



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici
con prestazioni migliorate

Screening iniziale

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Paola Gislou

Report RdS/2012/237

RICERCA SU MATERIALI E PROCESSI PER LA REALIZZAZIONE DI MATERIALI CATODICI CON PRESTAZIONI MIGLIORATE. SCREENING INIZIALE

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Paola Gislon (ENEA)

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

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	5
Preparazione dei materiali	8
<i>Sintesi diretta a partire da ferro solfato eptaidrato</i>	8
<i>Sintesi diretta a partire da ferro solfato eptaidrato e solfuro di litio</i>	9
<i>Sintesi a due step a partire da ferro solfato eptaidrato tramite precipitazione del FAP</i>	11
<i>Sintesi a due step a partire da ferro solfato eptaidrato tramite precipitazione del LiFePO_4</i>	14
<i>Sintesi a due step a partire da ferro solfato eptaidrato tramite precipitazione del carbonato di ferro</i>	15
<i>Scelta del metodo</i>	17
<i>Sintesi del LiFePO_4 a partire dal precursore A</i>	18
<i>Sintesi del LiFePO_4 a partire dal precursore B</i>	20
Conclusioni	23

Sommario

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di trovare un modo semplice ed economico per la produzione di materiale catodico a base di LiFePO_4 tale da essere utilizzato in batterie litio ione per l'accumulo di potenza ed energia. Come fonte di ferro è stato utilizzato il solfato ferroso eptaidrato. Sono state effettuate differenti preparazioni che prevedevano: 1) L'uso diretto del ferro solfato, 2) la trasformazione del ferro solfato in fosfato e precipitazione come sale di litio o di ammonio 3) la trasformazione del ferro solfato in carbonato. I prodotti intermedi sono stati quindi trattati termicamente per trasformarli in LiFePO_4 . Il trattamento termico è stato effettuato a 600°C per 2 ore. Le prestazioni elettrochimiche dei materiali così ottenuti sono state valutate in batterie al litio. I risultati elettrochimici sono stati utilizzati per selezionare il metodo di sintesi più promettente.

Introduzione

Tra i differenti materiali catodici per batterie litio-ione, il LiFePO_4 sta emergendo come uno dei materiali più promettenti per applicazioni su larga scala. Rispetto ad altri materiali, il LiFePO_4 ha la prerogativa di contenere come metallo elettro-attivo il ferro il cui costo è svariate volte più basso di altri metalli (quali cobalto, nichel o manganese) comunemente utilizzati in batterie litio ione. Il LiFePO_4 è un prodotto naturale dal nome comune di Triphylite. La prima caratterizzazione cristallografica è stata effettuata da Yakubovich su un campione proveniente dalle miniere di Palermo, New Hampshire, USA che ha individuato il materiale come appartenente al gruppo delle olivine. L'olivina può essere considerata come l'analogo esagonale dello spinello essendo costituita da un matrice di anioni arrangiati in una struttura esagonale "close-packed" leggermente distorta. Nell'Olivina si possono distinguere due tipi di siti ottaedrici che possono determinare un ordine nei siti occupati dai cationi. Tale ordine è visto in LiFePO_4 in cui gli atomi di litio occupano catene di ottaedri che condividono il bordo e che corrono parallele all'asse c su piani alternati a-c, mentre gli atomi di ferro occupano catene a zig-zag di ottaedri che condividono solo un angolo e che corrono paralleli sull'asse c nell'altro piano a-c. I piani a-c che contengono gli atomi di litio sono collegati attraverso ponti tetraedrici PO_4 , che costringono il volume libero degli ioni litio, così che la mobilità del litio all'interno della struttura è significativamente più bassa che in strutture "close-packed" a strati del tipo LiMO_2 (M = metallo) in cui il litio e lo ione metallico occupano posizioni in piani ordinati e alternati (piani 111). La de-litiazione chimica del LiFePO_4 porta alla formazione di FePO_4 che possiede la stessa conformazione tridimensionale con piccole variazioni nei parametri di reticolo. I parametri reticolari e il gruppo spaziale per il LiFePO_4 ed il FePO_4 sono riportati in Tabella I. Entrambi possiedono lo stesso gruppo spaziale. L'estrazione del litio dal LiFePO_4 determina una contrazione dei parametri a e b mentre il parametro c aumenta leggermente. Il volume decresce di circa il 6.81% e la densità aumenta di circa il 2.59%.

Tabella 1. Gruppo spaziale e parametri di reticolo per il LiFePO_4 e per la corrispondente fase de-litiata FePO_4 .

	LiFePO_4	FePO_4
Gruppo spaziale	$Pb\ nm$	$Pb\ nm$
a (Å)	6.008	5.792
b (Å)	10.334	9.821
c (Å)	4.693	4.788
Volume (Å ³)	291.392	273.357

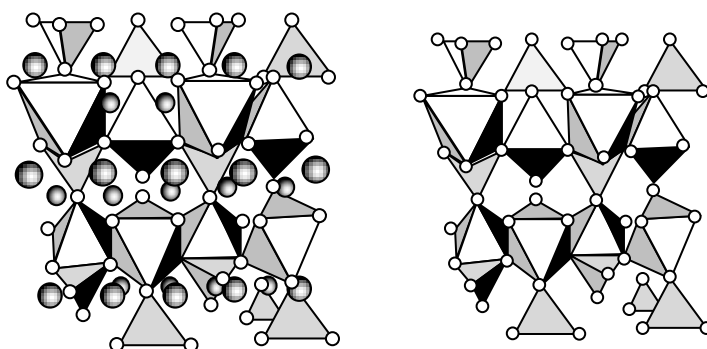


Figura 1. Struttura del LiFePO_4 e FePO_4 : ossigeno \circ , litio \bullet , fosforo \triangle e ferro \blacktriangle .

Lo schieramento esagonale "close-packed" di atomi di ossigeno nella struttura ordinata dell'olivina del LiFePO_4 determina una densità di impaccamento pari a $3.6\ \text{g cm}^{-3}$, dato ottenuto utilizzando il valore della costante di reticolo. Nonostante questo valore sia più basso di quello del LiCoO_2 ($5.1\ \text{g cm}^{-3}$), LiNiO_2 ($4.8\ \text{g}$

cm^{-3}) e LiMnO_2 (4.2 g cm^{-3}) esso è relativamente più alto rispetto ad altri fosfati di ferro in cui gli ossigeni non sono arrangiati in una struttura “close-packed”.

La capacità teorica specifica per il LiFePO_4 , nel processo di carica corrispondente alla reazione:



è di 0.17 Ah g^{-1} . Considerando i potenziali di scarica dei differenti materiali catodici è possibile valutare la densità di energia gravimetrica e volumetrica. Le figure 2 e 3 riportano una comparazione di tali valori. Il LiFePO_4 presenta una densità energetica gravimetrica inferiore solo all’ossido di nichel litiato, mentre la densità energetica volumetrica risulta migliore di quella del manganito di litio.

In conclusione, il LiFePO_4 soddisfa molti dei requisiti necessari per far sì che esso possa essere usato come materiale catodico innovativo in batterie litio-ione. È poco costoso, non tossico, compatibile con l’ambiente e presenta valori di densità di energia teorici superiori o dello stesso ordine di grandezza, di materiali usati in batterie commerciali.

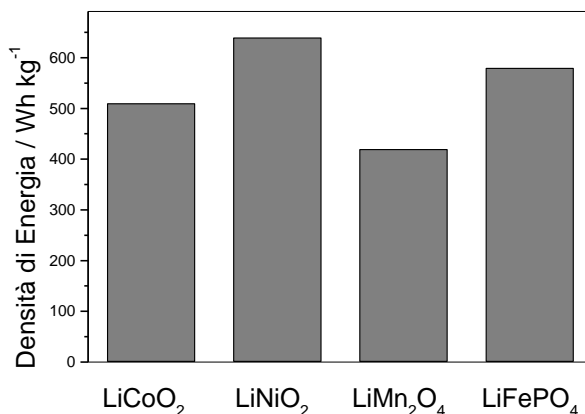


Figura 2. Densità di energia gravimetrica di differenti materiali catodici utilizzati in batterie al litio.

