



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

**Materiali catodici per batterie litio ione ad elevata energia**  
Sintesi dei materiali e loro caratterizzazione elettrochimica in celle da laboratorio  
operanti con elettroliti convenzionali

*C. Arbizzani, L. Damen, F. De Giorgio, M. Mastragostino, S. Monaco, F. Veronesi*



ALMA MATER STUDIORUM • UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

MATERIALI CATODICI PER BATTERIE LITIO IONE AD ELEVATA ENERGIA:  
SINTESI DEI MATERIALI E LORO CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA IN CELLE DA LABORATORIO  
OPERANTI CON ELETTROLITI CONVENZIONALI

C. Arbizzani, L. Damen, F. De Giorgio, M. Mastragostino, S. Monaco e F. Veronesi (Alma Mater Studiorum  
Università di Bologna, Dipartimento Scienza dei Metalli, Elettrochimica e Tecniche Chimiche)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<b>Descrizione delle attività svolte e risultati</b> .....	<b>6</b>
<i>LiMnPO<sub>4</sub>(M100) e LiMn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub>(MF8020) da sintesi sol-gel (I)</i> .....	6
Sintesi sol-gel (I) e caratterizzazione strutturale, morfologica ed elementare dei materiali sintetizzati .....	6
Preparazione degli elettrodi a base di M100 -I e di MF8020-I e codici.....	8
Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di M100-I e di MF8020-I.....	10
<i>LiMnPO<sub>4</sub> da sintesi con il metodo dei polioli</i> .....	15
Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica dei materiali sintetizzati con il metodo dei polioli.....	15
Preparazione degli elettrodi a base di LiMnPO <sub>4</sub> -P(I), LiMnPO <sub>4</sub> -P(I-350), LiMnPO <sub>4</sub> -P(II-350), LiMnPO <sub>4</sub> -P(II-500) e codici.....	17
Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di LiMnPO <sub>4</sub> -P(I), LiMnPO <sub>4</sub> -P(I-350), LiMnPO <sub>4</sub> -P(II-350), LiMnPO <sub>4</sub> -P(II-500).....	17
<i>LiMnPO<sub>4</sub> da sintesi sol gel (II) (M100-II)</i> .....	18
Sintesi sol gel (II) e caratterizzazione strutturale, morfologica ed elementare dei materiali sintetizzati.....	18
Preparazione degli elettrodi a base di M100-II e codici.....	20
Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di M100-II.....	21
<i>Caratterizzazione elettrochimica secondo i Protocolli ENEA A, B e C, degli elettrodi a base di M100-II in celle vs. Li</i> .....	23
Caratterizzazione elettrochimica di batterie litio ione con catodo a base di M100-II, anodo a base di SnO <sub>2</sub> -grafene (GSN13) e LP30 come elettrolita. ....	27
Prodotti della ricerca.....	31
<b>Conclusioni</b> .....	<b>31</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>32</b>
<b>Abbreviazioni ed acronimi</b> .....	<b>32</b>
<b>Allegato – Curriculum Alma Mater Studiorum Università di Bologna (UNIBO)</b> .....	<b>33</b>

## Sommario

L'obiettivo della ricerca è lo sviluppo di materiali catodici a base di  $\text{LiMnPO}_4$  per la realizzazione di batterie litio-ione che abbiano un'energia specifica superiore a quella delle batterie sul mercato. La ricerca include la sintesi di polveri di  $\text{LiMnPO}_4$  e di  $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$  ricoperte di carbone, la loro caratterizzazione strutturale e morfologica, la preparazione degli elettrodi con i materiali sintetizzati e la loro caratterizzazione elettrochimica in elettroliti convenzionali in semicelle vs. litio ed in configurazione di batteria litio-ione con anodi sviluppati da altri partner. Due sono le tipologie di sintesi seguite: sintesi sol-gel in acqua, sia partendo da precursori non totalmente solubili (sol-gel I) che da precursori totalmente solubili (sol-gel II) e sintesi con la tecnica dei polioli. La caratterizzazione elettrochimica include cicli di carica (CC-CV) –scarica (CC) a diverse C-rate a due temperature, e test per la valutazione della capacità di carica, di scarica e della stabilità delle celle a ripetuti cicli, condotti anche secondo protocolli ENEA.

Il  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ , sintetizzato da precursori totalmente solubili in rapporto stechiometrico, con esclusione del chelante-precursore del carbone (acido citrico 2:1), ha mostrato un comportamento significativamente superiore rispetto al materiale preparato lo scorso anno, con una capacità di scarica degli elettrodi a 0,1C di  $125 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $50^\circ\text{C}$  e  $95 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$ . Questi risultati sono molto promettenti, anche in considerazione del basso costo della procedura di sintesi, ed evidenziano che è possibile ottenere un'olivina di elevate prestazioni anche senza la coesistenza del ferro, e questo è un vantaggio per l'energia di una batteria grafite/olivina poiché la maggior parte di carica dell'olivina viene rilasciata ad un potenziale di circa 4 V. Ulteriori miglioramenti della capacità specifica del  $\text{LiMnPO}_4$  possono essere previsti ottimizzando la sintesi in termini di purezza dei precursori, come peraltro è successo nel caso del  $\text{LiFePO}_4$ , che dopo notevoli sforzi concentrati sulla procedura di sintesi, raggiunge oggi una capacità di  $160 \text{ mAh g}^{-1}$ , molto vicina a quella teorica.

Una batteria con catodo di  $\text{LiMnPO}_4$ , anodo di grafite ed elettrolita convenzionale (LP30), che opera a potenziali più elevati di circa 0,5 V rispetto ad una batteria con catodo di  $\text{LiFePO}_4$ , in base ai valori di capacità raggiunti sarebbe già in grado di fornire  $370 \text{ Wh/kg}$  (valore riferito alla massa attiva totale), che è un valore confrontabile con quello delle attuali batterie grafite// $\text{LiFePO}_4$  e grafite//cobaltite, con il vantaggio però rispetto a quest'ultima di una maggiore compatibilità ambientale e sicurezza per la più elevata stabilità termica dei fosfati rispetto agli ossidi. Se poi il  $\text{LiMnPO}_4$  raggiungesse lo stesso valore di capacità specifica del  $\text{LiFePO}_4$ , la batteria potrebbe arrivare ad erogare  $450 \text{ Wh/kg}$ , valore confrontabile o superiore a quello delle batterie con altri catodi ad alto potenziale in fase di sviluppo, grafite// $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  ( $390 \text{ Wh/kg}$ ) e grafite// $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  ( $450 \text{ Wh/kg}$ ). Inoltre rispetto a quest'ultima, che avendo potenziali operativi di circa 4,9 V richiede l'uso di nuovi elettroliti, la batteria con catodo di  $\text{LiMnPO}_4$  sarebbe di maggiore interesse in quanto può operare in elettroliti convenzionali.

## Introduzione

Il  $\text{LiMnPO}_4$  è un materiale catodico per batterie litio ione di grande interesse, in quanto appartiene alla famiglia delle olivine come il  $\text{LiFePO}_4$  che è già utilizzato in batterie commerciali, ed è quindi dotato delle stesse promettenti caratteristiche, come stabilità chimica e termica, basso costo e non tossicità. Il fosfato di manganese presenta inoltre un più elevato potenziale di intercalazione del litio, 4,1 V vs. Li rispetto 3,4 V del fosfato di ferro, a parità di capacità specifica (170 mAh/g), il che consente potenzialmente lo sviluppo di batterie litio-ione che, pur operando con elettroliti organici convenzionali (miscele di carbonati organici e  $\text{LiPF}_6$  come sale di litio), hanno un'energia specifica più elevata di ca. 20%. Il  $\text{LiMnPO}_4$  come tutti i fosfati è dotato di una bassa conduttività; allo stato attuale della ricerca le sue capacità di accumulo di carica e stabilità al ciclaggio sono inferiori rispetto a quelle del  $\text{LiFePO}_4$  e questo è generalmente attribuito alla bassa conducibilità ionica ed elettronica dovuta alla deformazione Jahn-Teller intorno al  $\text{Mn}^{3+}$  che produce un "mismatch" fra le due fasi  $\text{LiMnPO}_4$  e  $\text{MnPO}_4$  [1, 2]. Un notevole miglioramento delle prestazioni è stato osservato con fosfati misti di manganese e ferro  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ , anche a basse concentrazioni di Fe, per quanto qualche esempio di buone prestazioni è riportato anche nel caso di solo  $\text{LiMnPO}_4$  [3].

L'obiettivo della ricerca è lo sviluppo di materiali catodici a base di  $\text{LiMnPO}_4$  per la realizzazione di batterie litio-ione che operando con elettroliti convenzionali abbiano un'energia specifica superiore a quella delle batterie sul mercato.

La ricerca include la sintesi di polveri di  $\text{LiMnPO}_4$  e di  $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$  ricoperte di carbone, la loro caratterizzazione strutturale e morfologica, la preparazione degli elettrodi con i materiali sintetizzati e la loro caratterizzazione elettrochimica in semicelle contro litio ed in configurazione di batteria litio-ione con anodi sviluppati da altri partner, in elettroliti convenzionali a base di miscele di carbonati organici e  $\text{LiPF}_6$  ed anche in nuovi elettroliti liquidi e polimerici in vista di ulteriori nuovi sviluppi. Due sono le tipologie di sintesi seguite: sintesi sol-gel in acqua, sia partendo da precursori non totalmente solubili (sol-gel I), che rappresenta un'ottimizzazione di una delle sintesi proposte il precedente anno, che da precursori totalmente solubili (sol-gel II) e sintesi con la tecnica dei polioli. La caratterizzazione elettrochimica include cicli di carica (CC-CV) –scarica (CC) a diverse C-rate e diverso cut-off di potenziale a due temperature, e test per la valutazione della capacità di carica, di scarica e della stabilità delle celle a ripetuti cicli, condotti anche secondo protocolli concordati con ENEA.

## Descrizione delle attività svolte e risultati

### *LiMnPO<sub>4</sub>(M100) e LiMn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub>(MF8020) da sintesi sol-gel (I)*

#### *Sintesi sol-gel (I) e caratterizzazione strutturale, morfologica ed elementare dei materiali sintetizzati*

Le sintesi sol gel di polveri di LiMnPO<sub>4</sub>(M100-I) e di LiMn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub> (MF8020-I) ricoperto di carbone sono state condotte partendo dai precursori in rapporto stechiometrico come riportato in Tabella 1 e 2; l'acido citrico fungeva da agente chelante e precursore per la formazione del *coating* di carbone. Tale tipo di sintesi, già condotta il precedente anno con l'ausilio delle microonde nella fase di gelificazione, è stata riproposta partendo da maggiori quantità di reagenti ed utilizzando un riscaldamento più blando su piastra riscaldante per ottenere una maggiore quantità di prodotto e per un migliore controllo della reazione. Le polveri dei reagenti (commerciali) venivano addizionate in un becker contenente 100-150 ml di H<sub>2</sub>O milliQ nell'ordine con cui compaiono nelle Tabelle 1 e 2 ed i pesi indicati tengono conto della purezza dei reagenti.

Tabella 1. Reagenti della sintesi di LiMnPO<sub>4</sub>/C

Materiale	PM	purezza	massa (g)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	86.08*%	4.857
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	115.79	95%	2.600
MnCO <sub>3</sub>	114.95	>99.9%	7.357
Acido citrico	210.14	100%	13.45

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

Tabella 2. Reagenti della sintesi di LiMn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub>/C

Materiale	PM	purezza	massa (g)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	86.08*%	2.436
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	115.79	95%	1.292
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	179.90	99%	1.170
MnCO <sub>3</sub>	114.95	>99.9%	2.942
Acido citrico	210.14	100%	6.720

Il sistema inizialmente appariva eterogeneo, essendo i reagenti non completamente solubili in acqua, e dopo agitazione il sistema assumeva un colore marrone caratteristico del MnCO<sub>3</sub>. Fino dall'inizio si aveva sviluppo di CO<sub>2</sub> ed il pH si attestava intorno a 1-2 a causa della presenza di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e acido citrico e nel tempo la sospensione assumeva colore giallo a testimonianza dell'avanzare della gelificazione. Quando la maggior parte dell'acqua era evaporata (ca. 1 giorno) il tutto veniva trasferito in una capsula Petri, e la temperatura della piastra riscaldante veniva elevata a 250-300°C per eliminare tutta l'acqua. Si otteneva un composto abbastanza omogeneo di colore giallo-marrone che veniva macinato in un mortaio. La polvere veniva poi pirolizzata in un forno tubolare *Carbolite* a 700°C per 1 ora sotto flusso di Argon (200 cc/min) ottenendo una polvere nera (colore dovuto al *coating* di carbone). Le polveri delle olivine sintetizzate venivano macinate a umido (acetone) in mulino planetario a 300 rpm per 6 h (step da 30' con intervalli di ca. 5' per lasciar raffreddare la giara) in giara di WC con 20 sfere (diametro 10 mm) di WC. Al termine la giara veniva lasciata aperta all'aria per far evaporare l'acetone e quindi la polvere veniva seccata una notte in Buchi a 60°C sotto vuoto dinamico. La Figura 1 schematizza i vari passaggi della preparazione delle olivine mediante sintesi sol-gel.

Le polveri dei materiali sintetizzati erano caratterizzate mediante analisi XRD (*X-Ray diffraction*), SEM (*scanning electron microscopy*), HRTEM (*high resolution transmission electron microscopy*) con abbinata X-EDS (*X- Energy dispersion spectroscopy*) e TGA (*thermogravimetric analysis*).

La Figura 2 mostra i diffrattogrammi delle polveri di LiMnPO<sub>4</sub> (I) e di LiMn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub> (I): tutti i picchi sono caratteristici dei prodotti attesi e questo dimostra l'efficacia delle sintesi; la dimensione dei cristalliti valutata mediante l'equazione di Scherrer dal picco 020 sono risultate rispettivamente di 43 e 34 nm.

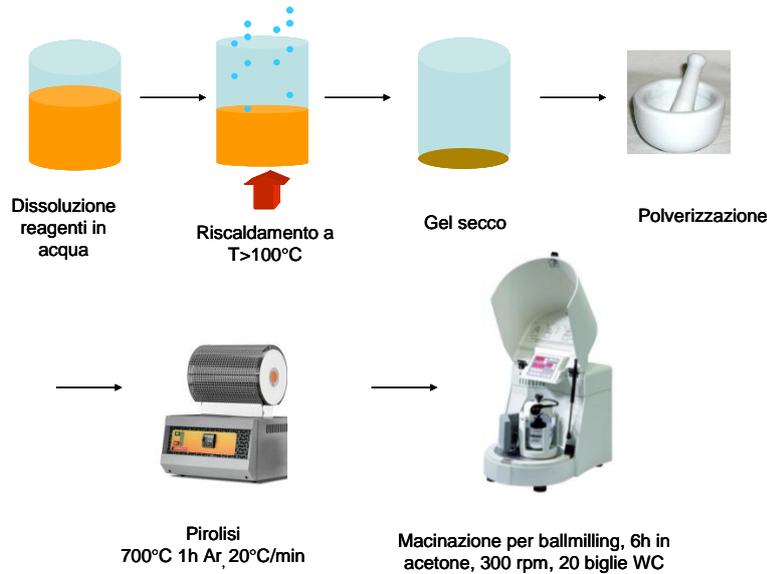


Figura 1. Step della sintesi sol gel delle polveri di M100 e MF8020

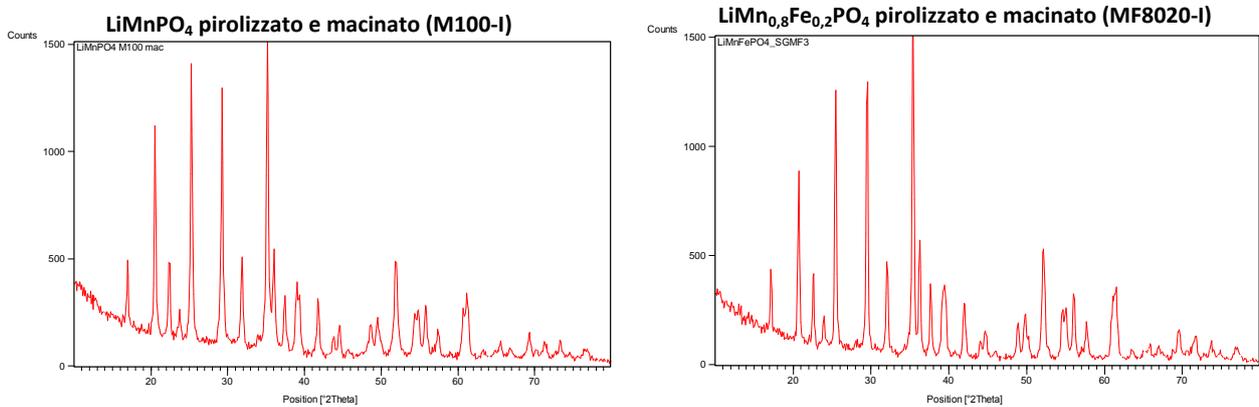


Figura 2- XRD di LiMnPO<sub>4</sub> e di LiMn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub> da sintesi sol-gel (I).

