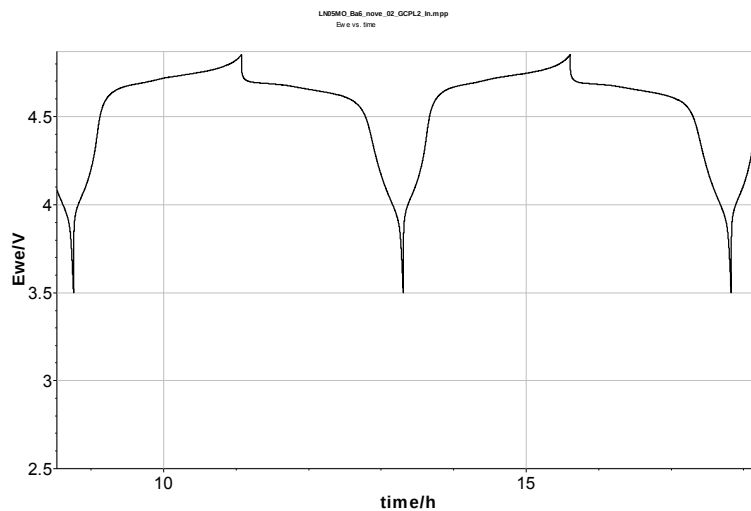


Figura 30. Profili di potenziale del 36° e 37° ciclo di carica/scarica a C/3 fra 3,5 e 4,85 V dell'elettrodo Ba_6 (attivo 8,25 mg cm⁻²).

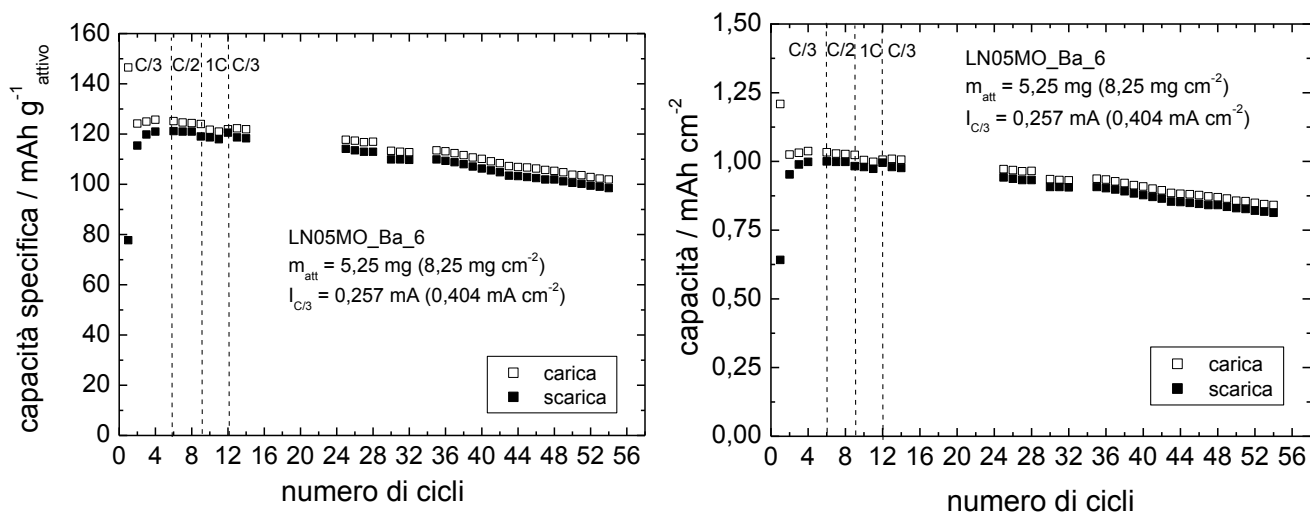


Figura 31. (a) Capacità specifica e (b) capacità su cm² vs. numero di cicli di LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ vs. Li da cicli di carica/scarica galvanostatici (CC(C/3)/ CC(C/3, C/2, 1C) fra 3,5 e 4,85 V dell'elettrodo Ba_6 (attivo 8,25 mg cm⁻²).