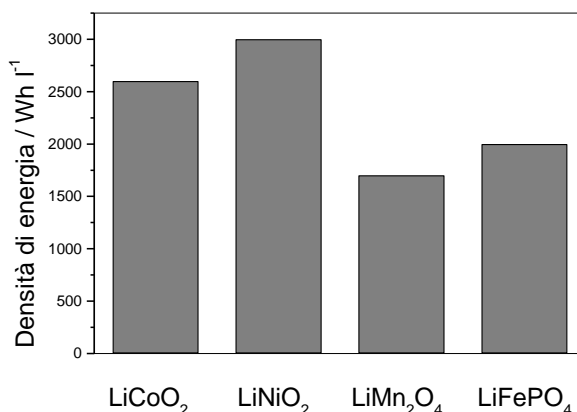


Figura 3. Densità di energia volumetrica di differenti materiali catodici utilizzati in batterie al litio.

Tra le varie fonti di ferro, il ferro solfato eptaidrato è una tra le più diffuse ed è normalmente utilizzato in agricoltura come apporto di ferro e acidificatore del terreno. In questo rapporto sono mostrati i risultati

elettrochimici relativi a materiali contenenti LiFePO_4 preparati con differenti metodologie tutte utilizzando come materiale di partenza il ferro solfato eptaidrato. Le metodologie indagate sono le seguenti:

- 1) Sintesi diretta a partire da ferro solfato eptaidrato.
- 2) Sintesi diretta a partire da ferro solfato eptaidrato e solfuro di litio.
- 3) Sintesi a due step a partire da ferro solfato eptaidrato tramite precipitazione del $(\text{NH}_4)\text{FePO}_4$ (FAP).
- 4) Sintesi a due step a partire da ferro solfato eptaidrato tramite precipitazione del LiFePO_4 .
- 5) Sintesi a due step a partire da ferro solfato eptaidrato tramite precipitazione del FeCO_3 .

La caratterizzazione strutturale è stata effettuata tramite spettroscopia a raggi X utilizzando un Rigaku Miniflex. L'analisi delle dimensioni dei cristalliti è stata effettuata tramite la formula di Scherrer: $d = k \cdot \lambda / B \cdot \cos\Theta$ dove d è la dimensione dei cristalliti, k è una costante che dipende dalla forma dei cristalliti (e che nel nostro caso è stata assunta pari a 0.89, λ è la lunghezza d'onda della radiazione impiegata (pari a 1.54 Å avendo usato una lampada al rame), B è l'ampiezza del picco a metà altezza e Θ è l'angolo di diffrazione del picco. La figura 4 mostra le inclinazioni di due dei piani cristallini (quello indicato come 011 e quello 211). La dimensione di questi piani è particolarmente interessante in quanto da questi è possibile ricavare il valore della lunghezza di diffusione media degli elettroni (D_a). Poiché il piano 100 e 001 si riferiscono ai picchi deboli negli spettri XRD, nel nostro calcolo, sono stati selezionati i piani 011 e 211. Gli elettroni si muovono in due direzioni (gli assi dei grani a- e c-), e questo può essere considerato come un circuito parallelo. Così la lunghezza media di diffusione di elettroni nei grani, contrassegnata come D_a , può essere calcolata come: $1/D_a = 1/D(011) + 1/D(211)$. A bassa densità di corrente, come 0,1 C, la capacità specifica di LiFePO_4 dipende dal numero di ioni di litio che possono diffondere fuori dai grani. Quindi $D(211)$, che si riferisce alla lunghezza della diffusione degli elettroni, influenza principalmente le prestazioni elettrochimiche dei campioni. Ad alta densità di corrente come 1 C, la capacità specifica del LiFePO_4 dipende da quanto velocemente gli elettroni possono diffondere ai bordi di grano. Pertanto, D_a , che è la lunghezza media di diffusione di elettroni, influisce sul rendimento elettrochimico dei campioni.

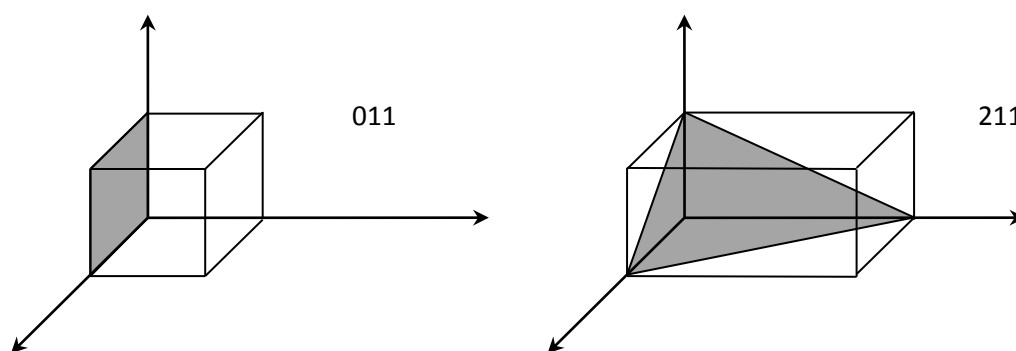


Figura 4. Illustrazione dei piani cristallini necessari per individuare la lunghezza media di diffusione di elettroni.

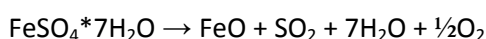
La dimensione dei grani influenza anche la diffusione del litio. Come è noto, lo ione litio diffonde nel LiFePO_4 in maniera unidimensionale (1D) e difficilmente può passare in un altro canale 1D nel caso il primo fosse bloccato. Se il canale 1D è molto lungo, la diffusione degli ioni litio in questo canale sarà difficile. Al contrario canali 1D corti sono utili agli ioni di litio per raggiungere i bordi di grano ed essere liberati

nell'elettrolita. Inoltre nei canali 1D corti la probabilità di trovare il canale bloccato è minore. Quindi, più piccola è la particella e la granulometria del cristallo tanto è più favorevole la diffusione degli ioni litio e tanto maggiori le prestazioni elettrochimiche ad alta velocità di carica e scarica.

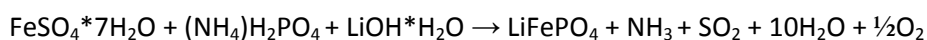
Preparazione dei materiali

Sintesi diretta a partire da ferro solfato eptaidrato

Alla base di questa preparazione vi è l'evidenza che il solfato di ferro scaldato ad oltre 600°C si decompone secondo l'equazione:



Sfruttando questa reazione si è immaginato di poter sintetizzare il LiFePO_4 tramite la seguente via sintetica:



Al fine di evitare che il ferro possa passare allo stadio di ossidazione (III) si è aggiunto come riducente organico del polietilene-ossido (MW = 1000, PEG 1000). Si pesano 0.64 di PEG 1000 (MW_{monomero} = 44, 14.5 mmoli) che si mescolano con 0.42 grammi di litio idrossido monoidrato ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, MW 42,10 mmoli). Quindi si aggiungono nell'ordine 1.15 grammi di ammonio fosfato monobasico ($[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, MW = 115, 10 mmoli) e 2.78 grammi di solfato ferroso eptaidrato [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MW = 278, 10 mmoli]. Si mescola per 15 minuti. La polvere vira dal bianco al verde scuro. Sulla polvere si eseguono i raggi X (Figura 5). Si nota la presenza dei picchi relativi al litio idrossido e la scomparsa dei picchi relativi agli altri prodotti di partenza.