La presenza del *coating* di carbone sul particolato dei materiali sintetizzati è stata ben evidenziata dall'analisi HRTEM con abbinato sistema di analisi X-EDS, come mostrato in Figura 3 per l'olivina mista LiMn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub>/C (MF8020-I).

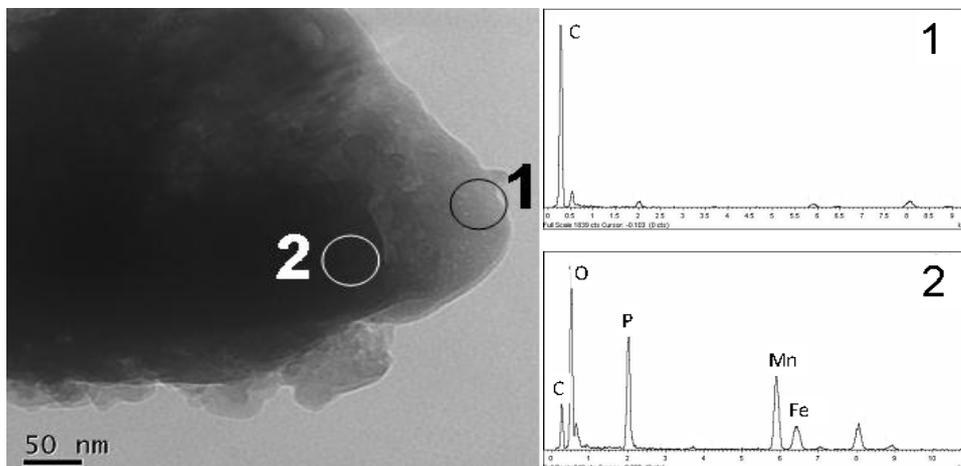


Figura 3. HRTEM di MF8020-I e X-EDS delle due zone evidenziate.

Il contenuto di carbone di ricoprimento di ciascun materiale è stato valutato mediante TGA, riscaldando il campione in flusso di O<sub>2</sub> da temperatura ambiente fino a 700°C (velocità di riscaldamento 10°/min). A partire dai 300°C e fino ai 500°C l'ossigeno brucia tutto il carbone lasciando solo LiMnPO<sub>4</sub> dal campione contenente il litio manganese fosfato ricoperto di carbone, e LiMnPO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dal campione LiMn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub>/C, come mostrato in Figura 4, evidenziando che i due materiali sintetizzati avevano un contenuto di carbone di ca. 6%wt. e 11%wt., rispettivamente.

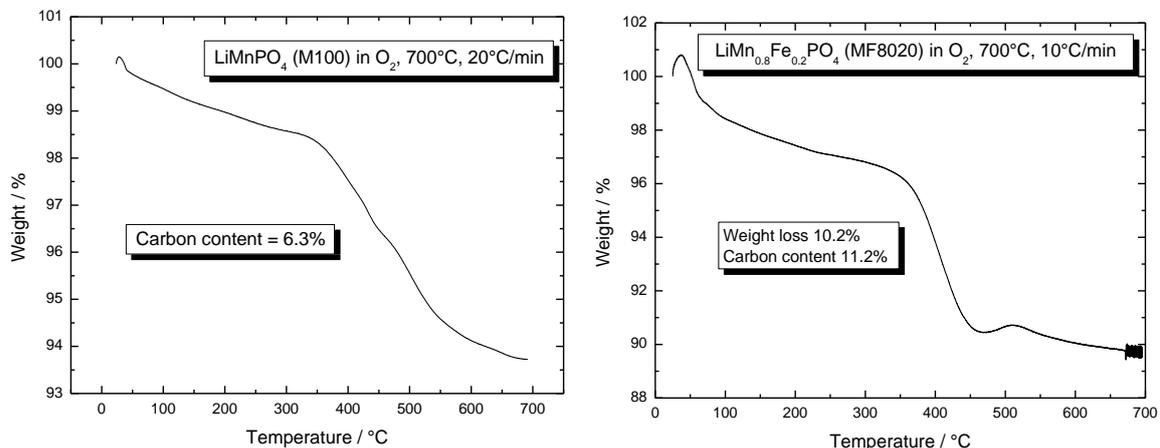


Figura 4. TGA in O<sub>2</sub> delle polveri sintetizzate mediante sintesi sol-gel (I).

### Preparazione degli elettrodi a base di M100-I e di MF8020-I e codici

Elettrodi circolari venivano punzonati da stese su alluminio di materiale composito avente la seguente formulazione: 85%wt LiMnPO<sub>4</sub>/C oppure LiMn<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub>/C, 10%wt C SuperP, 5%wt PVDF (polivinilenfluoruro) Kynar HSV 900; pertanto il contenuto di materiale attivo nelle due tipologie di elettrodi compositi era 79,9%wt nel composito a base di M100-I e di 75,6%wt in quello a base di MF8020-I. Le stese venivano preparate secondo la seguente procedura: le tre polveri (peso totale 1,0 g) venivano omogeneizzate a secco mediante un omogeneizzatore IKA Ultra-Turrax Tube Dispenser in una provetta di polipropilene (BMT-20) (15 cm<sup>3</sup>) contenente 9 sfere di vetro di diametro di 5 mm e le condizioni operative erano: 3000 giri/min, per 10 minuti. Quindi venivano preparate delle slurry aggiungendo 2,1 mL di N-metilpirrolidone (NMP) alle polveri precedentemente omogeneizzate ed il tutto veniva ulteriormente trattato all'omogeneizzatore per 29 minuti a 3000 giri. Dalle slurry venivano preparate delle stese (ca. 9 x 10 cm) su collettore di Al, precedentemente sottoposto ad etching (in KOH 5% wt. per 1 minuto e lavato con acqua millipore), utilizzando un Mini Coating machine (Hohsen Corporation); condizioni operative: distanza del rullo: 10 mil (= 250 μm), velocità: 10 (= 0,3 cm s<sup>-1</sup>). Le stese venivano seccate a 60°C per una notte. Dopo la punzonatura gli elettrodi, denominati rispettivamente elettrodi della serie "M" e della serie "J", i cui codici di elettrodo sono riportati in Tabella 3 e 4, aventi un'area di 0,64 cm<sup>2</sup> (massa collettore Al 1,61 mg per la stesa a base di M100-I, 1,68 mg per la stesa a base di MF8020-I, elettrodi J1-J26, e 1,65 mg per J27-J29), venivano pressati con pressa E-Z Press 12 tons (ICL-International Crystal Laboratories) esercitando su ogni elettrodo una forza di 3000 psi per 3 minuti ad eccezione degli elettrodi J13-J19 pressati a 6000 psi per 30 s; quindi gli elettrodi erano seccati a 150°C sotto vuoto dinamico per 2 h. In Tabella 4 è riportato anche un elettrodo (T4) preparato con diverso legante (Teflon, PTFE) al fine di valutare eventuali differenze nelle prestazioni elettrochimiche rispetto agli altri elettrodi con PVDF come legante.

Tabella 3. Elettrodi a base di M100 - I

Codice elettrodo	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo	Elettrolita; Cut-off (V vs. Li); T (°C)
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>	
M1	2,18	1,74	2,72	-
M2	3,33	2,66	4,15	
M3	3,79	3,03	4,73	
M4	5,01	4,00	6,25	LP30; 2,3 / 4,4; 30
M5	2,39	1,91	2,98	LP30; 2,3 / 5,0; 50
M6	2,24	1,79	2,79	LP30; 2,3 / 4,4; 50

Tabella 4. Elettrodi a base di MF8020-I

Codice elettrodo	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo	Elettrolita; Cut-off (V vs. Li); T (°C)
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>	
J1	4,57	3,46	5,41	LP30; 2,3 / 4,4; 30
J2	4,30	3,25	5,08	LP30; 2,3 / 4,4; 50
J3	3,91	2,96	4,63	
J4	3,80	2,87	4,48	
J5	2,09	1,58	2,47	PYR <sub>14</sub> TFSI – LiTFSI; 2,3 / 4,4; 50
J6	2,15	1,63	2,54	-
J7	1,43	1,08	1,69	
J8*	0,36	0,27	0,43	PEO ZrO <sub>2</sub> LiTf; 2,3 / 4,4; 100
J9*	0,31	0,23	0,37	-
J10	3,45	2,61	4,08	LP30; 2,3 / 5,0; 50
J11	3,76	2,84	4,44	-
J12	4,30	3,25	5,08	LP30; 2,3 / 4,4; 50
J13	2,91	2,20	3,44	-
J14	4,18	3,16	4,94	LP30; 2,3 / 4,4; 50
J15	4,03	3,05	4,76	
J16	2,88	2,18	3,40	-
J17	3,40	2,57	4,02	LP30; 2,3 / 4,4; 50
J18	2,64	2,00	3,12	-
J19	2,43	1,84	2,87	
J20	1,48	1,12	1,75	-
J21	1,85	1,40	2,19	
J22	4,87	3,68	5,46	LF30; 2,3 / 4,4; 50
J23	2,72	2,06	3,22	-
J24	1,48	1,12	1,75	
J25	1,56	1,18	1,84	
J26	1,26	0,95	1,49	
J27	2,21	1,67	2,61	
J28	1,92	1,45	2,27	
J29	3,65	2,76	4,31	
T4	4,80	3,42	2,19	LP30; 2,3 / 4,4; 50

\* elettrodi di area 0,31 cm<sup>2</sup> per cella con elettrolita polimerico (collettore Al 0,62 mg)

Gli elettrodi venivano assemblati in celle tipo Swagelok con Li metallico in eccesso come contro elettrodo e riferimento, utilizzando separatori in vetro Whatman GF/D da 0,4 mm imbibiti dell'elettrolita, generalmente etilcarbonato (EC):dimetilcarbonato (DMC) 1:1-LiPF<sub>6</sub> 1 M (LP30); celle della stessa tipologia sono state assemblate anche con elettrolita EC:DMC 1:1- (litiotris(pentafluoroetil) trifluorofosfato) LiFAP 1M (LF30) oppure a base di liquido ionico (1metil1butilpirrolidiniobis (trifluorometilsolfonil)imide) PYR<sub>14</sub>TFSI-LiTFSI 1M, e celle a due elettrodi sono state assemblate con elettrolita polimerico PEO/ZrO<sub>2</sub>-litio triflato (LiTf). L'assemblaggio e la sigillatura delle celle era fatta in dry box in atmosfera di Ar (Mbraun Labmaster 130, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> < 1ppm). In Tabella 3 e 4 sono riportati oltre ai codici degli elettrodi testati elettrochimicamente mediante cicli di carica (CC-CV) /scarica (CC), i pesi del materiale composito e del materiale attivo dell'elettrodo, i potenziali di cut-off e le temperature di lavoro; le capacità di elettrodo di seguito riportate sono riferite alla massa del materiale attivo.

### Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di M100-I e di MF8020-I

#### Elettrodi a base di M100-I

La Figura 5 mostra il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica/scarica, carica CC C/10-CV C/30 e scarica CC C/10, con cut off di potenziale 2,3 / 4,4 V, in LP30 a 30°C della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo M4, e la capacità specifica dell'elettrodo a diverso numero di cicli.

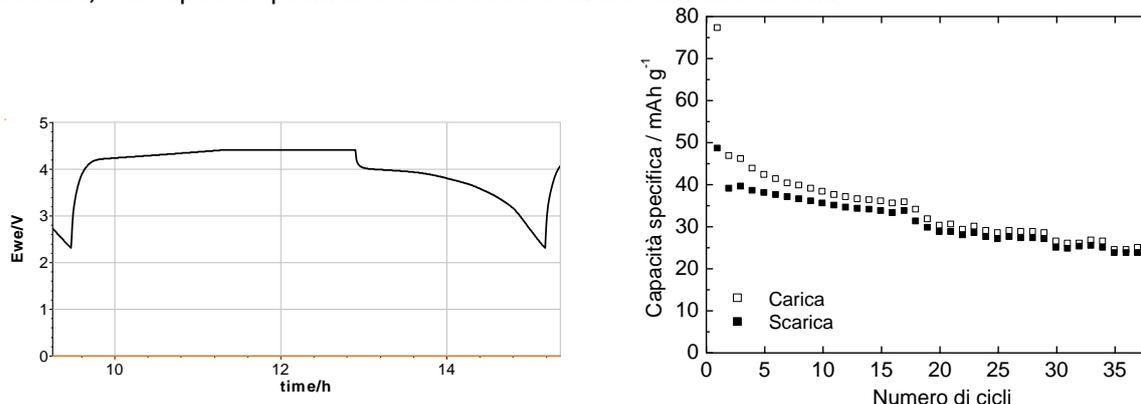


Figura 5. Profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica (CC C/10-CV C/30 e CC C/10) in LP30 a 30°C della cella vs. Li con elettrodo M4 e capacità specifica dell'elettrodo a diverso numero di cicli.

Le Figura 6 mostra il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica CC C/10-CV C/30 e scarica CC C/10, con cut off di potenziale 2,3 / 4,4 V, in LP30 a 50°C della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo M6, e la capacità specifica dell'elettrodo a diverso numero di cicli.

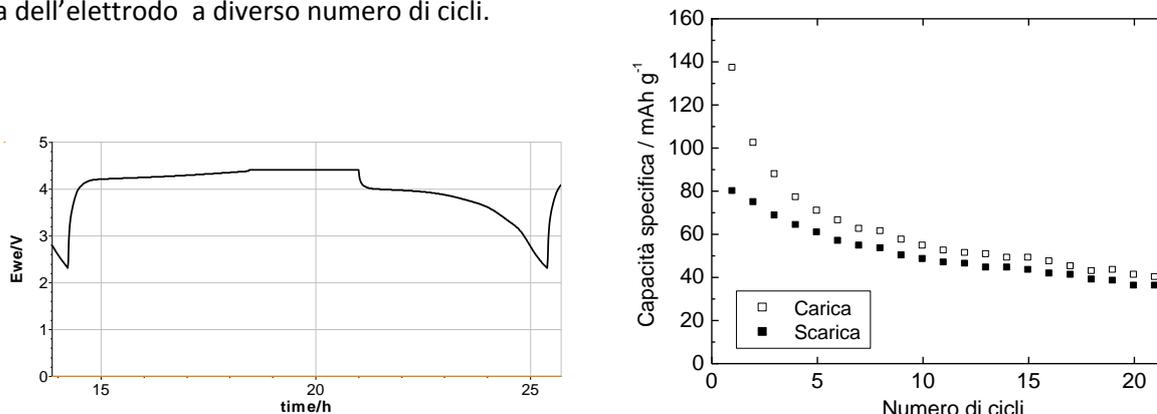


Figura 6. Profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica a C/10 in LP30 a 50°C della cella vs. Li con elettrodo M6 e capacità specifica a diverso numero di cicli.