2.5 Materiale catodico inviato ad ENEA

2.5.1 Sintesi allo stato solido SSIA di $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{5,5\%}$.

La sintesi di $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}$ è stata condotta come riportato a pagina 10, raddoppiando le masse dei reagenti (vedi Tabella 10).

Tabella 10. Caratteristiche dei reagenti usati per la sintesi

Reagenti	PM	Purezza	mmoli	Massa (g)
LiH_2PO_4	103,93	$\geq 99,99\%$	34	7,0674
MnCO_3	114,95	$\geq 99,9\%$	25,5	5,8227
NH_4VO_3	116,98	$> 99\%$	5,7	1,3330
glucosio	180,16	ACS		2,0004

Il prodotto, marrone scuro, fine ed omogeneo, ottenuto dopo la calcinazione era 15,45 g. Tale prodotto è stato pirolizzato a 700°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) per 2 h in flusso (200 cc/min) di Ar/H_2 , ottenendo 10,18 g di polvere nera, fine ed omogenea.

L'analisi XRD ($0,05^\circ$ di 2θ s^{-1} , 150 s step) ha individuato i riflessi caratteristici di LiMnPO_4 e $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, come mostrato da Figura 32, senza altre impurezze. I cristalliti delle due fasi mostrano dimensioni che sono di circa 42 nm per il LiMnPO_4 e che vanno da 28 a 42 nm per il $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Dall'analisi TGA, riportata in Figura 33, si è potuto valutare che il ricoprimento di carbone era del 5,5%p/p. Una parte (1 g) del materiale sintetizzato è stato trattenuto da UNIBO per ulteriori caratterizzazioni.

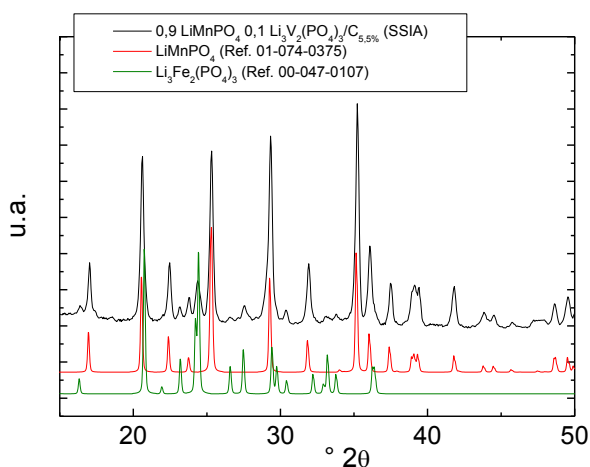


Figura 32. XRD della polvere $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{5,5\%}$ da sintesi SSIA (nero). In rosso è riportato per confronto lo spettro della sintesi SSL.

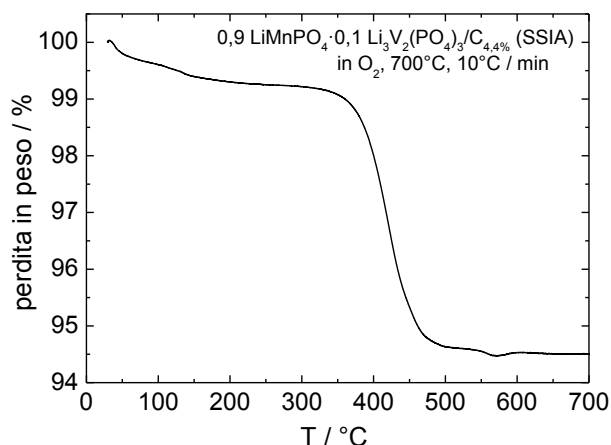


Figura 33. TGA della polvere $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}_{5,5\%}$ da sintesi SSIA.

2.5.2 Prodotto commerciale: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Sono stati inviati a ENEA 10 g di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (NEI Corporation). Si riporta la scheda del prodotto.