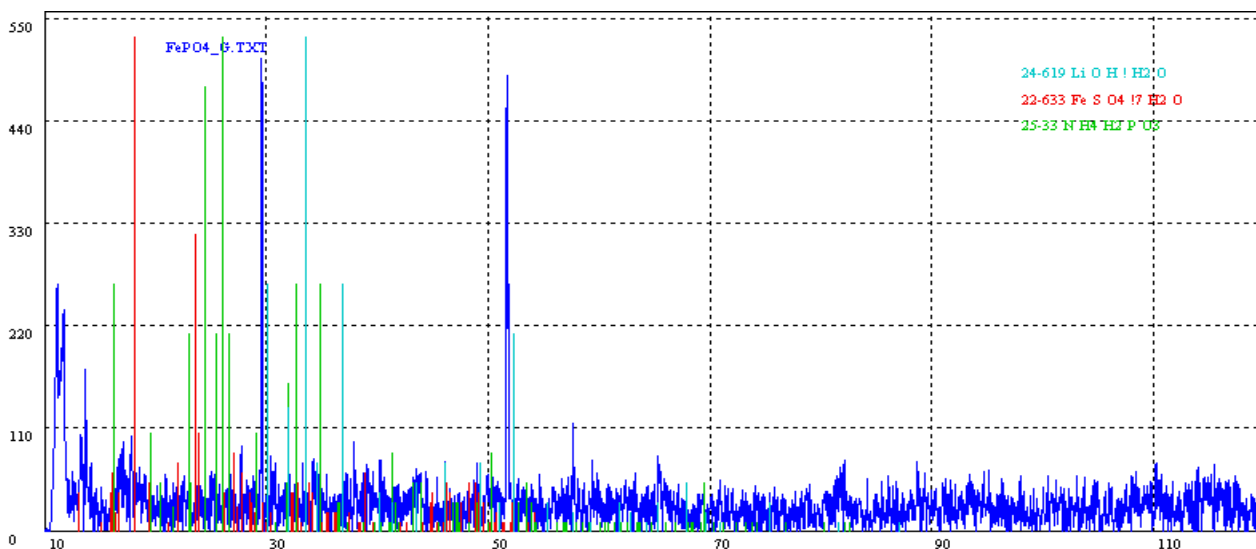


Figura 5. Diffrattogramma del materiale ottenuto per miscelazione a partire da solfato di ferro eptaidrato ammonio fosfato e litio idrossido.

4.35 grammi della miscela preparata in precedenza (pari a 9.27 mmoli di Li/Fe/P) sono trasferiti in un crogiuolo che è inserito all'interno di un tubo di quarzo. L'ossigeno all'interno del tubo è spostato facendo fluire una miscela azoto/idrogeno. Dopo qualche minuto si rallenta il flusso a 100 ml al minuto e si pone in forno preriscaldato a 600°C per 2 ore. Quindi si raffredda ottenendo 1.40 grammi di materiale sottoforma di polvere grigio scuro. La resa in LiFePO_4 (MW = 157.8, pari a 8.87 mmoli) è del 96%. Su tale polvere si eseguono una spettroscopia ai raggi X in cui si evidenzia (con difficoltà) la presenza di LiFePO_4 (JPCD = 40-1499). Dato che i picchi sono di debole intensità l'analisi delle dimensioni dei cristalliti non è effettuabile.

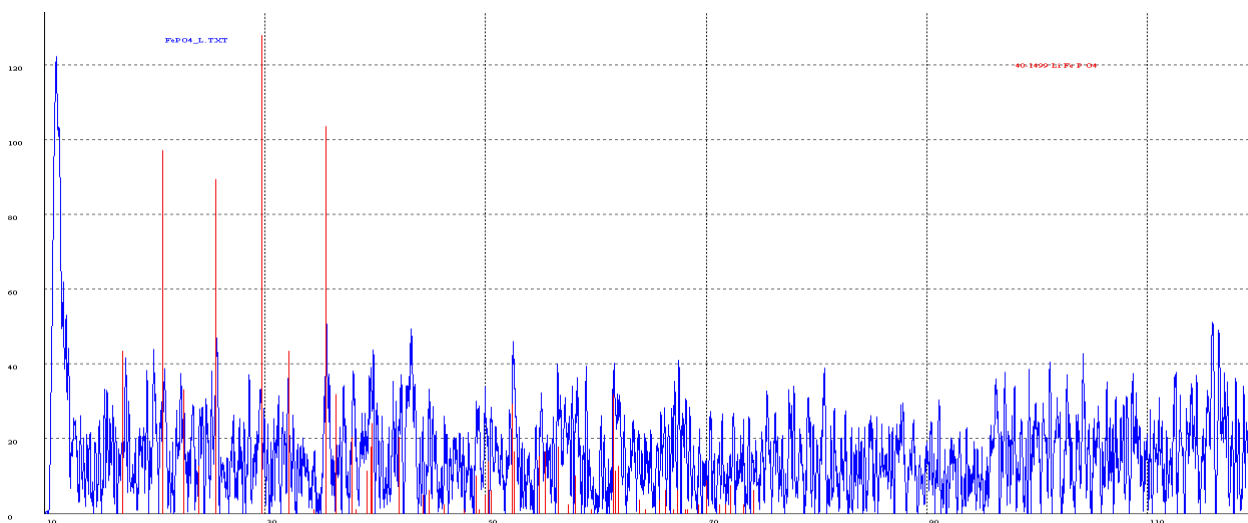


Figura 6. Diffattogramma del materiale ottenuto per sintesi a partire da solfato di ferro eptaidrato ammonio fosfato e litio idrossido dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 350 mg del materiale (70% in peso) sono stati mescolati con 100 mg di carbone Super P (20% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 50 mg di Teflon (10% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è calandrato tra due fogli di Mylar dello spessore ognuno di 100 micron, fino a 250 micron sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un foglio dallo spessore di 120 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 8 mm (area = 0.50 cm²) dal peso di 9.5 mg (densità dell'elettrodo = 1.58 g cm⁻³). La capacità teorica degli elettrodi è pari a $9.5 \cdot 0.7 \cdot 0.170 = 1.13$ mAh. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio e ciclati galvanostaticamente a C/10 ($i = 0.113$ mA) (file 09616542.034/035). La capacità specifica si attesta intorno ai 60-65 mAhg⁻¹.

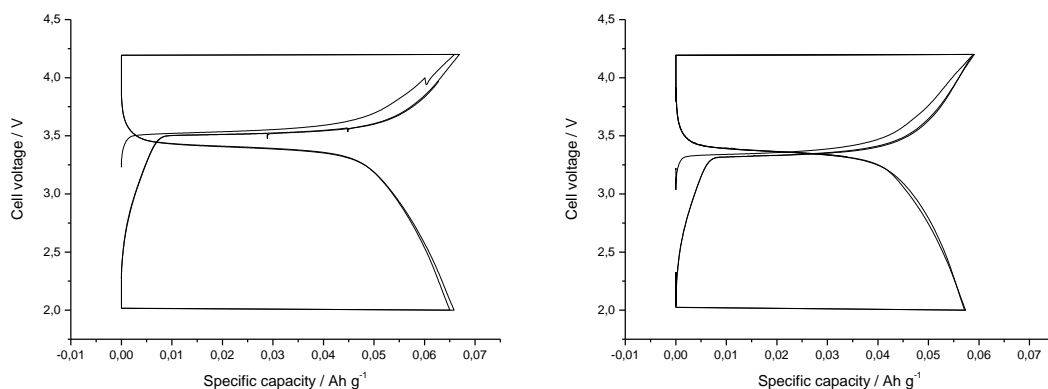
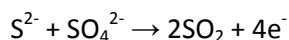


Figura 7. Cicli di carica e scarica galvano statici a C/10 rate per due celle preparate con il materiale ottenuto per sintesi a partire da solfato di ferro eptaidrato ammonio fosfato e litio idrossido dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore.