La Figura 7 mostra invece il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica a C/10 con cut-off 2,3- 5,0 V vs. Li della cella con elettrodo M5, a 50°C in LP30 e la capacità specifica di scarica e l'efficienza dell'elettrodo, a diverso numero di cicli.

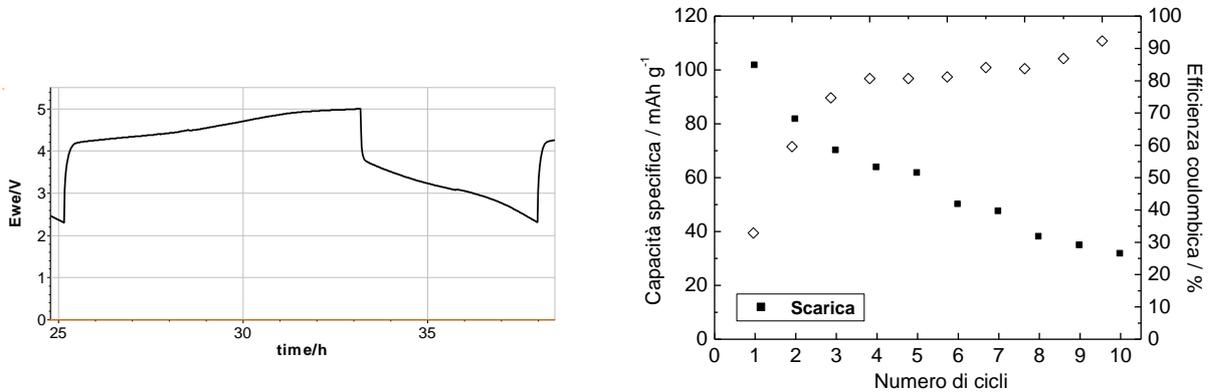


Figura 7. Profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica a C/10 in LP30 a 50°C della cella vs. Li con elettrodo M5 e capacità specifica di scarica ed efficienza, a diverso numero di cicli.

Il LiMnPO<sub>4</sub>/C preparato mediante sintesi sol-gel (I) ha mostrato prestazioni scadenti anche espandendo il potenziale di carica a valori più positivi ed innalzando la temperatura fino a 50°C; pertanto sintesi di questo materiale sono state condotte seguendo altre procedure, come riportato nel seguito.

#### Elettrodi a base di MF8020-I

La Figura 8 mostra il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica/scarica, carica CC C/10-CV C/30 e scarica CC C/10, con cut-off di potenziale 2,3/ 4,4 V, in LP30 a 30°C della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo J1, che ben evidenzia i processi a carico del ferro e del manganese, e la capacità specifica dell'elettrodo a diverso numero di cicli; i valori di capacità specifica non sono ancora soddisfacenti in quanto troppo lontani dal valore teorico.

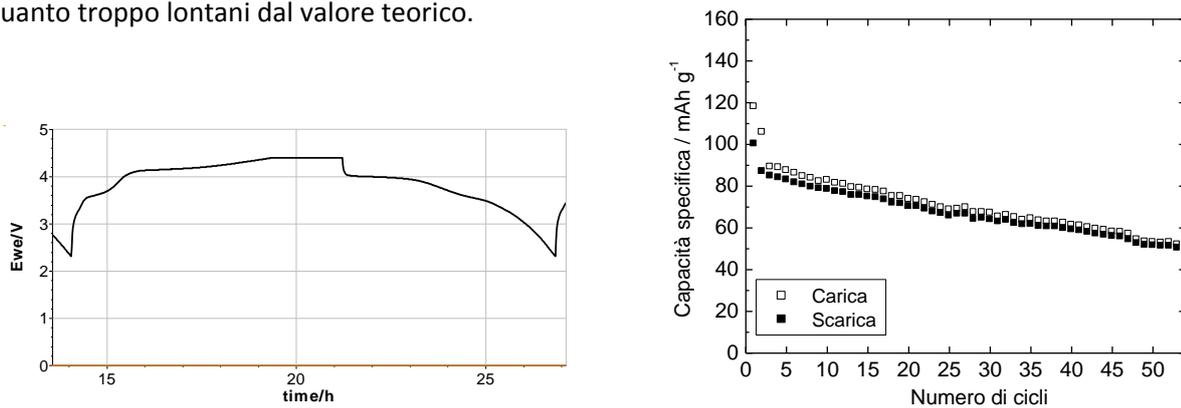


Figura 8. Profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica (CC C/10-CV C/30 e CC C/10) in LP30 a 30°C della cella vs. Li con elettrodo J1 e capacità specifica dell'elettrodo a diverso numero di cicli.

Sono stati quindi condotti test a temperatura maggiore e la Figura 9 mostra il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica (CC C/10-CV C/30 e CC C/10) e la capacità specifica dell'elettrodo J2 con il numero di cicli in LP30 a 50°C, mentre la Figura 10 mostra la capacità specifica dell'elettrodo J3 con il numero di cicli. L'elettrodo J3 è stato testato nelle stesse condizioni dell'elettrodo J2 per i primi 16 cicli e quindi caricato sempre nelle stesse condizioni, ma scaricato a C/5, C/3 e 1C, ed i profili di potenziale di tali scariche sono mostrati in Figura 11.

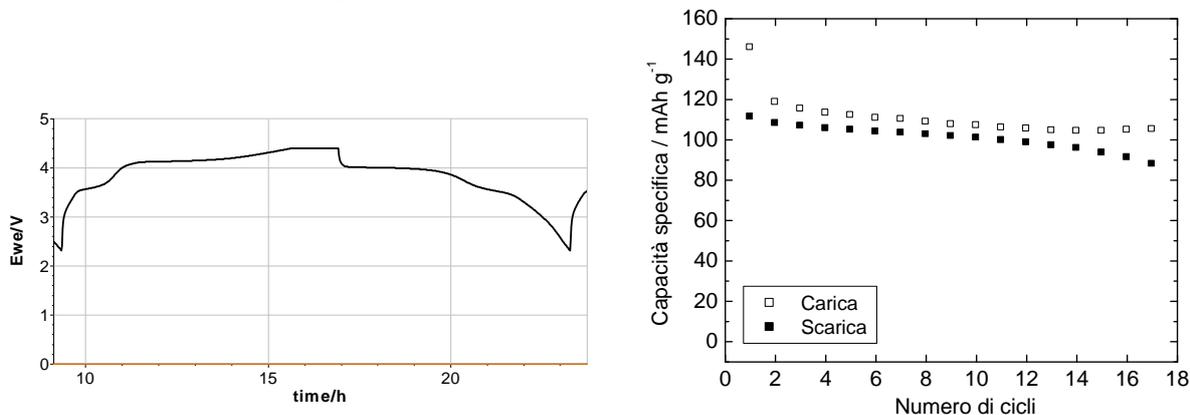


Figura 9. Profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica (CC C/10-CV C/30 e CC C/10) in LP30 a 50°C della cella vs. Li con elettrodo J2 e capacità specifica a diverso numero di cicli.

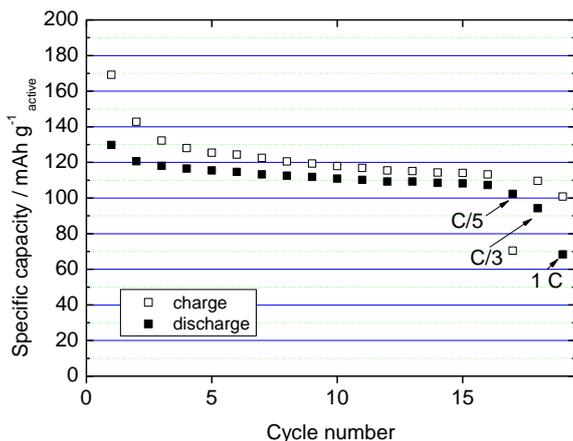


Figura 10. Capacità specifica dell'elettrodo J3 a diverso numero di cicli di carica e scarica in LP30 a 50°C: CC C/10-CV C/30 e CC C/10 per i primi 16 cicli e caricato sempre nelle stesse condizioni, ma scaricato a C/5, C/3 e 1C, nei tre cicli successivi.

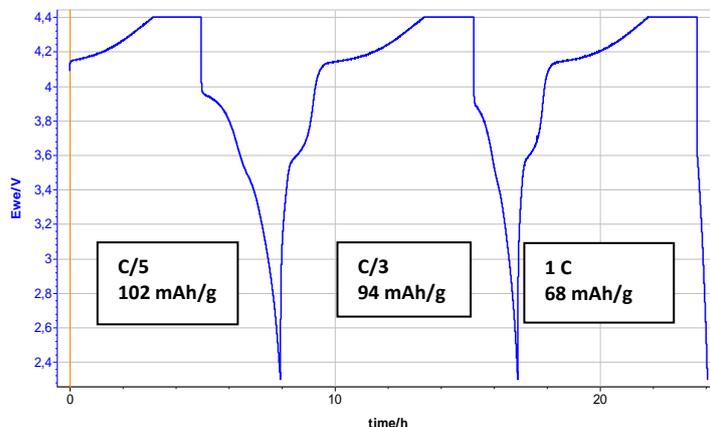


Figura 11. Profili di potenziale della scarica a C/5, C/3 e 1C dell'elettrodo J3 in LP30 a 50°C con carica CC C/10-CV C/30 e CC C/10, dopo 16 cicli profondi di carica e scarica.

I risultati ottenuti a 50°C con gli elettrodi J2 e J3 oltre a mostrare la buona riproducibilità del comportamento del materiale catodico a base di MF8020 (I), confermata anche dai risultati ottenuti con gli elettrodi J14, J15 e J17 (non riportati nel testo), evidenziano che la capacità specifica degli elettrodi a base di MF8020 (I) è significativamente superiore a quella degli elettrodi a base di M100 (I), come pure la stabilità a ripetuti cicli profondi di carica e scarica. Inoltre MF8020 (I) mostra una buona capacità di scarica anche all'aumentare della C-rate di scarica fino a 1C.

Inoltre, in LP30 a 50°C è stato caratterizzato anche l'elettrodo T4, preparato con PTFE come legante; la Figura 12 che mostra il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica, CC C/10-CV C/30 e CC C/10, e la capacità specifica di carica e scarica in funzione del numero di cicli, evidenzia che non vi è alcun vantaggio nell'uso del PTFE al posto del PVDF.

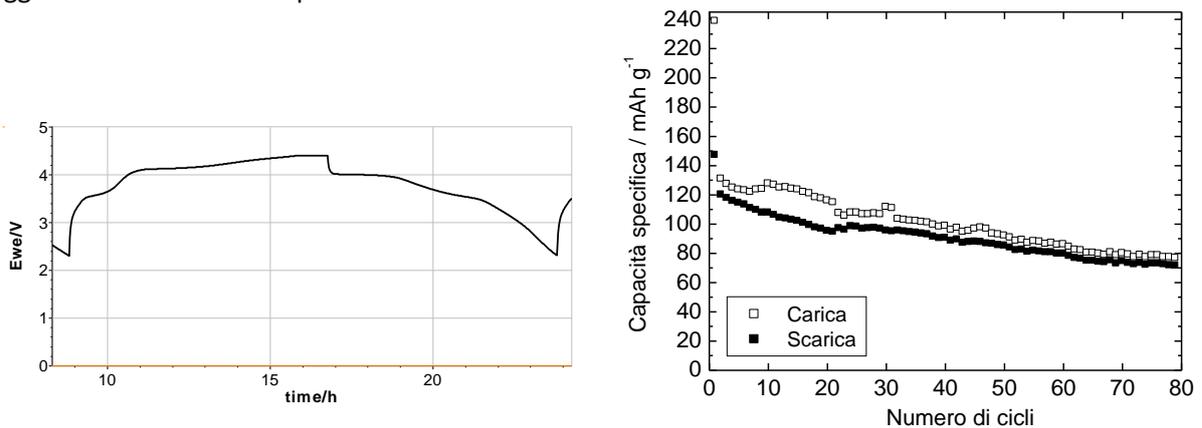


Figura 12. Profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica (CC C/10-CV C/30 e CC C/10) in LP30 a 50°C della cella vs. Li con elettrodo T4 e capacità specifica a diverso numero di cicli.

Elettrodi della serie J sono stati anche caratterizzati in LF30 (elettrolita che presenta un campo di stabilità a potenziali positivi leggermente superiore a quello dell'elettrolita LP30) espandendo il potenziale di carica degli elettrodi fino a 4,6 V vs. Li. La Figura 13 mostra il profilo di carica e scarica CC C/10-CV C/30 e CC C/10 del 2° ciclo e la capacità specifica di carica e scarica dei primi 10 cicli a 50°C. E' da sottolineare l'alta efficienza coulombica fin dal 1° ciclo (significativamente superiore a quella generalmente registrata in LP30) e l'alta capacità specifica iniziale, 140 mAh/g, ma a partire dal 10° ciclo si è osservato un calo di capacità fino a raggiungere ca. 100 mAh/g.

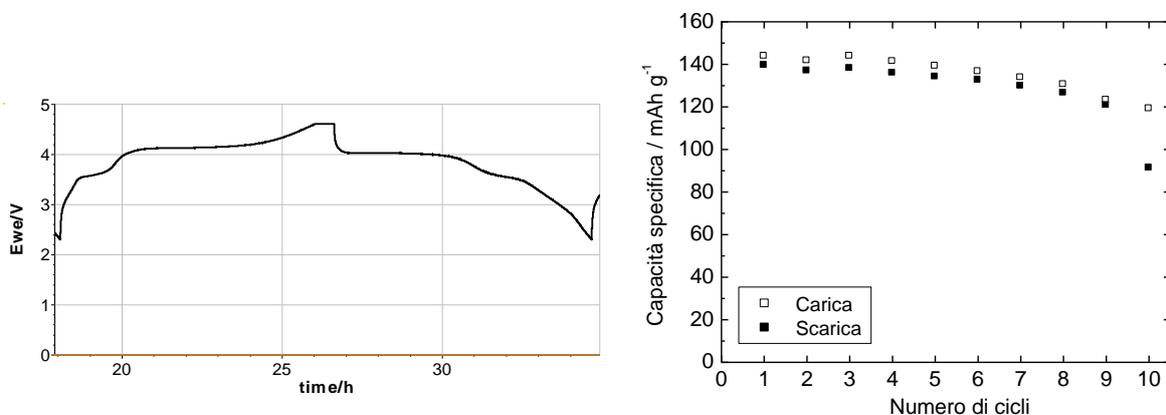


Figura 13. Profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica (CC C/10-CV C/30 e CC C/10) in LF30 a 50°C della cella vs. Li con elettrodo J29 e capacità specifica a diverso numero di cicli.

Inoltre, gli elettrodi della serie J sono stati caratterizzati anche in liquido ionico-sale di litio a 50°C ed elettrolita polimerico a 100°C, in vista di sviluppi di nuove celle con materiale catodico a base di  $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$ .

La Figura 14 mostra il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica/scarica, carica CC C/10-CV C/30 e scarica CC C/10, con cut-off di potenziale 2,3/4,4 V, in  $\text{PYR}_{14}\text{TFSI-LiTFSI}$  a 50°C della cella vs. Li assemblata con l'elettrodo J5 e la capacità specifica con il numero dei cicli; i risultati ottenuti evidenziano il buon funzionamento di tale materiale in liquido ionico.