 	
Date of issue: 03/08/2013	
SPECIFICATION SHEET	
Lithium Manganese Nickel Oxide Powder	
PRODUCT NAME	NANOMYTE® SP-10
PHYSICAL CHARACTERISTICS	
Chemical Composition	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$
Purity	>98%
Average Particle Size (APS)	5 μm
Grain Size	300 nm
Crystalline Density	4.45 g/cm ³
Crystal Structure	Cubic – Fd3m (227)
Tap Density	1 – 1.5 g/cm ³
Surface Area	2 – 3 m ² /g
Color	Black
Stable Temperature Range	Up to 700°C
ELECTRICAL CHARACTERISTICS	
Nominal voltage vs. Li/Li ⁺	4.7V
Nominal capacity at 0.1C	130 – 135 mAh/g
Minimum capacity	115 mAh/g
OPERATING CONDITIONS	
Recommended charge method	Constant current – constant voltage
Recommended maximum charge voltage	5.0V vs. Li/Li ⁺
Recommended maximum charge current	5C
Recommended cutoff voltage for discharge	3.5V vs. Li/Li ⁺
Recommended maximum discharge current	5C
SAFETY NOTE:	
Protection from moisture contamination is needed. Appropriate personal protection equipment, including gloves and mask, should be worn while handling the material. Refer to MSDS for more information.	
KNOWN APPLICATIONS:	
Lithium-ion batteries – Cathode – High Power & High Energy Density Applications	
Page 1/1	
400 Appar Drive, Unit E – Somerset, NJ 08873 Phone: (732) 868-3141 sales@nei-corporation.com	
www.nei-corporation.com	

3 Conclusioni

Tra i materiali sintetizzati quelli che hanno mostrato le migliori prestazioni sono il $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4/\text{C}_{11\%}$ e il $0,9 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_{4,4\%}$. Il primo ha mostrato una buona capacità specifica anche alle alte C-rate e una perdita di capacità dello 0,43% a ciclo, valutata su circa 30 cicli galvanostatici a C/3. Il $0,9 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_{4,4\%}$ ha una capacità più bassa, soprattutto alle alte C-rate, ma una migliore stabilità (da 0,08% a 0,22% a ciclo, valutata su 100 cicli a 50°C e 0,23% a ciclo, su 100 cicli, a 30°C), come indicato nella Tabella 11, che riporta anche i materiali selezionati lo scorso anno, S-I e S-IV. Il vantaggio di $0,9 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_{4,4\%}$ risiede essenzialmente nella semplicità della sintesi, che tuttavia richiede ulteriore ottimizzazione in termini di dimensioni del cristallita. Sui materiali sintetizzati sono comunque in corso ulteriori caratterizzazioni. Il materiale commerciale $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{PO}_4$, nonostante la più bassa capacità specifica teorica rispetto ai materiali a base di LiMnPO_4 sintetizzati che tuttavia non raggiungono mai la capacità teorica, è l'unico in grado di dare celle ad elevata energia quando abbinato a elettrodi a base di grafite, di Sn o di Si. Su questo materiale si sta ancora lavorando per ottimizzare la stabilità al ciclaggio.

T=50°C						
materiale catodico (%materiale attivo)	mAh/g _{att} C/10	η%	calo%/ciclo C/3	mAh/g _{att} 1C	η%	calo%/ciclo 1C
S-I (68%)	83	96	0,15 (14 cicli, C/10)	42	92	0,25 (100 cicli)
S-IV (81%)	88	90	0,60 (50 cicli, C/10)	27	87	0,27 (100 cicli)
IA (70,3%)	66	88	0,20 (33 cicli)	51	96	
MF8020-I (75,7%)	123	93	0,43 (35 cicli)	104	92	
SSI (81,3%)	97	89	0,08-0,22 (100 cicli)	72	93	
SSII (83,7%)	87	-	0,27 (100 cicli)	64	88	
T=30°C						
materiale catodico	mAh/g _{att} C/10	η%	calo%/ciclo C/3	mAh/g _{att} 1C	η%	calo%/ciclo 1C
S-I (68%)	59	97	-	21	100	
S-IV (81%)	55	91	-	16	98	
SSI (81,3%)	73	93	0,23 (100 cicli)	55	97	
SSII (83,7%)	54	95	0,13 (100 cicli)	47	98	
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (85%)	119 (C/3)	96	0,45 (42 cicli)	118	98	-
T=10°C						
materiale catodico	mAh/g _{att} C/10	η%	calo%/ciclo C/30	mAh/g _{att} 1C	η%	calo%/ciclo 1C
S-I (68%)	42	99	-	9	100	-
S-IV (81%)	24	95	-	7	100	-
SSI (81,3%)	41	98	0,08 (100 cicli)	21	97	
SSII (83,7%)	37	98	0,13 (100 cicli)	16	95	