Sintesi diretta a partire da ferro solfato eptaidrato e solfuro di litio

In questo caso si è partiti dalla constatazione che il solfuro potesse reagire con il solfato secondo la seguente reazione:



Il solfuro è stato inoltre usato come fonte di ioni litio. Il rimanente apporto di litio è stato fornito come litio idrossido. Il LiFePO₄ è stato sintetizzato secondo il seguente schema di reazione:



Si pesano 0.14 grammi di litio idrossido monoidrato (LiOH·H₂O, MW 42,33 mmoli). Quindi si aggiungono nell'ordine 1.15 grammi di ammonio fosfato monobasico [(NH₄)H₂PO₄], MW = 115, 10 mmoli), 2.78 grammi di solfato ferroso eptaidrato [FeSO₄·7H₂O, MW = 278, 10 mmoli] e 0.153 grammi di litio solfuro (Li₂S, MW = 46, 3.33 mmoli). Dopo la prima aggiunta il materiale si trasforma in un solido umido. L'aggiunta del solfato riporta una certa polverosità alla miscela. Quando si aggiunge il solfuro, si ha la trasformazione della miscela in un solido nero difficile da mescolare. Si mescola per alcuni minuti. 3.88 grammi della polvere sono trasferiti in un crogiuolo che è inserito all'interno di un tubo di quarzo. L'ossigeno all'interno del tubo è spostato facendo fluire una miscela azoto/idrogeno. Dopo qualche minuto si blocca completamente il flusso e si pone in forno preriscaldato a 600°C per 1 ora. Quindi si riapre il flusso (pochi ml al minuto) e si raffredda ottenendo 1.82 grammi di materiale sottoforma di polvere grigio/marroncino. La resa in LiFePO₄ (MW = 157.8, pari a 11.5 mmoli) è del 15 % in più rispetto al teorico (probabilmente a causa di una reazione incompleta).

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 350 mg del materiale (70% in peso) sono stati mescolati con 100 mg di carbone Super P (20% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 50 mg di Teflon (10% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è calandrato fino a 200 micron sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un foglio dallo spessore di 105 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 8 mm (area = 0.50 cm²) dal peso di 8.5 e 8.9 mg (densità dell'elettrodo = 1.62-1.69 g/cm³). La capacità degli elettrodi è pari a 8.5*0.7*0.170 = 1.01 mAh e 8.9*0.7*0.170 = 1.06 mAh. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio (8.5 mg = Ch 36, 8.9 mg = Ch 37, file 10095702.036 e 10095707.037) e ciclati galvanostaticamente a C/10 a 20°C.

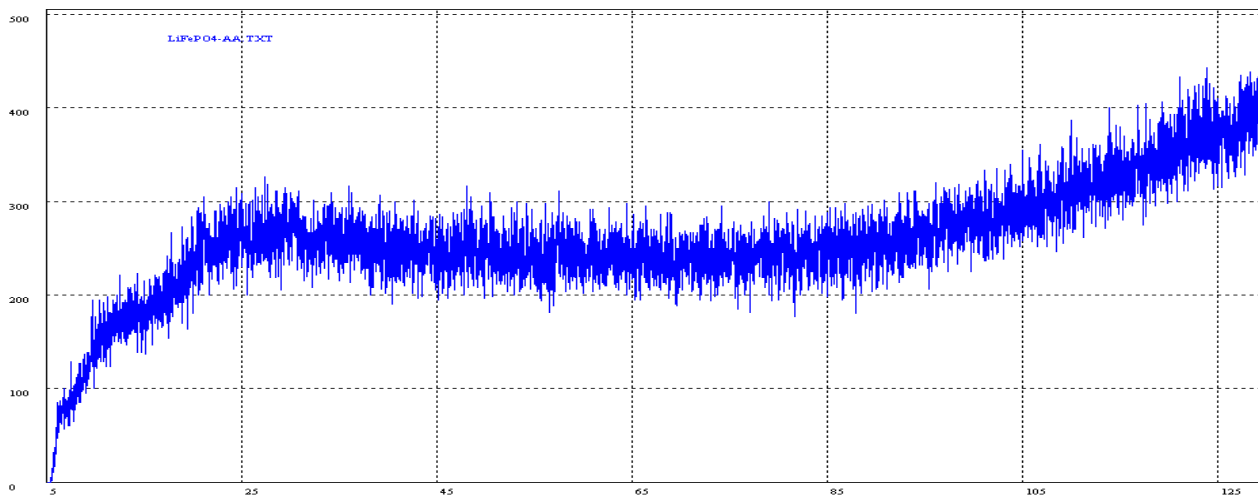


Figura 8. Diffratogramma del materiale ottenuto per sintesi diretta a partire da solfato di ferro eptaidrato e solfuro di litio dopo il trattamento termico a 600°C per 1 ora.

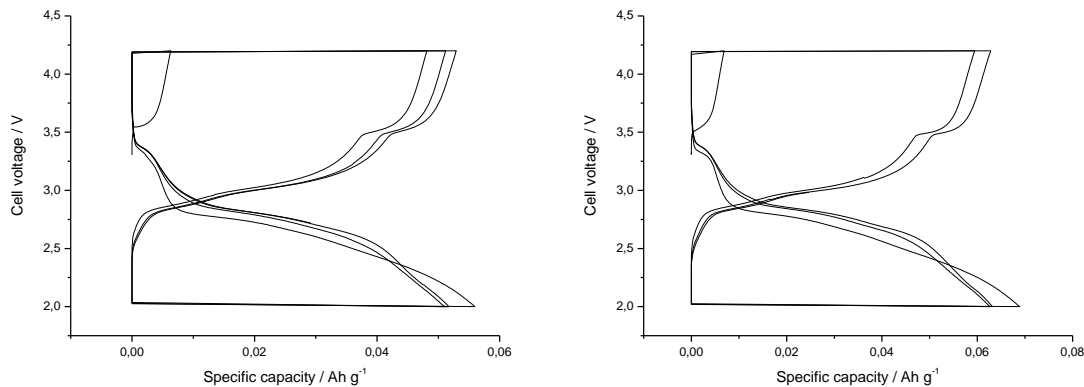
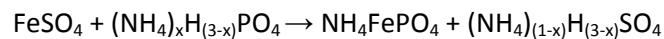


Figura 9. Cicli di carica e scarica galvanostatici a C/10 rate per due celle preparate con il materiale ottenuto per sintesi diretta a partire da solfato di ferro eptaidrato e solfuro di litio trattati termicamente a 600°C per 1 ora.

Il materiale ha una capacità in carica ridotta di soli 10 mAhg⁻¹. Al contrario il materiale è capace di scaricare e, successivamente, ciclare reversibilmente litio. Tale comportamento fa presumere la presenza di Fe³⁺. E' probabile che il materiale si sia ossidato durante il trattamento termico. Questo terrebbe conto anche del peso elevato. La capacità specifica si attesta intorno ai 50-60 mAhg⁻¹.