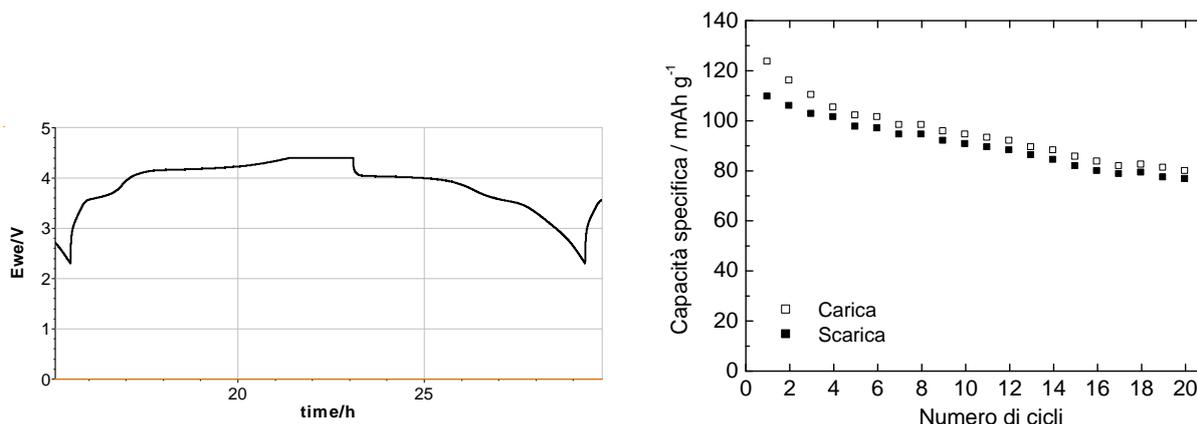


Figura 14. Profilo di potenziale del 2° ciclo di carica e scarica (CC C/10-CV C/30 e CC C/10) in  $\text{PYR}_{14}\text{TFSI-LiTFSI}$  a 50°C della cella vs. Li con elettrodo J5 e capacità specifica a diverso numero di cicli.

La Figura 15 mostra il profilo di potenziale del 2° ciclo di carica/scarica con carica CC C/5-CV C/10 e scarica CC C/5 e del 3° ciclo con carica CC C/3,3-CV C/10 e scarica CC C/5, con cut-off di potenziale 2,3/4,4 V, della cella  $\text{Li//LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$  assemblata con elettrolita polimerico  $\text{PEO/ZrO}_2\text{-LiTf}$  e l'elettrodo J8 a 100°C. Su tale cella sono stati anche eseguiti test ad impulsi (1C) a diversi stati di carica della batteria secondo il protocollo US-DOE per applicazioni delle batterie nei veicoli elettrici, ma i risultati non vengono qui riportati in quanto la cella raggiungeva i potenziali di cut-off prima dell'80% di profondità di scarica, valore che da protocollo deve essere soddisfatto.

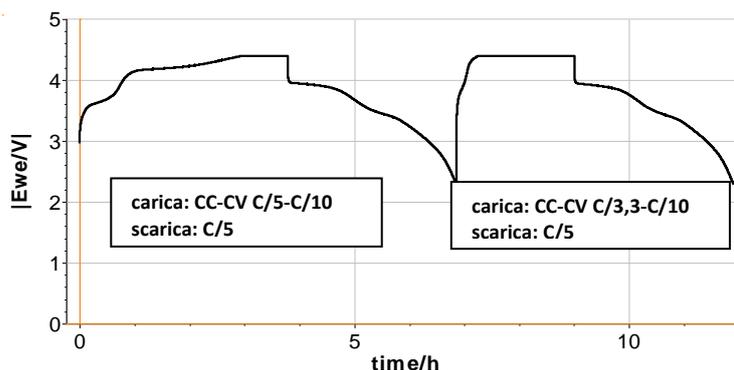


Figura 15. Profili di potenziale del 2° ciclo e 3° ciclo di carica e scarica della cella  $\text{Li//LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$  con elettrolita polimerico  $\text{PEO/ZrO}_2\text{-LiTf}$  ed elettrodo J8 a 100°C.

### Confronto delle prestazioni elettrochimiche di M100 e MF8020

Per ben evidenziare la differente prestazione elettrochimica degli elettrodi a base di  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  e di  $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4/\text{C}$  da sintesi sol-gel (I) la Figura 16 riporta i profili di potenziale di scarica a C/10 dei due elettrodi caricati fino a 4,4 V vs. Li a C/10- CV(C/30) in LP30 a 50°C.

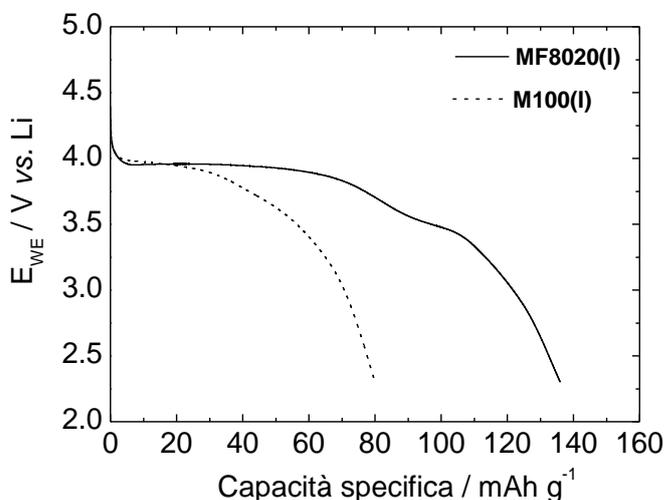


Figura 16. Confronto delle curve di scarica a C/10 di elettrodi a base di M100 e MF8020 da sintesi sol-gel (I) in LP30 a 50°C.

### *LiMnPO<sub>4</sub> da sintesi con il metodo dei polioli*

#### *Sintesi e caratterizzazione strutturale e morfologica dei materiali sintetizzati con il metodo dei polioli*

Sono state effettuate due sintesi di  $\text{LiMnPO}_4$  utilizzando la tecnica dei polioli. La sintesi (I) è stata condotta seguendo le indicazioni riportate nel lavoro di Wang et al. [3], dove il materiale ottenuto mostra ad oggi le migliori prestazioni in assoluto erogando la capacità teorica. La sintesi (II) è stata condotta, sempre a partire dagli stessi reagenti, seguendo le indicazioni riportate in un brevetto [4] dello stesso gruppo di ricerca nel quale venivano fornite informazioni più dettagliate ed era presente uno step di calcinazione. In Tabella 5 sono riportati i reagenti per entrambe le sintesi.

Tabella 5. Reagenti per la sintesi di  $\text{LiMnPO}_4$  con il metodo dei polioli

Materiali	PM	moli	massa (g)
Mn acetato tetraidrato	245,09	0,03	7,3527
$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	103,93	0,03	3,1179

Solvente: dietilenglicole (DEG)

#### Sintesi di $\text{LiMnPO}_4\text{-P(I)}$

Una soluzione di Mn acetato (0,03 moli in 15 ml acqua milliQ) veniva versata in 100 mL di DEG e termostata, sotto agitazione, per 1h a  $T \geq 100^\circ\text{C}$ . Alla soluzione, che presentava pH 7, erano quindi aggiunti 15 mL (ca. 1 mL/min) di soluzione 2M di  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  (in acqua milliQ). La soluzione era mantenuta a  $100^\circ\text{C}$  per 4 h e quindi il prodotto era filtrato e lavato 3 volte con etanolo; quindi era posto prima in

stufa a 60°C e poi in fornello Buchi sotto vuoto a 120°C per 2h. Dopo completo seccaggio la massa del prodotto, di colore bianco, era 2,81 g e la resa del 60%. Seguendo le indicazioni del patent [4] si è provato anche a calcinare una parte del prodotto a 350°C in aria.

### Sintesi di LiMnPO<sub>4</sub>-P(II)

La sintesi P(II) è stata condotta seguendo solo alcune delle indicazioni del patent (che utilizzava Li acetato diidrato e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e acido acetico glaciale). La soluzione di Mn acetato (0,03 moli in 20 mL) in DEG (100 mL), ottenuta come sopra descritto, era mantenuta a 140°C per 1 h (pH=7-8). Venivano aggiunti 2 mL di acido acetico glaciale (pH=7) e LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0.03 moli in 20 mL milliQ), 1 goccia ogni 3 s. La soluzione era poi messa a riflusso per 7 h a 180°C e quindi lavata e seccata. La massa del prodotto, di colore rosa-bianco, era 4,4 g e la resa del 93%. Il prodotto è stato calcinato in aria a 350°C o 500°C per 1h.

### Caratterizzazione strutturale e morfologica di LiMnPO<sub>4</sub>-P(I) e LiMnPO<sub>4</sub>-P(II)

La Figura 17 mostra i diffrattogrammi delle polveri di LiMnPO<sub>4</sub>-P(I) ottenuto dalla prima sintesi senza lo step di calcinazione, di LiMnPO<sub>4</sub>-P(I-350) ottenuto con lo step di calcinazione a 350°C e di LiMnPO<sub>4</sub>-P(II-350) ottenuto dalla seconda sintesi e calcinato a 350°C. I diffrattogrammi sono molto simili a quello riportato sul lavoro di riferimento [3] e mostrano un rapporto dei riflessi 311 e 020 di circa 0,8-0,9; tale rapporto è diverso rispetto a quello riportato nello spettro standard dove il picco 311 è il più alto, ed è indicativo dell'orientazione dei *platelet* nel piano *a-c*, che è quello attivo per l'inserzione e l'estrazione degli ioni litio. Nella Figura 17 è anche riportata l'immagine SEM di LiMnPO<sub>4</sub>-P(I) in cui è ben evidente la struttura a *platelet*, evidenziata anche dagli Autori dell'articolo e del Patent di riferimento.

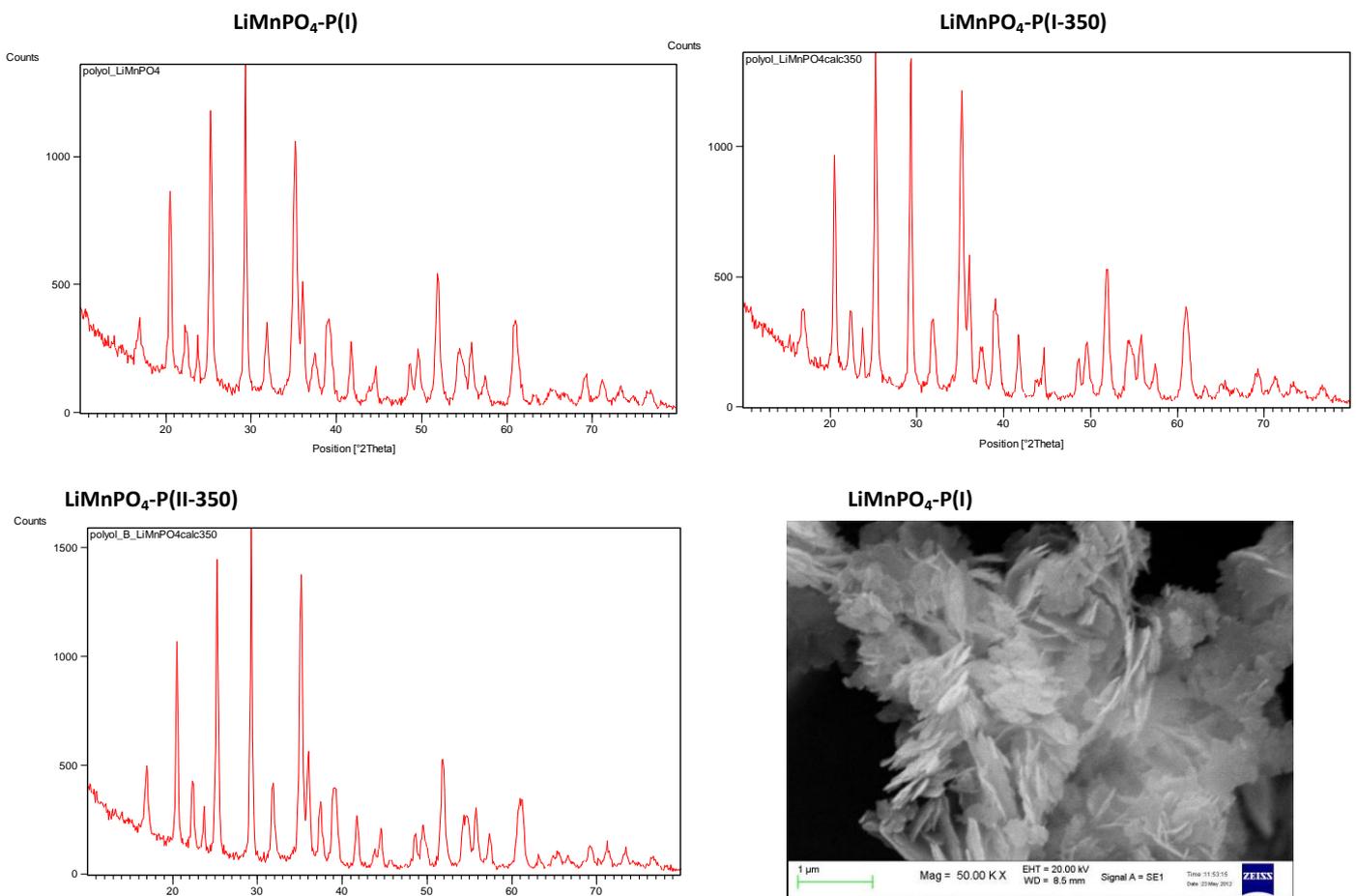


Figura 17. XRD di LiMnPO<sub>4</sub> da varie procedure di sintesi con il metodo dei polioli e SEM di LiMnPO<sub>4</sub>-P(I).

### Preparazione degli elettrodi a base di $\text{LiMnPO}_4\text{-P(I)}$ , $\text{LiMnPO}_4\text{-P(I-350)}$ , $\text{LiMnPO}_4\text{-P(II-350)}$ , $\text{LiMnPO}_4\text{-P(II-500)}$ e codici

Le polveri di  $\text{LiMnPO}_4$  provenienti dalle varie procedure di sintesi mediante il metodo dei polioli e C Super P in rapporto 80:20 w/w sono stati miscelati e macinati in mulino planetario (300 rpm 3h, giara di WC da 12 mL con 25 biglie di WC). Successivamente venivano preparate le *slurry* macinando a 250 rpm per 20' C- $\text{LiMnPO}_4\text{-P(I)}$ , C SuperP e PVDF in rapporto in peso 90,5:2:7,5, mentre per C- $\text{LiMnPO}_4\text{-P(I-350)}$ , C- $\text{LiMnPO}_4\text{-P(II-350)}$  e C- $\text{LiMnPO}_4\text{-P(I-500)}$  il rapporto in peso dei componenti era 90:5:5; quindi venivano aggiunti 1,9 mL di NMP e la macinazione proseguiva per 20'. Le *slurry* venivano poi depositate mediante *Mini coating machine* (con distanza della lama 10, 9 e 8 mil) su collettore di Al precedentemente sottoposto ad *etching* come descritto nella sezione precedente. Le stese erano prima mantenute a 60°C in stufa per la completa evaporazione del solvente e seccate a 120°C per 2h. Elettrodi circolari di area 0,64 cm<sup>2</sup> venivano punzonati e pressati a 3000 psi per 180". Tutti gli elettrodi sono stati caratterizzati elettrochimicamente in celle vs. Li in LP30. I codici degli elettrodi, provenienti dalle varie sintesi sono riportati in Tabella 6 dove sono anche indicati il tipo di sintesi, la massa di materiale composito e attivo, il carico di materiale attivo e la massa del collettore di corrente (c.c.).