Si sottolinea che tutti gli elettrodi caratterizzati avevano carichi in grado di fornire sulla base della loro capacità teorica valori di capacità $\geq 1 \text{mAh cm}^{-2}$, ma i diversi tipi di elettrodo si sono discostati dal valore teorico in modo diverso, mostrando capacità pratiche da 0,5 a 1mAh cm^{-2} , pertanto la scelta del materiale catodico o dei materiali da abbinare all'anodo selezionato dall'Università di Camerino dipenderà dal carico di quest'ultimo per realizzare una cella con elettrodi bilanciati.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco, F. Veronesi, M. Mastragostino, 'Synthesis and characterization of carbon-coated 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] H. Huang, S. C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L. F. Nazar, 'Nanostructured composites: a high capacity, fast rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /carbon cathode for rechargeable lithium batteries', *Adv. Mater.* 14 (2002) 1525
- [3] L. Chen, B. yan, Y. Xie, S. Wang, X. Jiang, G. Yang, 'Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ doped via different Mn sources', *J. Power Sources* 261 (2014) 188-197
- [4] L. Qin, Y. Xia, B. Qiu, H. Cao, Y. Liu, Z. Liu, 'Synthesis and electrochemical performances of $(1-x)\text{LiMnPO}_4 \cdot x\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials for lithium-ion batteries', *J. Power Sources* 239 (2013) 144-150

5 Abbreviazioni ed acronimi

CC:	corrente costante
CV:	potenziale costante
DMC:	dimetilcarbonato
EC:	etilcarbonato
NMP:	N-metilpirrolidone
PVdF:	polivinilenfluoruro
SEM:	<i>scanning electron microscopy</i> , microscopia elettronica a scansione
TGA:	<i>thermogravimetric analysis</i> , analisi termogravimetrica
VC:	voltammetria ciclica
EDS:	<i>energy dispersion spectroscopy</i> , spettroscopia in emissione di energia
XRD:	<i>X-Ray diffraction</i> , diffrazione di raggi X

Allegato – Curriculum Alma Mater Studiorum Università di Bologna

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

2 Laureandi

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, H₂O e O₂<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 Cu₆Sn₅ 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 LiFePO₄ 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 LiFePO₄/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 LiFePO₄ 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/LiFePO₄ 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 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 Li/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 Li/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
- 55) G. Ferrara, C. Arbizzani, L. Damen, M. Guidotti, M. Lazzari, F. G. Vergottini, R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, M. Mastragostino, Toward Tin-Based High-Capacity Anode for Lithium-Ion Battery, *ECS Transactions*, 48 (1) 153-162 (2014)
- 56) F. Soavi, C. Arbizzani, M. Mastragostino, Leakage currents and self-discharge of ionic liquid-based supercapacitors, *J. Applied Electrochemistry* (2014) 44:491-496
- 57) C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Mastragostino, Characterization tests for plug-in hybrid electric vehicle application of graphite/ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ cells with two different separators and electrolytes, *Journal of Power Sources* 266 (2014) 170-174
- 58) C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Mastragostino, Battery parameters for hybrid electric vehicles. Chapter 3, *Advances in battery technologies for electric vehicles*, Woodhead Publishing, accettato per la pubblicazione
- 59) S. Monaco, F. De Giorgio, L. Da Col, Maxime Riché, C. Arbizzani and M. Mastragostino, Electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ composite electrodes featuring different carbons and reduced graphene oxides, in preparation

Presentazioni a Convegno di risultati del Progetto

- 1) C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Mastragostino, S. Monaco and F. Soavi, High-energy lithium batteries for electric transportation and stationary application. *XXXV Meeting of the Electrochemistry Group of the Spanish Royal Society of Chemistry and 1st E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for environment and Energy*, July 14 to 16, 2014 in Burgos, Spain