Sintesi a due step a partire da ferro solfato eptaidrato tramite precipitazione del FAP

E' stata utilizzata la precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico secondo il seguente equilibrio:



Per valutare l'effetto della concentrazione di ammoniaca nella preparazione del ferro ammonio fosfato (FAP), sono state effettuate tre precipitazioni in presenza di fosfato monosodico di ammonio (x=1), fosfato bisodico di ammonio (x=2) e fosfato trisodico di ammonio (x=3). A tal fine sono stati sciolti 22.24 grammi di solfato ferroso eptaidrato [FeSO₄*7H₂O, MW = 278] in acqua demi e la soluzione è stata portata a 200 ml ottenendo una soluzione 22.24/278/0.2= 0.4 M. La soluzione è stata suddivisa in quattro porzioni identiche che sono state aggiunte goccia a goccia a 4 soluzioni contenenti, acido fosforico [H₃PO₄], fosfato biacido di ammonio [(NH₄)₂HPO₄], fosfato monoacido di ammonio [(NH₄)₂HPO₄], e fosfato di ammonio [(NH₄)₃PO₄] sotto agitazione. Le soluzioni erano state preparate partendo da 4 soluzioni ognuna contenete 2.305 grammi di acido fosforico all'85% in peso (pari a 1.96 grammi di acido fosforico, MW = 98, 20 mmoli). La soluzione A è stata ottenuta portando a volume fino a 10 ml di acqua demi (concentrazione dell'acido fosforico = 2 M). La soluzione B è stata ottenuta aggiungendo 2.19 g di soluzione ammoniacale al 32% in peso (pari a 0.7 grammi di ammonio idrossido, MW = 35, 20 mmoli) e portando a 10 ml con acqua demi (concentrazione del sale = 2 M). La soluzione C è stata ottenuta aggiungendo 4.4 g di soluzione ammoniacale al 32% in peso (pari a 1.4 grammi di ammonio idrossido, MW = 35, 40 mmoli) e portando a 10 ml con acqua demi (concentrazione del sale = 2 M). La soluzione D è stata ottenuta aggiungendo 6.6 g di soluzione ammoniacale al 32% in peso (pari a 2.1 grammi di ammonio idrossido, MW = 35, 60 mmoli) e portando a 10 ml con acqua demi (concentrazione del sale = 2 M). Le quattro soluzioni sono state fatte riposare per 3 giorni.

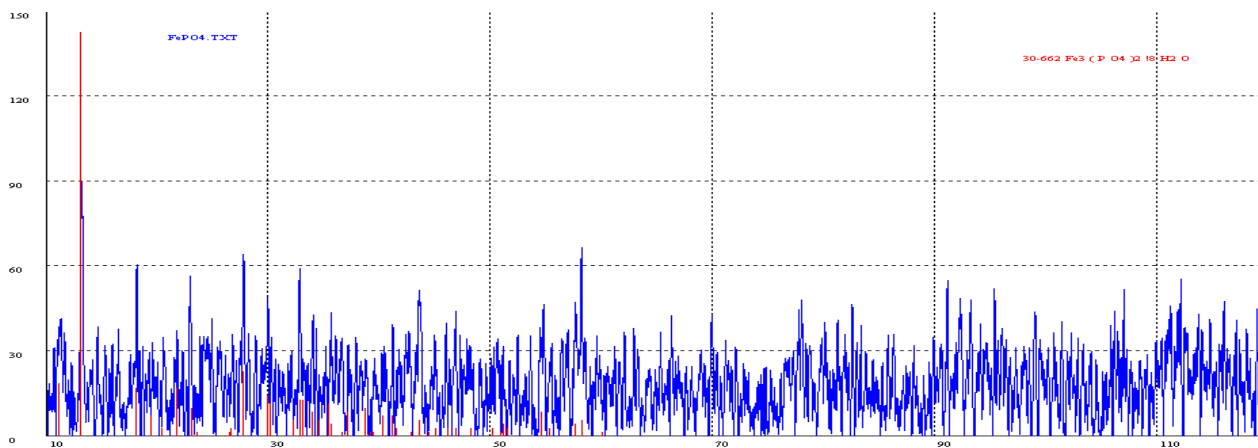
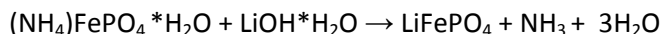


Figura 10. Diffrattogramma del materiale ottenuto per precipitazione del solfato di ferro eptaidrato con ammonio fosfato.

Nelle soluzioni A e B non si riscontra la presenza di nessun precipitato mentre la soluzione C mostra un precipitato bianco e quella D un precipitato grigio gelatinoso. I due precipitati sono recuperati per filtrazione sotto vuoto, lavati con acqua e con acetone. Il precipitato proveniente da C si è rivelato praticamente inesistente mentre il precipitato B è stato recuperato e seccato in camera secca per 1 giorno. Dopo essiccazione il precipitato si presenta come una polvere giallo chiara. Il peso della polvere è pari a 1.15 grammi. La resa in FAP (calcolato come $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MW = 186.8, pari a 6.15 mmoli) è del 30.7%. Sulla polvere è stata eseguita una analisi ai raggi X che ha mostrato che il materiale mostra poca cristallinità essendo in gran parte amorfo. I picchi individuali potrebbero essere assegnati al fosfato octaidrato di ferro (II) (anche conosciuta col il nome di Vivianite, JPDC = 30-662, ottenuto tramite reazione di H_3PO_4 su FeSO_4 , Natural Bureau Standard US, Momog. 25,16,38 - 1979). Dopo 60 ore in camera secca il peso di A si è ridotto a 1.07 grammi e la polvere colorata del tutto in giallo pallido. La resa in FAP (calcolato come $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MW = 186.8, pari a 5.7 mmoli) è del 28.6%.

Il FAP è stato utilizzato per preparare il LiFePO_4 secondo il seguente schema di reazione:



0.21 grammi di litio idrossido monoidrato (MW 41.9, 5.0 mmoli) sono pesati e macinati in mortaio per 5 minuti. Quindi si aggiungono 0.85 grammi di FAP (calcolato come NH_4FePO_4 , MW = 168.8, pari a 5.0 mmoli) in due porzioni macinando bene dopo ogni aggiunta. Si ottiene una polvere verdina molto chiara. 1.02 grammi della polvere (pari a 4.85 mmoli) sono trasferiti in un crogiuolo che è inserito all'interno di un tubo di quarzo. L'ossigeno all'interno del tubo è spostato facendo fluire una miscela azoto/idrogeno. Dopo qualche minuto si rallenta il flusso a (100 ml al minuto) e si pone in forno preriscaldato a 600°C per 2 ore. Quindi si raffredda ottenendo 0.74 grammi di materiale sottoforma di polvere grigia molto sottile. La resa in LiFePO_4 (MW = 157.8, pari a 4.69 mmoli) è del 97%. Su tale polvere si eseguono una spettroscopia ai raggi X in cui si evidenzia la presenza di LiFePO_4 (JPDC = 40-1499).

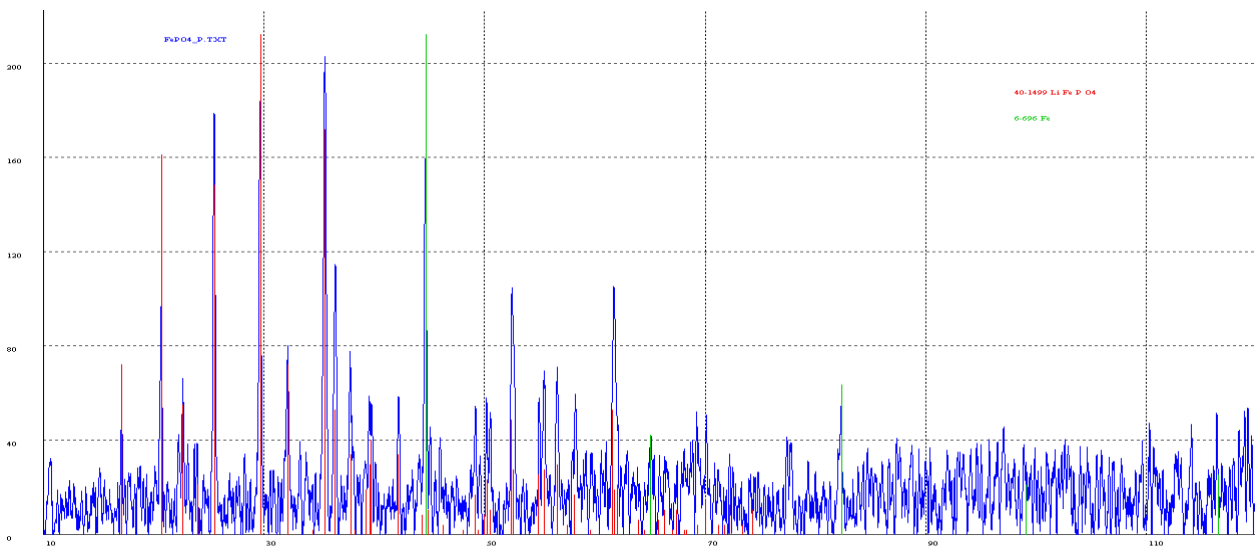


Figura 11. Diffattogramma del materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da solfato di ferro eptaidrato e ammonio fosfato, dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore.