Tabella 6. Elettrodi a base di  $\text{LiMnPO}_4$  da sintesi con il metodo dei polioli

Codice elettrodo	Tipo di sintesi	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo	c.c. Al	Cut-off (V vs. Li); T (°C)
		mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>	mg	
P2	$\text{LiMnPO}_4\text{-P (I)}$	4,54	3,27	5,11	2,19	2,7-4,6; 30
P4		4,12	2,97	4,64		-
P6		4,82	3,47	5,42		-
X4	$\text{LiMnPO}_4\text{-P (I-350)}$	2,88	2,07	3,24	2,27	2,3-4,7 (4,9); 30
X6		3,18	2,29	3,58		-
Z5	$\text{LiMnPO}_4\text{-P(II-350)}$	2,72	1,95	3,05	2,45	2,3-4,9; 30
Z6		2,23	1,60	2,50		2,3-4,4; 30
Y2	$\text{LiMnPO}_4\text{-P(II-500)}$	3,10	2,23	3,49	1,69	2,3-4,4; 50
Y4		3,71	2,67	4,17		-

### Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di $\text{LiMnPO}_4\text{-P(I)}$ , $\text{LiMnPO}_4\text{-P(I-350)}$ , $\text{LiMnPO}_4\text{-P(II-350)}$ , $\text{LiMnPO}_4\text{-P(II-500)}$

La Figura 18, mostra il profilo di potenziale del 1° e del 2° ciclo di carica - scarica galvanostatica a C/10 con cut-off tra 2,7 e 4,6 V vs. Li dell'elettrodo P2 in LP30 a 30°C e la capacità specifica verso il numero dei cicli, mentre la Figura 19 mostra i profili di potenziale e la capacità vs. il numero di cicli dell'elettrodo X4 ciclato alla stessa temperatura e nell'intervallo di potenziale 2,3 – 4,7 V vs. Li. Entrambe le figure evidenziano le scarse prestazioni del materiale da noi sintetizzato, a differenza di quanto riportato dagli autori dell'articolo di riferimento, anche nel caso del materiale successivamente calcinato a 350°C, la cui capacità specifica al primo ciclo è di solo 68 mAh/g, valore che aumentava a 71 mAh/g con l'estensione del potenziale di carica a 4,9 V vs. Li.

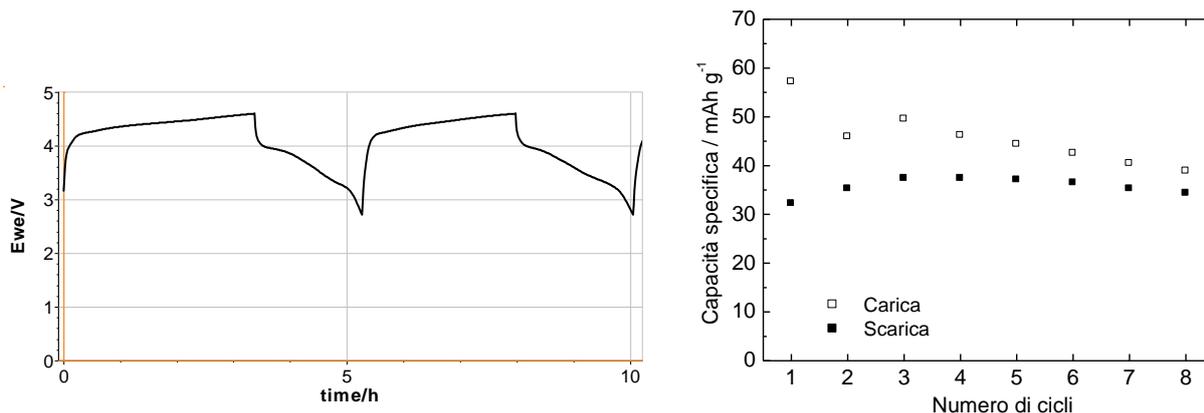


Figura 18. Profilo di potenziale del 1° e del 2° ciclo di carica e scarica galvanostatica a C/10 in LP30 a 30°C della cella vs. Li con elettrodo P2 e capacità specifica a diverso numero di cicli.

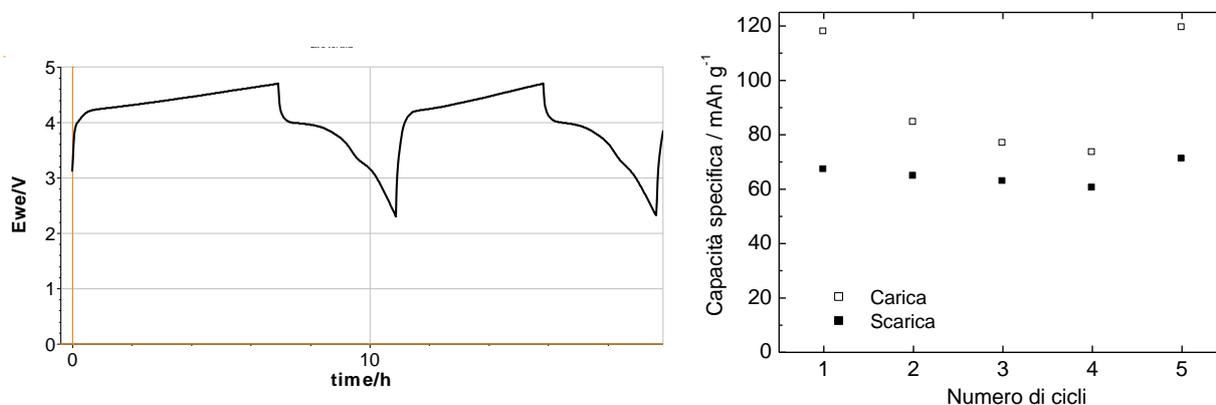


Figura 19. Profilo di potenziale del 1° e del 2° ciclo di carica e scarica galvanostatica a C/10 in LP30 a 30°C della cella vs. Li con elettrodo X4 e capacità specifica a diverso numero di cicli.

Anche i risultati ottenuti con gli elettrodi Z5 e Z6 a base di  $\text{LiMnPO}_4\text{-P(II)}$  non hanno mai dato capacità specifiche di scarica ai primi cicli superiori a 70 mAh/g, anche espandendo fino a 4,9 V vs. Li il potenziale di carica a C/10. Pertanto, pur avendo ottenuto prodotti analoghi in termini morfologici e strutturali, caratterizzati da un rapporto fra le altezze dei picchi 311 e 020 simili a quelle riportate nella letteratura da noi seguita nella sintesi con il metodo dei polioli, le prestazioni elettrochimiche sono risultate molto inferiori.

Si è quindi preferito ritornare alla sintesi sol-gel di  $\text{LiMnPO}_4$ , partendo da precursori totalmente solubili in acqua, nel tentativo di migliorarne le prestazioni elettrochimiche.

### *LiMnPO<sub>4</sub> da sintesi sol gel (II) (M100-II)*

#### *Sintesi sol gel (II) e caratterizzazione strutturale, morfologica ed elementare dei materiali sintetizzati*

E' stata condotta la sintesi modificando alcuni aspetti della precedente sintesi sol-gel. In particolare, sono stati utilizzati Mn(II) acetato e LiOH in rapporto stechiometrico, precursori totalmente solubili in acqua, e una quantità doppia di acido citrico al fine di ottenere una migliore complessazione degli ioni

metallici ed un maggior ricoprimento di carbone, come riportato in Tabella 7. I reagenti erano commerciali e le masse utilizzate tenevano conto della purezza dei reagenti.

Tabella 7. Reagenti  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  (M100-II)

Materiali	PM	purezza	n° mmol	massa (g)
Mn(II) acetato · 4H <sub>2</sub> O	245,09	≥99,99%	16	3,921
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	86,08*%	16	1,821
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

Al Mn(II) acetato, solubilizzato in 10 mL di acqua milliQ (pH 7-8) era aggiunto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> con immediata formazione di una sospensione bianca (pH = 6-7). Dopo l'aggiunta di 16 mmol di acido citrico, la soluzione diventava limpida (pH = 1-2). A questa veniva aggiunto LiOH, che portava alla formazione di fiocchi che tendevano a solubilizzarsi quasi completamente (pH ≈ 3). Dopo l'aggiunta delle rimanenti 16 mmol di acido citrico il pH era circa 2. In seguito la soluzione veniva riscaldata fino a ebollizione per eliminare l'acqua ed il gel quasi secco veniva trasferito in una capsula Petri per il seccaggio lento su piastra riscaldante come mostrato nello schema di Figura 1. A seccaggio completato, il gel di colore giallo-marrone veniva macinato in mortaio e la massa di prodotto ottenuta era 5,92 g. Tale polvere era quindi pirolizzata a 700° C (20° C/min) per 1 h in flusso (150 cc/min) di Ar. La polvere nera di  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  (M100-II) così ottenuta aveva massa di 2,8 g. La polvere era quindi macinata mediante *ball-milling* a umido (a 300 rpm per 6 h in acetone) in giara di WC (80 mL), con 19 biglie di diametro 10 mm a e quindi seccata in Buchi a 60° C sotto vuoto per una giornata.

Le polveri del materiale sintetizzato sono state caratterizzate mediante analisi XRD, SEM, HRTEM con abbinata X-EDS e TGA. La Figura 20 mostra il diffrattogramma di  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  (M100-II): anche in questo caso tutti i picchi sono caratteristici del prodotto atteso (a parte quello relativo ad una impurezza di MnO) e questo dimostra l'efficacia delle sintesi; la dimensione dei cristalliti valutata mediante l'equazione di Scherrer dal picco 020 è risultata essere di 28 nm, valore minore rispetto a quello di M100-I.

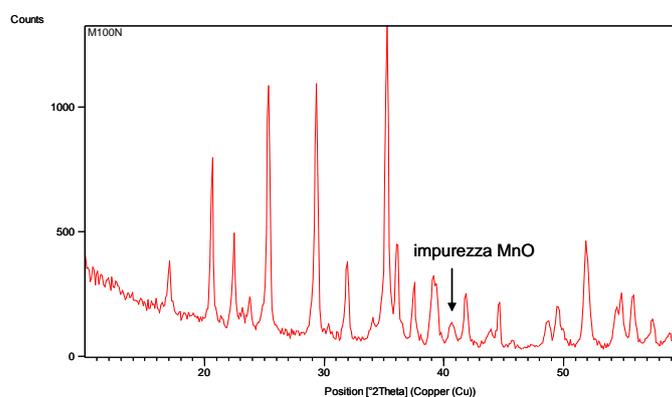


Figura 20. XRD di M100-II.

La presenza del *coating* di carbone sul particolato dei materiali sintetizzati è stata ben evidenziata dall'analisi HRTEM con abbinato sistema di analisi X-EDS, come mostrato in Figura 21.

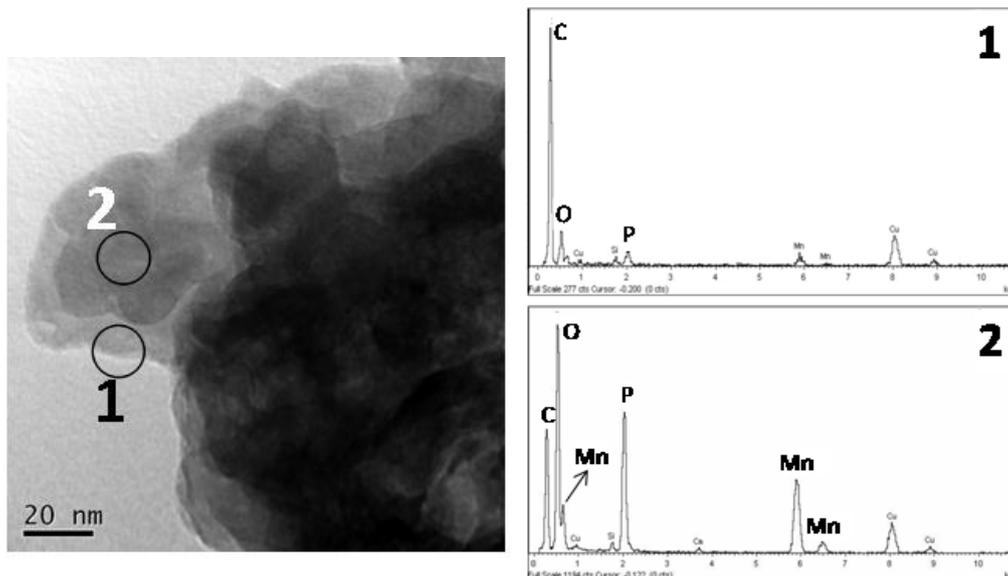


Figura 21. HRTEM di M100-II e X-EDS delle due zone evidenziate.

Il contenuto di carbone di ricoprimento del  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  (M100-II) è stato valutato mediante TGA riscaldando il campione in flusso di  $\text{O}_2$  da temperatura ambiente fino a  $700^\circ\text{C}$  (velocità di riscaldamento  $10^\circ/\text{min}$ ). A partire dai  $300^\circ\text{C}$  e fino ai  $500^\circ\text{C}$  l'ossigeno brucia tutto il carbone lasciando solo  $\text{LiMnPO}_4$  come mostrato in Figura 22, che evidenzia un contenuto di carbone di ricoprimento di ca.14%.

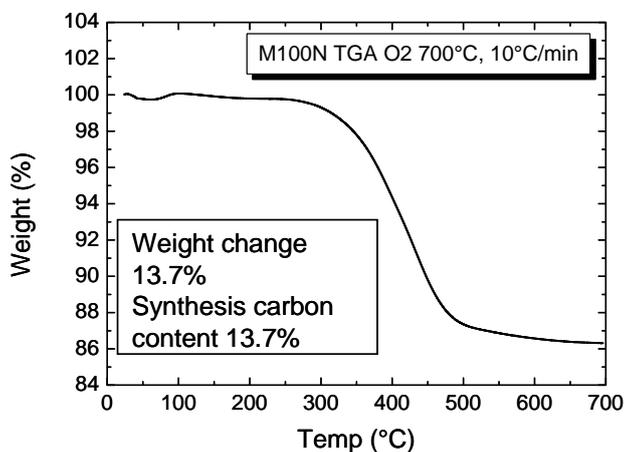


Figura 22. TGA in  $\text{O}_2$  di M100-II.

### Preparazione degli elettrodi a base di M100-II e codici

Come già descritto in precedenza, elettrodi circolari venivano punzonati da stese su alluminio di materiale composito avente la seguente formulazione: 85%wt  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  (M100-II), 10%wt C SuperP, 5%wt PVDF (polivinilenfluoruro) Kynar HSV 900; pertanto, tenendo conto del carbone di ricoprimento, il contenuto di materiale attivo nel composito era 73,1%wt. Il materiale sintetizzato, il carbone Super P ed il binder PVDF Kynar HSV900 (1 g totale) venivano miscelati con omogeneizzatore *Ultraturrax* a ca. 3000 rpm per 10 min con 9 biglie di vetro. Per preparare la *slurry*, venivano aggiunti ca. 2 mL di NMP e la

miscelazione continuava con le stesse impostazioni per 29 min. La *slurry* così ottenuta era depositata su Al sottoposto ad *etching* con *Mini Coater* con spessore 10 mil e le stese erano seccate a 60°C in stufa per una notte e a 120°C per 2h.

Dopo la punzonatura gli elettrodi, denominati rispettivamente elettrodi della serie “XN” e della serie “Q”, i cui codici di elettrodo sono riportati in Tabella 8, avevano un’area di 0,64 cm<sup>2</sup> (massa collettore Al 1,65 mg) e venivano pressati a ca. 2000 psi per 2 min e seccati a 120°C sotto vuoto dinamico per una notte.

Tabella 8. Elettrodi a base di LiMnPO<sub>4</sub>/C (M100-II)

Codice elettrodo	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo	Elettrolita; Cut-off (V vs. Li); T (°C)
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>	
XN1	2,22	1,63	2,55	-
XN2	2,31	1,69	2,64	-
XN3	1,55	1,14	1,78	-
XN4	1,16	0,85	1,33	-
XN5	2,70	1,98	3,09	-
XN6	1,90	1,39	2,18	-
XN7	2,75	2,02	3,15	-
XN8	3,08	2,26	3,53	LP30; 2,5 – 4,6; 50
Q1	1,13	0,83	1,30	-
Q2	2,93	2,15	3,36	-
Q3	2,44	1,79	2,80	LP30; 2,5 – 4,6; 50
Q6	2,35	1,72	2,69	
Q8	2,27	1,67	2,61	
Q10	1,38	1,01	1,58	
Q11	1,81	1,33	2,08	
Q14	3,14	2,30	3,59	

### Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di M100-II

La Figura 23, che mostra il profilo di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica (carica CC C/10-CV C/30 e scarica CC C/10) con cut-off di potenziale 2,5 e 4,6 V, in LP30 a 50°C, della cella vs. Li assemblata con l’elettrodo Q3 e la capacità specifica di scarica a diverso numero di cicli, evidenzia chiaramente il significativo miglioramento delle prestazioni degli elettrodi a base LiMnPO<sub>4</sub>, preparato mediante sintesi sol-gel (II) da precursori totalmente solubili.

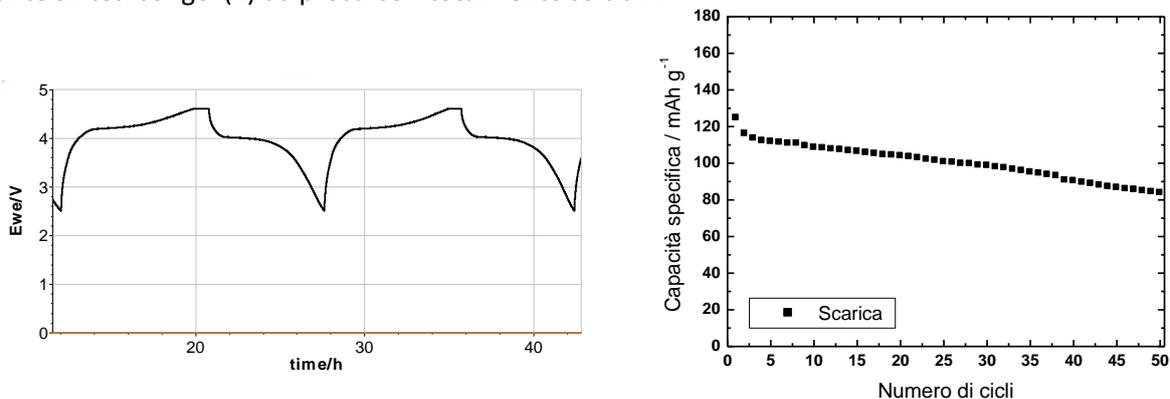


Figura 23. Profili di potenziale del 2° e 3° ciclo di carica/scarica in LP30 a 50°C della cella vs. Li con elettrodo Q3 e capacità specifica a diverso numero di cicli.

La Figura 24 riporta i risultati dei test condotti a 50°C in LP30 su un elettrodo a base di M100-II per valutare la sua capacità di scarica (figura 24a) e di carica (figura 24b). Per la valutare la capacità di scarica l'elettrodo XN8 veniva completamente caricato mediante cariche a CC (0,1 C fino a 4,6 V) /CV(0,05C) e scaricato a varie C-rate da 0,1 a 2C, a 50°C fino a 2,5V, mentre per valutare la capacità di carica, condotta in sequenza sulla stessa cella, l'elettrodo veniva caricato fino a 4,6 V a varie C-rate da 0,1 C a 2 C e scaricato sempre a 0,1 C fino a 2,5 V.

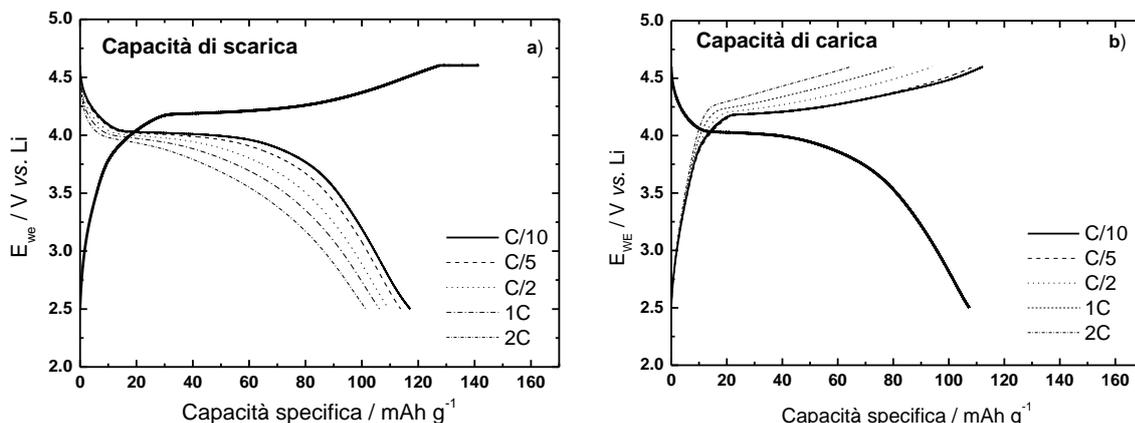


Figura 24. (a) Capacità di scarica e (b) capacità di carica dell'elettrodo XN8, a varie C-rate, in LP30 a 50°C.

Questi risultati mostrano le buone prestazioni degli elettrodi a base di  $\text{LiMnPO}_4$  prodotto per sintesi sol gel da precursori completamente solubili ed evidenziano il notevole miglioramento ottenuto con la nuova procedura di sintesi. Infatti le prestazioni sono ben confrontabili a quelle degli elettrodi a base di MF8020-I, come si può vedere dalle Figure 25 e 26. La Figura 25 mostra il profilo di potenziale di scarica a 0,1 C dell'elettrodo XN8 a base di M100-II sovrapposto a quello dell'elettrodo J12 a base di MF8020-I, mentre la Figura 26 mostra i risultati ottenuti nella valutazione della capacità di scarica dell'elettrodo J12; l'elettrodo J12 era caricato e scaricato nello stesso elettrolita alla stessa temperatura e nelle stesse condizioni dell'elettrodo XN8 ad esclusione del potenziale di fine carica, 4,4 V vs. Li invece di 4,6V, e potenziale di fine scarica, 2,3 V invece di 2,5 V.

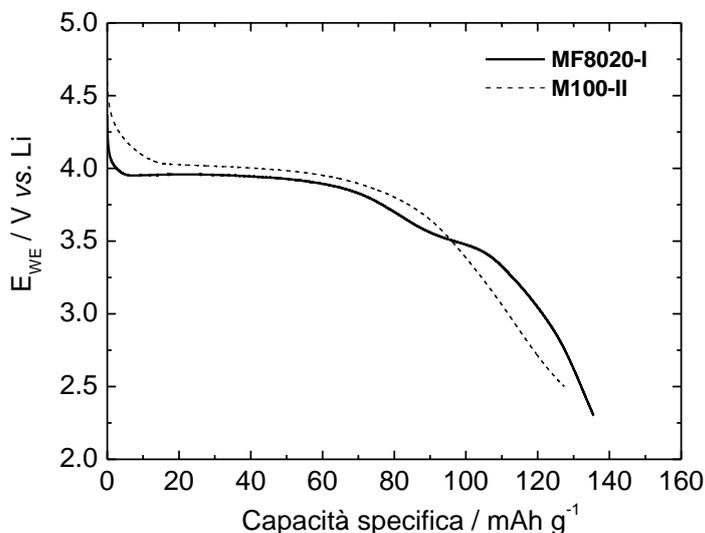


Figura 25. Profili di potenziale di scarica a 0,1C in LP30 a 50°C degli elettrodi XN8 e J12, caricati completamente a CC(0,1C)/CV(0,05C).

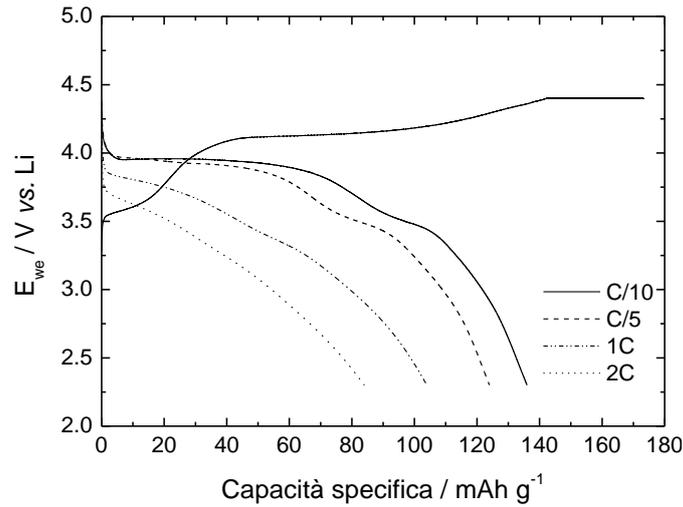


Figura 26. Capacità di scarica dell'elettrodo J12, a varie C-rate, in LP30 a 50°C.

### Caratterizzazione elettrochimica secondo i Protocolli ENEA A, B e C, degli elettrodi a base di M100-II in celle vs. Li

Sono state assemblate e caratterizzate secondo i Protocolli ENEA A, B e C, i cui schemi sono di seguito riportati, alcune celle Li/LP30/LiMnPO<sub>4</sub>, utilizzando LiMnPO<sub>4</sub> da sintesi sol-gel II e Li in eccesso.

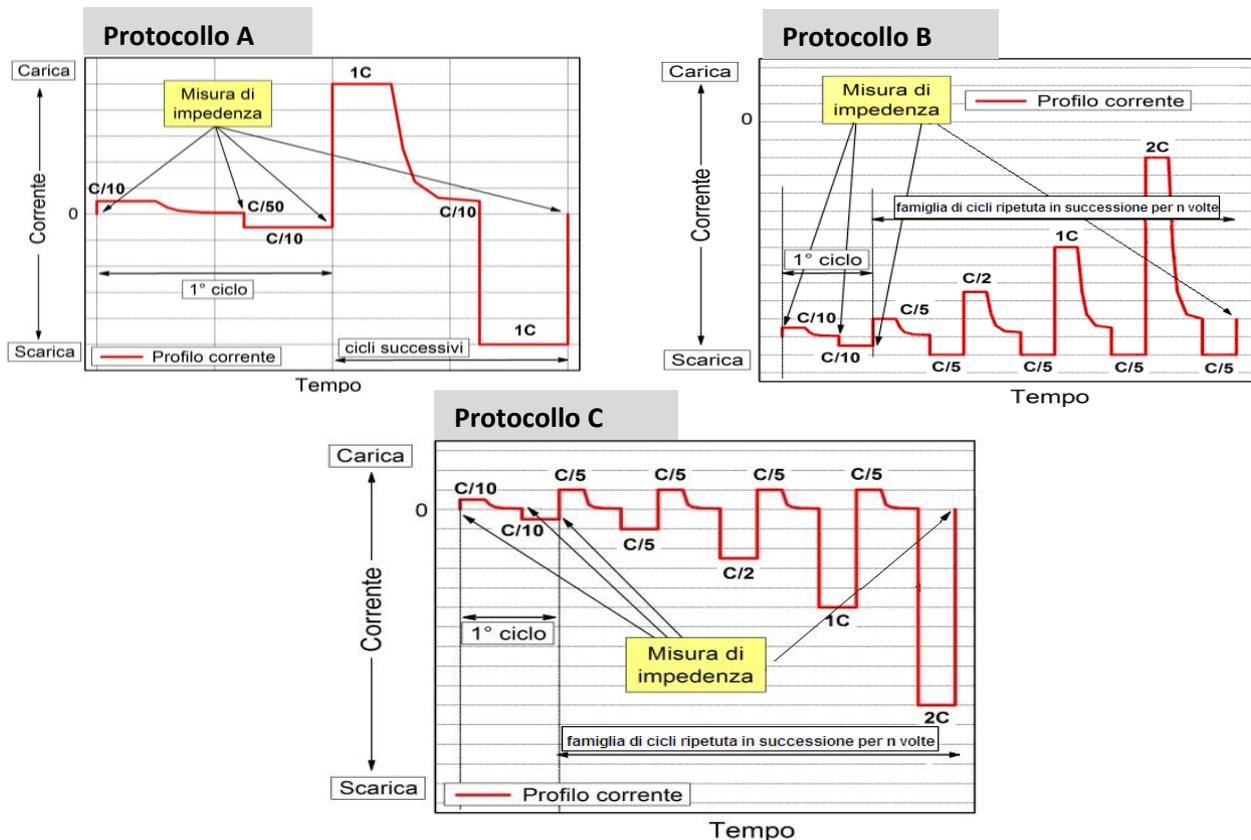


Figura 27. Schematizzazione dei Protocolli ENEA. Protocollo A: ciclazione standard a 1C per 100 cicli; Protocollo B: ciclazioni a differenti condizioni di carica; Protocollo C: ciclazioni a differenti condizioni di scarica.

La Figura 28 mostra i risultati di ciclazione standard a 1 C in LP30 e a 50°C, condotti secondo il Protocollo A sulla cella con l'elettrodo Q8; la Figura 29 mostra i risultati della ciclazione a differenti condizioni di carica per 10 famiglie di cicli, condotta secondo il Protocollo B sulla cella con elettrodo Q6; la Figura 30 mostra i risultati della ciclazione a differenti condizioni di scarica per 10 famiglie di cicli, condotta secondo il Protocollo C sulla cella con elettrodo Q11. I carichi elettrolici degli elettrodi a base di M100-II ed i potenziali di cut-off delle celle sono riportati in Tabella 8.

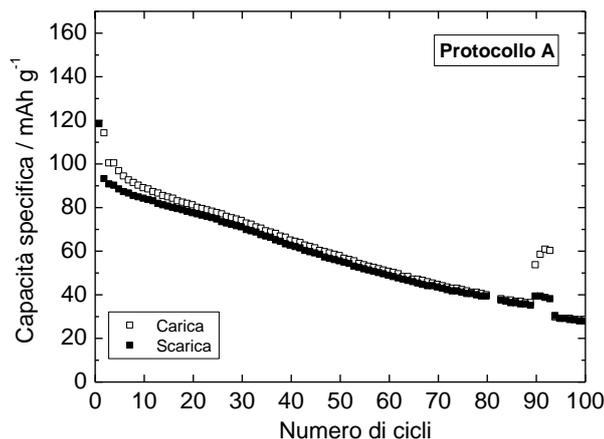


Figura 28. Capacità specifica (riferita a M100-II) della cella con elettrodo Q8 vs. numero di cicli.

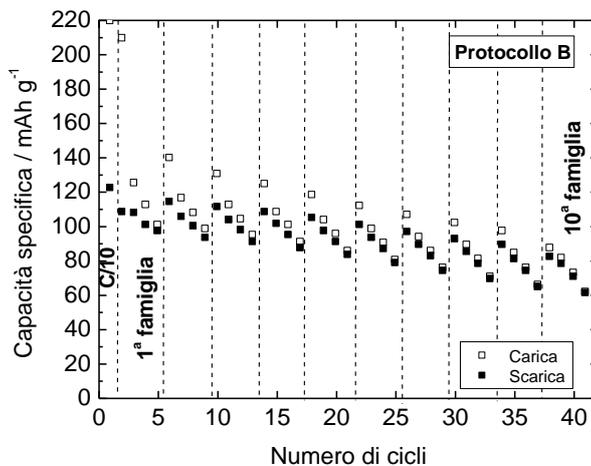


Figura 29. Capacità specifica (riferita a M100-II) della cella con elettrodo Q6 in differenti condizioni di carica per 10 famiglie di cicli.