In questo caso i picchi sono di maggiore intensità. Inoltre sono presenti picchi identificati come ferro metallico (JPDC = 6-696). La presenza di ferro metallico potrebbe essere dovuta ad una riduzione del ferro (II) in presenza di idrogeno. Nelle successive prove il flusso di gas sarà ridotto al minimo o evitato. L'analisi delle dimensioni dei cristalliti è stata effettuata tramite la formula di Scherrer. Il valore di D_a è stato calcolato pari a 14.45 nm.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 350 mg del materiale (70% in peso) sono stati mescolati con 100 mg di carbone Super P (20% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 50 mg di Teflon (10% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è calandrato fino a 250 micron sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un foglio dallo spessore di 110 micron.

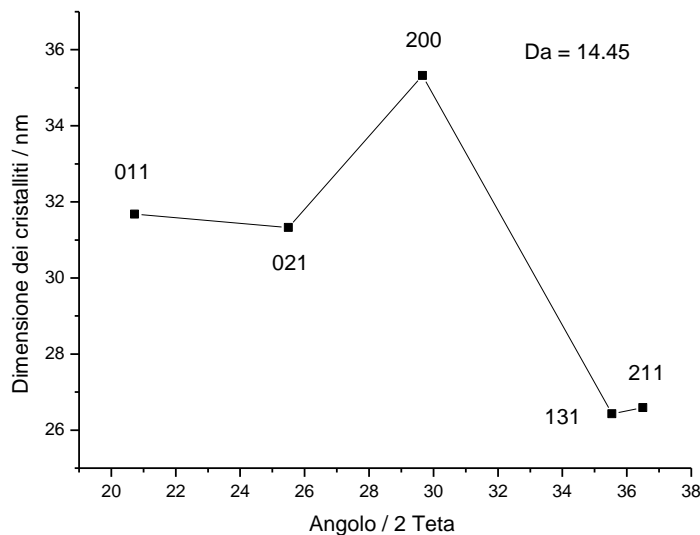


Figura 12. Dimensione dei cristalliti relativi al materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da solfato di ferro eptaidrato tramite precipitazione del FAP, dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore. Il valore della dimensione di diffusione (D_a) è pari a 14.45 nm.

Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 8 mm (area = 0.50 cm²) dal peso di 8.6 mg (densità dell'elettrodo = 1.56 g/cm³).

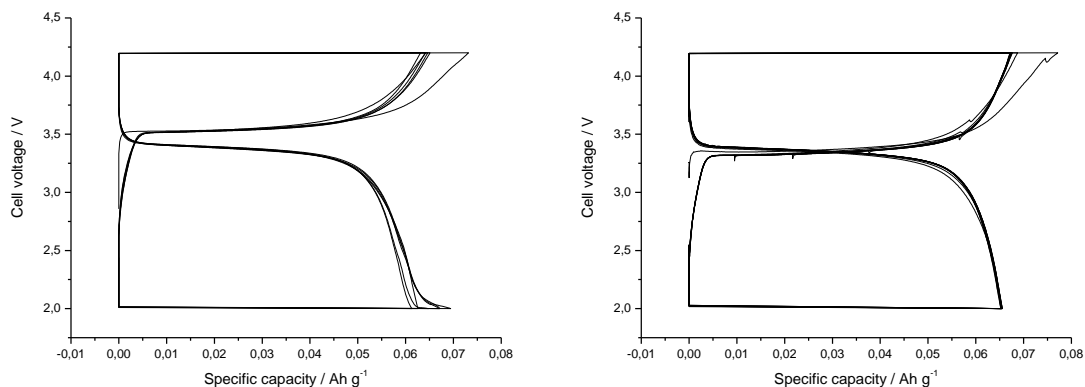


Figura 13. Cicli di carica e scarica galvanostatici a C/10 rate per due celle preparate con il materiale ottenuto tramite precipitazione del FAP, dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore.

La capacità degli elettrodi è pari a $8.6 \cdot 0.7 \cdot 0.170 = 1.02$ mAh. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio e ciclati galvanostaticamente a C/10 ($i = 0.102$ mA) (file 09685253.034/035). Il file 09685253.034 è stato interrotto dopo 6 cicli. La capacità specifica si attesta intorno ai 60-65 mAhg⁻¹. Dopo 10 cicli di carica e scarica una sola cella delle due è ciclata con le seguenti procedure: Carica galvanostatica a C rate fino a 4.2 V seguita da carica potenziostatica a 4.2 V finché la corrente è scesa sotto C/10. Scariche galvanostatiche fino a 2.0 V a C/10, C/5, C, 2C, 5C e 5C (file 09736614.035).

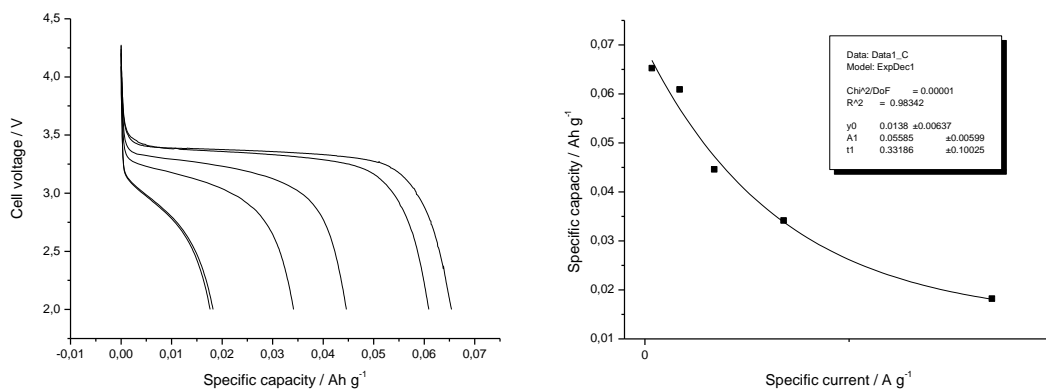


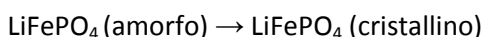
Figura 14. A sinistra: cicli di carica e scarica galvanostatici a differenti rate (C/10, C/5, C, 2C e 3C). A destra: variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica.

Sintesi a due step a partire da ferro solfato eptaidrato tramite precipitazione del LiFePO₄

In questo caso si è sfruttata l'insolubilità del LiFePO₄ che è stato precipitato secondo il seguente schema di reazione:



Il LiFePO₄ amorfo è stato utilizzato per preparare il LiFePO₄ cristallino secondo il seguente schema di reazione:



E' stata preparata una soluzione contenente 2.78 grammi di solfato ferroso eptaidrato [FeSO₄·7H₂O, MW = 278, 10 mmoli] in 10 ml di acqua demi. Alla soluzione sono stati addizionati 1.15 grammi di acido fosforico

all'85% in peso (pari a 0.997 grammi di acido fosforico, MW = 98, 10 mmoli). Si prepara una soluzione contenente 1.26 grammi di litio idrossido in 8 ml di acqua demi e si aggiunge goccia a goccia alla soluzione raffreddando con bagno ad acqua. Si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per 15 minuti. Il prodotto si presenta come una massa verde molto uniforme e facile da filtrare. Quindi si filtra ed il filtrato è lavato con due porzioni di acqua da 8 ml. La massa ancora umida è trasferita in un crogiuolo che è inserito all'interno di un tubo di quarzo. L'ossigeno all'interno del tubo è spostato facendo fluire una miscela azoto/idrogeno. Dopo qualche minuto si blocca completamente il flusso e si pone in forno preriscaldato a 550°C per 1 ora. Quindi si riapre il flusso (pochi ml al minuto) e si raffredda ottenendo 1.37 grammi di materiale sottoforma di polvere bianca molto sottile. La resa in LiFePO₄ (MW = 157.8, pari a 8.68 mmoli) è del 87 % rispetto al teorico.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 350 mg del materiale (70% in peso) sono stati mescolati con 100 mg di carbone Super P (20% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 50 mg di Teflon (10% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è calandrato fino a 220 micron sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un foglio dallo spessore di 130 micron.

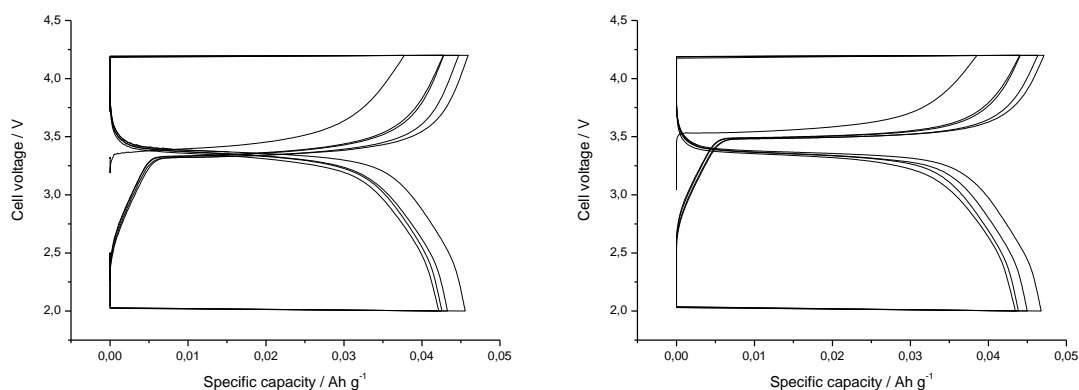
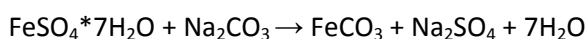


Figura 15. Cicli di carica e scarica galvanostatici a C/10 rate per due celle preparate con il materiale ottenuto tramite precipitazione del LiFePO₄, dopo il trattamento termico a 550°C per 1 ora.

Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 8 mm (area = 0.50 cm²) dal peso di 10.5 e 10.8 mg (densità dell'elettrodo = 1.61-1.66 g/cm³). La capacità degli elettrodi è pari a 10.5*0.7*0.170 = 1.25 mAh e 10.8*0.7*0.170 = 1.285 mAh. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio (10.5 mg = Ch 35, 10.8 mg = Ch 40, file 10045417.035e 10045421.040) e ciclati galvanostaticamente a C/10 (i= 0.1 mA) a 15°C. La capacità specifica si attesta intorno ai 40-45 mAhg⁻¹.

Sintesi a due step a partire da ferro solfato eptaidrato tramite precipitazione del carbonato di ferro

In questa preparazione si è sfruttata l'insolubilità del FeCO₃ che è stato precipitato secondo il seguente schema di reazione:



Il carbonato di ferro è stato quindi fatto reagire con il LiH₂PO₄ per ottenere il LiFePO₄:



E' stata preparata una soluzione contenente 0.84 grammi di bicarbonato di sodio (NaHCO₃, MW = 84, 10 mmoli) in 10 ml di acqua. Alla soluzione è stato addizionato 0.4 g di idrossido di sodio solido (NaOH, MW = 40, 10 mmoli). Sono stati pesati 2.78 grammi di solfato ferroso eptaidrato [FeSO₄*7H₂O, MW = 278, 10

mmoli]. Il solfato ferroso eptaidrato è stato sciolto in 10 ml di acqua e aggiunto alla soluzione di bicarbonato in una unica porzione. Il solido verde che precipita è filtrato ed ancora umido è addizionato ad una soluzione contenente 1.12 grammi di acido fosforico all'85% in peso (pari a 0.952 grammi di acido fosforico, MW = 98, 9.7 mmoli) e 0.41 grammi di litio idrossido monoidrato (LiOH·H₂O, MW 41.9, 9.7 mmoli) in 10 ml di acqua. Si lascia sotto agitazione quindi si versa in un crogiuolo che è inserito all'interno di un tubo di quarzo. L'ossigeno all'interno del tubo è spostato facendo fluire una miscela azoto/idrogeno. Dopo 2 minuti si rallenta il flusso e si pone in forno preriscaldato a 600°C per 1 ora sotto leggero flusso (a 100 ml al minuto). Quindi si raffredda ottenendo 1.25 grammi di materiale sottoforma di polvere grigio chiara. La resa in LiFePO₄ (MW = 157.8, pari a 7.9 mmoli) è del 79 %.

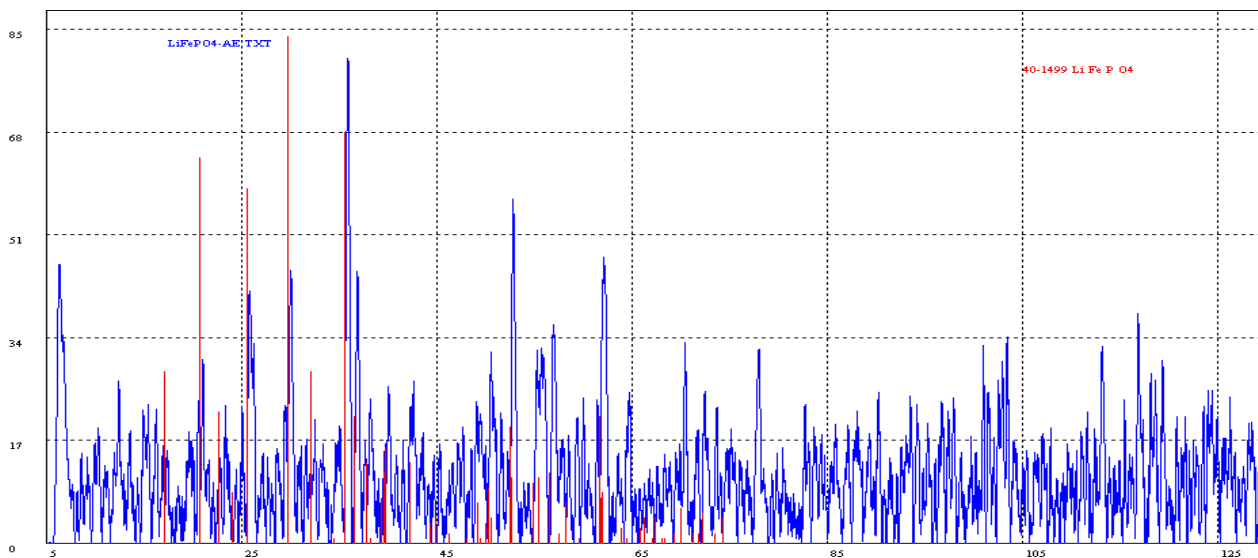


Figura 16. Diffratogramma del materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da solfato di ferro eptaidrato tramite precipitazione del carbonato, dopo il trattamento termico a 600°C per 1 ora in presenza di litio idrossido.