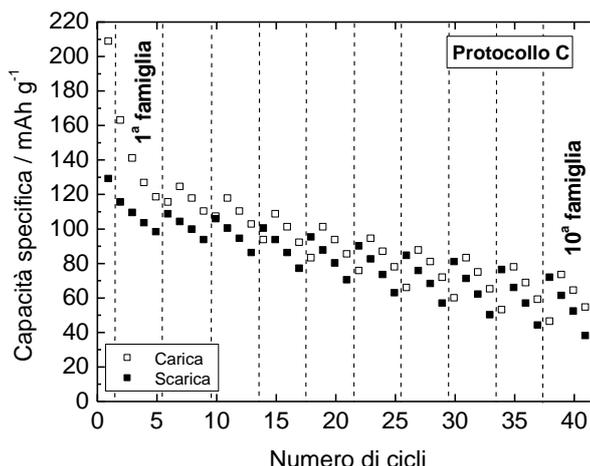


Figura 30. Capacità specifica (riferita a M100-II) della cella con elettrodo Q11 in differenti condizioni di scarica per 10 famiglie di cicli.

Le Figure 31, 32 e 33 mostrano alcuni degli spettri di impedenza registrati nel corso dei test condotti secondo i protocolli A, B e C, rispettivamente.

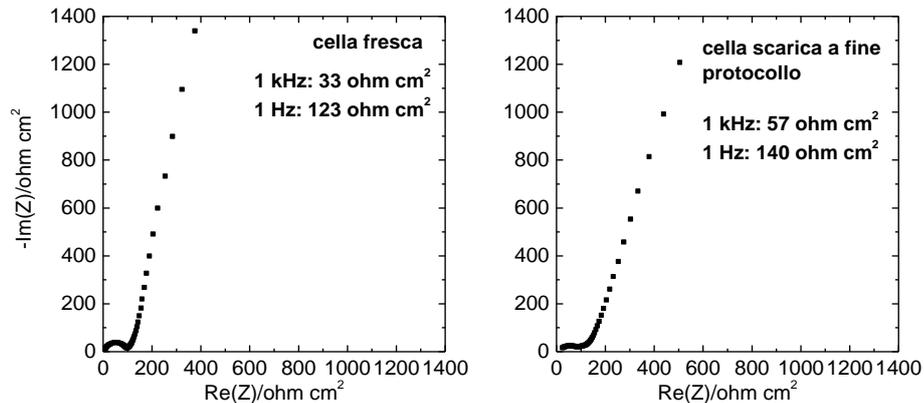


Figura 31. Spettri di impedenza nel range 10 kHz – 10 mHz (10 punti/decade) della cella con elettrodo Q8, fresca e a fine protocollo A.

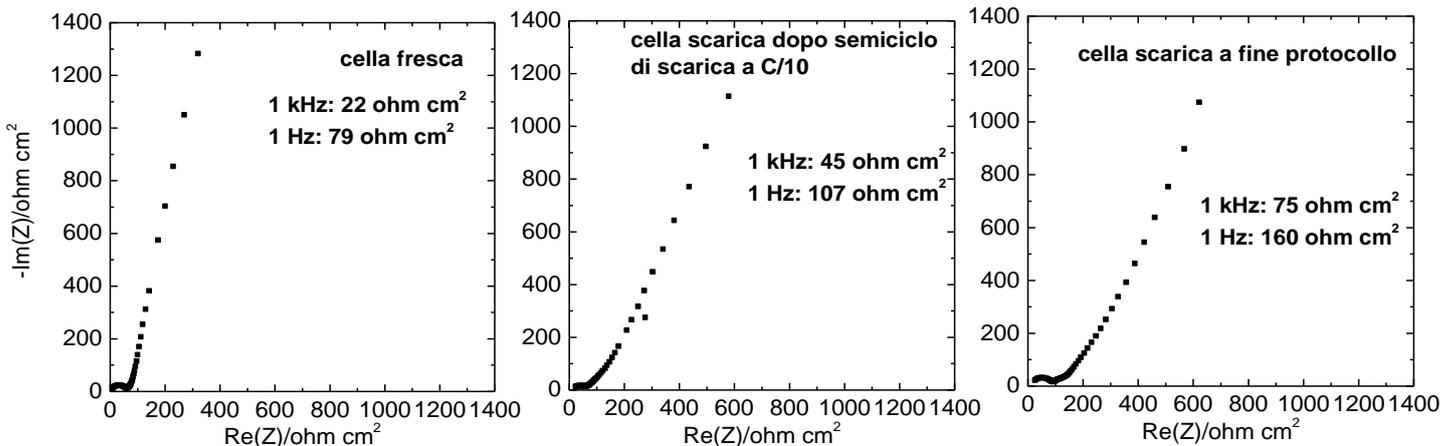


Figura 32. Spettri di impedenza nel range 10 kHz – 10 mHz (10 punti/decade) della cella con elettrodo Q6, fresca, scarica dopo il 1° semiciclo di scarica a C/10 e a fine protocollo B.

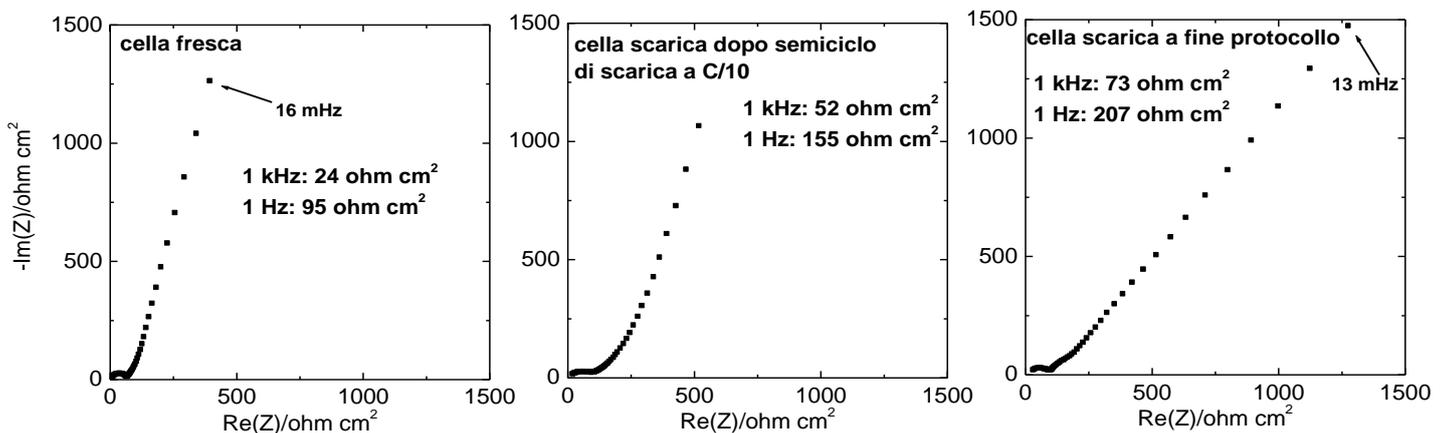


Figura 33. Spettri di impedenza nel range 10 kHz – 10 mHz (10 punti/decade) della cella con elettrodo Q11, fresca, scarica dopo il 1° semiciclo di scarica a C/10 e a fine protocollo C.

I test condotti secondo i protocolli ENEA B e C confermano la buona capacità sia di carica che di scarica, per 10 famiglie di cicli, delle celle vs. litio con catodi a base di M100-II ed elettrolita convenzionale (LP30), e quelli condotti secondo il Protocollo A a 1C evidenziano una perdita di capacità per ciclo di ca. 0,6-0,7 %, analoga a quella riscontrata per i cicli a 0,1 C riportati in Figura 23. I test di impedenza non evidenziano alla fine dei Protocolli aumenti di impedenza a 1 kHz tali da pregiudicare il processo di carica delle celle alle C-rate più elevate, mentre l'aumento dell'impedenza alle più basse frequenze rivela che il processo di carica profonda della cella diventa via via più difficoltoso con il progredire di cicli.

### *Caratterizzazione elettrochimica di batterie litio ione con catodo a base di M100-II, anodo a base di SnO<sub>2</sub>-grafene (GSN13) e LP30 come elettrolita.*

A fine luglio 2012 abbiamo ricevuto dall'Università di Camerino (UNICAM) una stesa (ca. 3,5 cm x10,5 cm) a base di SnO<sub>2</sub>-grafene (GSN13) su collettore di Cu, da cui abbiamo punzonato 10 elettrodi circolari di diametro 0,9 cm (area 0,64 cm<sup>2</sup>). I vari elettrodi (indicati con codici da G1 a G10) sono stati pesati ed il carico di materiale attivo (SnO<sub>2</sub>-C) è stato valutato in base alla composizione indicata da UNICAM e riportato in Tabella 9.

Tabella 9. Elettrodi a base di GSN13

Codice elettrodo	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>
G1	0,85	0,65	1,01
G2	0,87	0,66	1,03
G3	0,87	0,66	1,03
G4	0,87	0,66	1,03
G5	1,12	0,85	1,33
G6	1,25	0,95	1,48
G7	0,91	0,69	1,08
G8	0,91	0,69	1,08
G9	0,83	0,63	0,99
G10	1,21	0,92	1,44

Sulla base dei risultati elettrochimici trasmessi da UNICAM relativamente ad un elettrodo a base di GSN13 con carico di materiale attivo di 1,4 mg cm<sup>-2</sup> ciclato in cella vs. litio a varie C-rate (C/10, C/5, C/2 e 1C; 10 cicli per ogni C-rate intervallati da 2 cicli a C/10) abbiamo potuto constatare che la capacità irreversibile al 1° ciclo è ca. 50% della capacità di carica e che il calo di capacità al progredire della sequenza dei cicli è estremamente elevato a causa del sovrapporsi di un forte calo di capacità dovuto all'aumento della sovratensione con l'aumentare della C-rate, con quello dovuto all'instabilità a ripetuti cicli (comportamento anche da noi verificato con test su alcuni elettrodi tra quelli riportati in Tabella 9). Questo rende problematico il bilanciamento dei carichi dei due elettrodi nell'assemblaggio della batteria GSN13//M100-II: mentre il calo di capacità, in cella vs. litio, del catodo a base di M100-II è ca. del 40% passando dal ciclo iniziale a C/10 al ciclo a 1C della 10a famiglia (40 cicli totali, vedi figura 29), quello dell'elettrodo a base di GSN13, passando da C/10 ad 1 C (ca. 40 cicli) è dell'80% (risultati ricevuti da UNICAM).

Pertanto, non abbiamo ritenuto opportuno testare secondo i Protocolli le batterie con elettrodi bilanciati sulla base della loro capacità ai primi cicli a C/10, in quanto si sarebbero, nei cicli successivi, fortemente sbilanciate rendendo inapplicabili i Protocolli di test.

Per l'assemblaggio delle batterie, gli anodi a base di GSN13 sono stati preciclati per una decina di cicli a C/5 e 1C in modo da minimizzare il calo di capacità, mentre i catodi sono stati preciclati con 1 ciclo a C/5 ed 1 ciclo a 1C. Le batterie sono state assemblate con un rapporto fra la capacità (in mAh cm<sup>-2</sup>) dell'anodo e quella del catodo che va da 1,2 a 1,4 ed è stato applicato il Protocollo A operando ad una C-rate di 1C, calcolata sul valore di capacità teorica del catodo, al fine di mostrare l'operatività della batteria GSN13//M100-II con elettrolita LP30, senza però specularne sui valori di capacità specifica della batteria.

Alcuni risultati relativi all'assemblaggio (preciclaggio degli elettrodi) e test di due batterie vengono di seguito riportati. La Figura 34 mostra i profili di potenziale relativi al preciclaggio dell'elettrodo G9 vs. Li a 50°C il LP30. I primi due cicli erano condotti a C/5 (0,196 mA cm<sup>-2</sup>) e i restanti 7 cicli a 1C (0,978 mA cm<sup>-2</sup>) e la Tabella 10 riporta i corrispondenti valori di capacità.

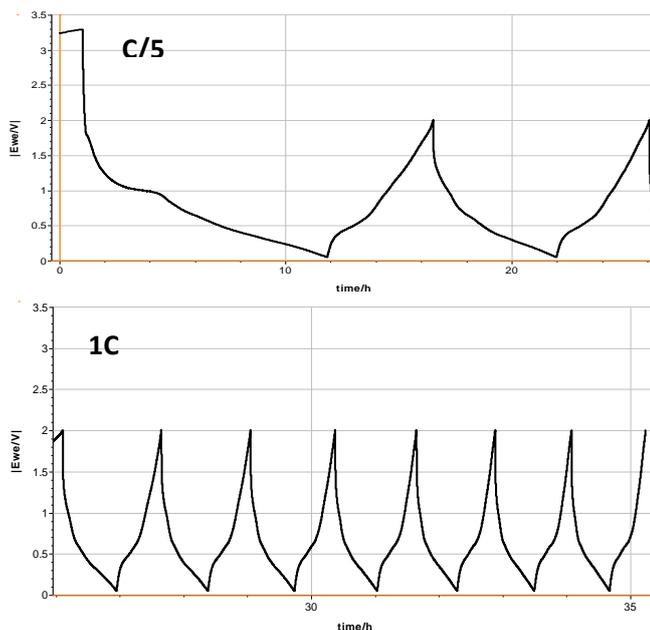


Figura 34. Profili di potenziale dell'elettrodo G9 vs. Li a 50°C relativi al preciclaggio condotto a C/5 (cicli 1 e 2) e 1C (cicli 3-9).

Tabella 10. Capacità dell'elettrodo G9 durante il preciclaggio vs. Li a 50°C a C/5 e a 1C.

Cicli	C-rate	Capacità	
		Carica	Scarica
		mAh cm <sup>-2</sup>	
1	C/5	2,14	0,90
2		1,08	0,79
3	1C	0,83	0,68
4		0,72	0,65
5		0,68	0,62
6		0,65	0,60
7		0,62	0,58
8		0,61	0,57
9		0,59	0,55

Per l'abbinamento con questo elettrodo abbiamo selezionato il catodo Q14 che è stato preciclato a 50°C vs. Li con 1 ciclo a CC C/5 (0,122 mA cm<sup>-2</sup>) -CV C/10 e scarica a C/5, ed 1 ciclo CC 1C (0,611 mA cm<sup>-2</sup>)-CV C/10 e scarica a 1C; i due cicli sono riportati in Figura 35 e i corrispondenti valori di capacità in Tabella 11.

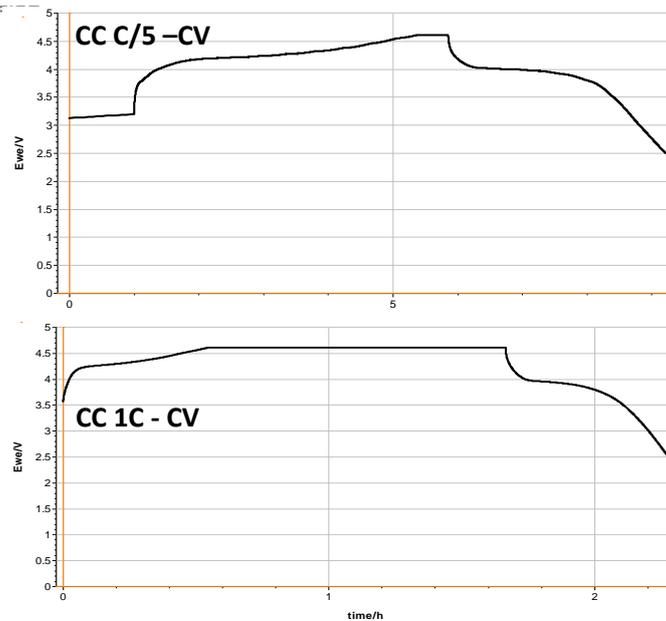


Figura 35. Profili di potenziale dell'elettrodo Q14 vs. Li a 50°C relativi al preciclaggio condotto a CC C/5 - CV (ciclo 1) e CC 1C - CV (ciclo 2).

Tabella 11. Capacità dell'elettrodo Q14 durante il preciclaggio vs. Li a 50°C a C/5 e a 1C.

Cicli	C-rate	Capacità	
		Carica	Scarica
		mAh cm <sup>-2</sup>	
1	C/5	0,58	0,41
2	1C	0,49	0,38

Come si può osservare alla fine del preciclaggio gli elettrodi G9 e Q14 erano in grado di erogare a 1C e 50°C una capacità di 0,55 mAh cm<sup>-2</sup> (corrispondente a 560 mAh g<sup>-1</sup> di materiale attivo) e 0,38 mAh cm<sup>-2</sup> (corrispondente a 104 mAh g<sup>-1</sup> di materiale attivo), rispettivamente. E' stata pertanto assemblata la batteria G9//Q14 in configurazione con un elettrodo di riferimento di litio, ed essendo l'anodo in eccesso rispetto al catodo (rapporto fra la capacità in mAh cm<sup>-2</sup> di 1,4) sono stati fissati come valori di cut off di potenziale di carica e scarica quelli del catodo, 4,6 V e 2,5 V vs. riferimento. La Figura 36 mostra i profili di potenziale e i valori di capacità della batteria (riferiti al peso del solo materiale attivo del catodo) durante primi cicli di applicazione del Protocollo A a CC 1C - CV C/10 con correnti di carica/scarica di 0,611 mA cm<sup>-2</sup>, valutate sulla capacità teorica del catodo (elettrodo limitante).

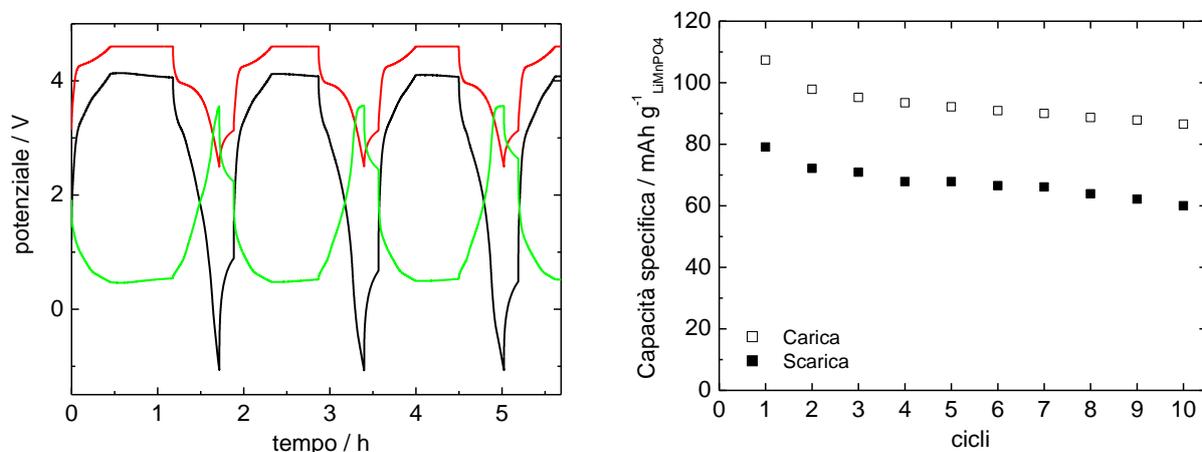


Figura 36. Profili di potenziale del catodo (rosso), dell'anodo (verde) e della batteria G9//Q14 (nero) con LP30 durante i primi 3 cicli a 1C a 50°C e valori di capacità riferiti al peso del solo LiMnPO<sub>4</sub>.

Come si può vedere dalla Figura 36, durante la carica della batteria il catodo si carica completamente e l'anodo non riesce ad andare al di sotto di 0,5 V; durante la scarica della batteria, il catodo si scarica completamente (la bassa efficienza è determinata dal fatto che la capacità di scarica è stata valutata fino al raggiungimento del potenziale di cella di 0 V) a discapito dell'anodo che raggiunge potenziali molto positivi, anche superiori al potenziale limite di scarica del catodo. E' evidente che tale batteria non funziona in modo corretto.

L'altra batteria è stata assemblata utilizzando un anodo che era stato preciclato per una ventina di cicli sia a 30°C che a 50°C, a C/10 e a 1C di cui sono riportati in Tabella 12 solo i dati di capacità a 50°C e 1C.

Tabella 12. Capacità dell'elettrodo G8 durante il preciclaggio vs. Li a 50°C a 1C

Cicli	C-rate	Capacità	
		Carica	Scarica
		mAh cm <sup>-2</sup>	
17	1C	0,31	0,24
18		0,25	0,23
19		0,24	0,23
20		0,24	0,23
21		0,23	0,22

L'elettrodo G8, che alla fine del preciclaggio erogava a 1C (1,07 mA cm<sup>-2</sup>) e 50°C una capacità di 0,22 mAh cm<sup>-2</sup> (corrispondente a 206 mAh g<sup>-1</sup> di materiale attivo) è stato abbinato al catodo Q10 che mostrava a C/5 (0,054 mA cm<sup>-2</sup>) una capacità di 0,18 mAh cm<sup>-2</sup> (114 mAh g<sup>-1</sup> di materiale attivo). Alla batteria G8//Q10 con l'anodo in eccesso rispetto al catodo (rapporto fra la capacità in mAh cm<sup>-2</sup> di 1,2) sono stati fissati come valori di cut off di potenziale di carica e scarica vs. riferimento, rispettivamente 4,6 V e 2,5 V per il catodo e 0 V e 2,0 V per l'anodo, limitando in tal modo entrambi gli elettrodi nel loro intervallo di stabilità, ed era applicata una corrente di carica e scarica di 0,156 mA cm<sup>-2</sup>, circa corrispondente ad una C-rate di 1C pratico. Anche in questo caso, essendo il catodo l'elettrodo limitante, i valori di capacità della batteria G8//Q10 sono riferiti al peso del solo materiale attivo del catodo.

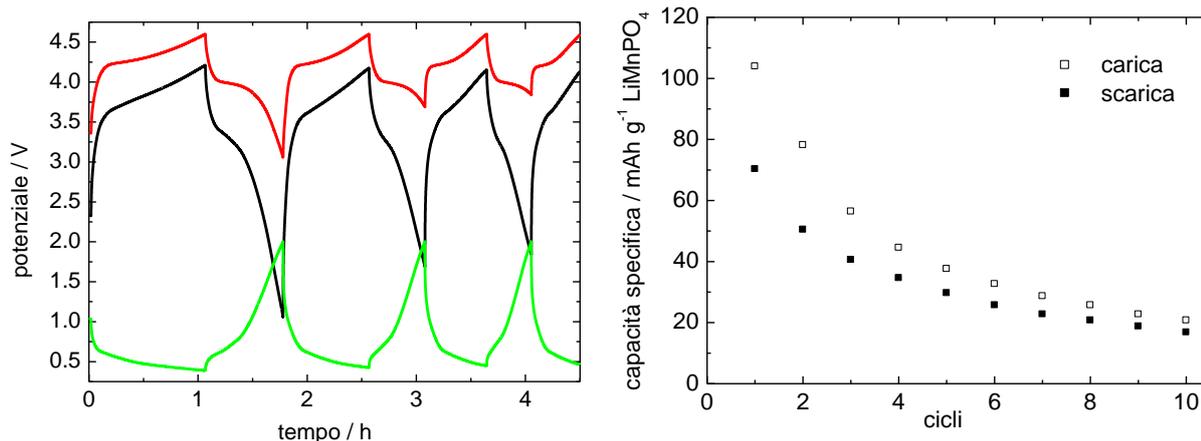


Figura 37. Profili di potenziale del catodo (rosso), dell'anodo (verde) e della batteria G8//Q10 (nero) con LP30 durante i primi 3 cicli a 1C (pratico) a 50°C e valori di capacità riferiti al peso del solo LiMnPO<sub>4</sub>.

Come si può vedere dalla Figura 37, il 1° ciclo è contraddistinto da una capacità di carica e di scarica rispettivamente di 104 e 70 mAh g<sup>-1</sup> di LiMnPO<sub>4</sub>, mentre già a partire dal 2° ciclo il catodo raggiunge il

cut-off impostato di 4,6 V con una carica inferiore ( $78 \text{ mAh g}^{-1}$ ) che però non viene rilasciata totalmente in quanto l'anodo raggiunge il cut-off di scarica e questo fenomeno si amplifica nei cicli successivi. Sulla base dei risultati ottenuti con l'applicazione del Protocollo A non si è ritenuto opportuno procedere con l'applicazione degli altri due Protocolli.

### *Prodotti della ricerca*

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

L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco, 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 as high potential cathode for lithium-ion batteries

Electrochemistry in Molecular Surface Science and Catalysis (ECHEMS 8), Bertinoro (Italia), 28/06-01/07/12

C. Arbizzani, L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco, L. Porcarelli, F. Veronesi, M. Mastragostino

High voltage lithium-ion batteries

6th Japanese-Italian-German Meeting of Electrochemists, Ulm (Germania), 05-07/07/12

## Conclusioni

Mediante sintesi sol-gel in acqua, seguite da 1 h di pirolisi a  $700^\circ\text{C}$  in flusso di Ar, sono state preparate polveri, ricoperte di carbone, di due materiali appartenenti alla famiglia delle olivine,  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  e  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ . Il  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ , sintetizzato da precursori totalmente solubili in rapporto stechiometrico, con esclusione dell'agente chelante e precursore del carbone (acido citrico 2:1), rappresenta un notevole miglioramento rispetto al materiale preparato lo scorso anno in quanto ha permesso la realizzazione di elettrodi con capacità di scarica a  $0,1\text{C}$  di  $125 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $50^\circ\text{C}$  e  $95 \text{ mAh g}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$ , con perdita di capacità di  $0,5\%$  a  $50^\circ\text{C}$  e  $0,4\%$  a  $30^\circ\text{C}$ . Questi risultati sono molto promettenti, anche in considerazione del basso costo della procedura di sintesi, ed evidenziano che è possibile ottenere un'olivina di elevate prestazioni anche senza la coesistenza del ferro, e questo è un vantaggio per l'energia di una batteria grafite/olivina poiché la maggior parte di carica dell'olivina viene rilasciata ad un potenziale di circa 4 V. Ulteriori miglioramenti della capacità specifica del  $\text{LiMnPO}_4$  possono essere previsti ottimizzando la sintesi in termini di purezza dei reagenti, come peraltro è successo nel caso del  $\text{LiFePO}_4$ , che dopo notevoli sforzi concentrati sulla procedura di sintesi, raggiunge oggi una capacità di  $160 \text{ mAh g}^{-1}$ , molto vicina a quella teorica.

Una batteria con catodo di  $\text{LiMnPO}_4$ , anodo di grafite ed elettrolita convenzionale (LP30), che opera a potenziali più elevati di circa 0,5 V rispetto ad una batteria con catodo di  $\text{LiFePO}_4$ , in base ai valori di capacità raggiunti sarebbe già in grado di fornire  $370 \text{ Wh/kg}$  (valore riferito alla massa attiva totale), che è un valore confrontabile con quello delle attuali batterie grafite// $\text{LiFePO}_4$  e grafite//cobaltite, con il vantaggio però rispetto a quest'ultima di una maggiore compatibilità ambientale e sicurezza per la più elevata stabilità termica dei fosfati rispetto agli ossidi. Se poi il  $\text{LiMnPO}_4$  raggiungesse lo stesso valore di capacità specifica del  $\text{LiFePO}_4$ , la batteria potrebbe arrivare ad erogare  $450 \text{ Wh/kg}$ , valore confrontabile o superiore a quello delle batterie con altri catodi ad alto potenziale in fase di sviluppo, come grafite// $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  ( $390 \text{ Wh/kg}$ ) e grafite// $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ( $450 \text{ Wh/kg}$ ). Inoltre rispetto a quest'ultima, che avendo potenziali operativi di circa 4,9 V richiede l'uso di nuovi elettroliti, la batteria con catodo di  $\text{LiMnPO}_4$  sarebbe di maggiore interesse in quanto può operare in elettroliti convenzionali.

Nell'ultimo periodo di contratto con i catodi a base di  $\text{LiMnPO}_4$  sono state assemblate e caratterizzate batterie con un anodo di nuova generazione a base di  $\text{SnO}_2$ -grafene fornito da UNICAM. Lo stato di sviluppo di questo anodo ed il tempo a disposizione non hanno permesso una valutazione, in base ai Protocolli, delle prestazioni della batteria con elettrodi bilanciati e quindi non è proponibile a questo livello dello studio fornire dei valori di energia specifica della batteria riferiti alla massa attiva totale.

## Riferimenti bibliografici

- [1] A. Yamada, Y. Kudo, K-Y Liu, "Reaction Mechanism of the Olivine-type  $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )", J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A747-A754
- [2] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, "Comparative Kinetic Study of Olivine  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  (M=Fe, Mn)", J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1352-A1356.
- [3] D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.-H. Kwon, J. H. Miners, L. Poletto, M. Graetzel, "High-performance, Nano-structured  $\text{LiMnPO}_4$  Synthesized via Polyol Method", J. Power Sources, 189 (2009) 624–628
- [4] I. Exnar, T. Drezen, "Synthesis of Nanoparticles of Lithium Metal Phosphate Positive Material for Lithium Secondary Battery", Patent WO/2007/113624

## Abbreviazioni ed acronimi

c.c.: collettore di corrente  
CC: corrente costante  
CV: potenziale costante  
DEG: dietilenglicole  
DMC: dimetilcarbonato  
EC: etilcarbonato  
HRTEM: *high resolution transmission electron microscopy*  
LF30: elettrolita commerciale (EC:DMC 1:1 LiFAP 1M)  
LiFAP: (litiotris(pentafluoroetil)trifluorofosfato)  
LiTf: litio triflato  
LP30: elettrolita commerciale (EC:DMC 1:1 LiPF<sub>6</sub> 1M)  
NMP: N-metilpirrolidone  
PEO: polietilenossido  
PTFE: teflon  
PVDF: polivinilenfluoruro  
PYR<sub>14</sub>TFSI: 1metil1butilpirrolidiniobis(trifluorometilsolfonil)imide  
SEM: *scanning electron microscopy*  
TFSI: trifluorometilsolfonil)imide  
TGA: *thermogravimetric analysis*  
X-EDS: *X- Energy dispersion spectroscopy*  
XRD: *X-Ray diffraction*

## 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)

2 Assegnisti post dottorato (fino a marzo 2012 e fino a giugno 2012)

1 Assegnista di ricerca

1 Studente di Dottorato

1 Collaboratore a Progetto

4 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/potenzistati 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

### 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)

2009-2011 Accordo di Collaborazione ENEA (Materiali catodici per batterie litio-ione, operanti in elettroliti organici commerciali, di più elevata energia rispetto alle batterie attualmente sul mercato e loro caratterizzazione in celle da laboratorio)

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)

2001-2013 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<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 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) Passive DMFCs with PtRu catalyst on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene-4-sulphonate support  
C. Arbizzani, M. Biso, E. Manferrari, M. Mastragostino,  
*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  $\text{LiFePO}_4$  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) C. Arbizzani, L. Damen, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, in *Advanced Lithium Batteries*, B. Scrosati, K.M. Abraham, W. van Schalkwijk (Eds), John A. Wiley & Sons, in press.