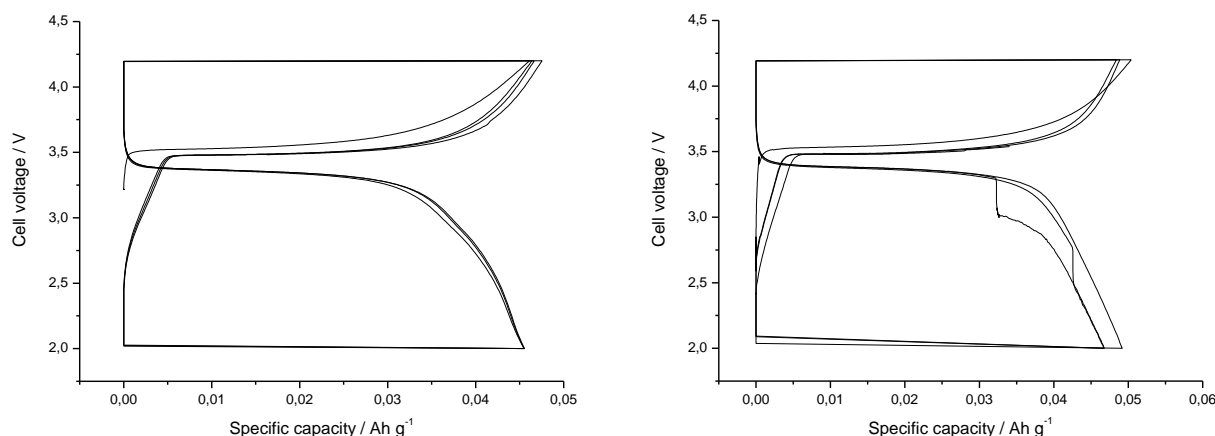


Figura 17. Cicli di carica e scarica galvanostatici a C/10 rate per due celle preparate con il materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da solfato di ferro eptaidrato tramite precipitazione del carbonato, dopo il trattamento termico a 600°C per 1 ora in presenza di litio idrossido.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 350 mg del materiale (70% in peso) sono stati mescolati con 100 mg di carbone Super P (20% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 50 mg di Teflon (10% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è calandrato fino a 200 micron sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un foglio dallo spessore di 95-100 micron. Dal foglio

si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 8 mm (area = 0.50 cm²) dal peso di 8.4 e 9.1 mg (densità dell'elettrodo = 1.76-1.80 g/cm³). La capacità degli elettrodi è pari a $8.4 \cdot 0.7 \cdot 0.170 = 1.0$ mAh e $9.1 \cdot 0.7 \cdot 0.170 = 1.08$ mAh. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio (8.4 mg = Ch 36, 9.1 mg = Ch 37, file 10115171.036 e 10115174.037) e ciclati galvanostaticamente a C/10 a 20°C. La capacità specifica si attesta intorno ai 45-50 mAhg⁻¹.

Scelta del metodo

Tra i vari metodi di sintesi proposti, quattro su cinque hanno dimostrato di produrre LiFePO₄ con struttura microcristallina e capace di ciclare reversibilmente il litio. Il materiale preparato con il solfuro ha subito un processo di ossidazione trasformandosi comunque in un materiale capace di intercalare reversibilmente il litio. Le capacità mostrate (tra i 45 e i 70 mAh g⁻¹) sono comunque inferiori a quelle teoriche (170 mAh g⁻¹). Tra i vari metodi quello che prevede la precipitazione del FAP è quello più semplice e che permette numerosi varianti per cui sono state condotte ulteriori esperienze per verificare le sue potenzialità. In particolare è stato valutato come l'ordine dell'aggiunta dei reattivi possa influenzare le proprietà elettrochimiche del materiale finale. A tal fine sono stati sciolti 22.24 grammi di solfato ferroso eptaidrato [FeSO₄·7H₂O, MW = 278] in acqua demi e la soluzione è stata portata a 80 ml ottenendo una soluzione $22.24/278/0.08 = 1$ M. La soluzione è stata suddivisa in due porzioni identiche. (Materiale A): la prima è stata posta in un becker sotto agitazione ed addizionata goccia a goccia con una soluzione contenente fosfato di ammonio [(NH₄)₃PO₄]. La soluzione di fosfato di ammonio era stata preparata partendo da una soluzione contenente 4.6 grammi di acido fosforico all'85% in peso (pari a 3.91 grammi di acido fosforico, MW = 98, 40 mmoli). Alla soluzione è stata addizionata 13.5 g di soluzione ammoniacale al 32% in peso (pari a 4.32 grammi di ammonio idrossido, MW = 35, 123 mmoli). (Materiale B): la seconda è stata aggiunta goccia a goccia ad una soluzione di fosfato di ammonio preparata come descritto in precedenza. Le due soluzioni (A e B) sono state fatte riposare per 3 ore. I due precipitati sono recuperati per filtrazione sotto vuoto e lavati con 5 ml di acqua. Si ottengono due solidi gelatinosi filtrabili senza particolare difficoltà.

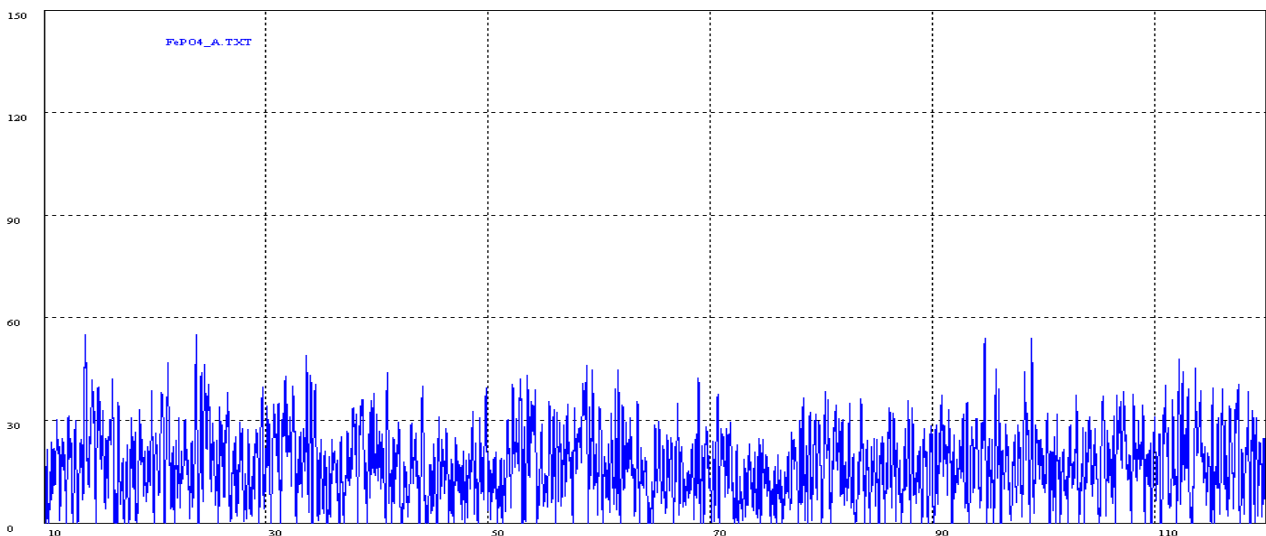


Figura 18. Diffratogramma del materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da fosfato di ammonio tramite aggiunta di solfato di ferro eptaidrato (Materiale A).

Quello proveniente dalla reazione A è colorato in grigio chiaro. Quello proveniente dalla reazione B sembra più voluminoso e colorato in grigio scuro. I solidi ancora umidi sono prelevati e seccati in camera secca per 24 ore. Le soluzioni (circa 70 ml in volume) sono recuperate e lasciate a riposo per 12 ore. Nelle due soluzioni si forma ulteriore precipitato che dopo filtrazione e essiccamento è pari a circa 0.17 grammi. Il peso di A è 3.10 grammi e si presenta come polvere grigia mentre il peso di B è pari a 3.75 grammi e si

presenta come polvere grigio/gialla. Dopo 60 ore in camera secca il peso di A si era ridotto a 3.01 grammi rimanendo color grigio mentre il peso di B si è ridotto a 3.57 grammi e la polvere colorata del tutto in giallo pallido. L'analisi ai raggi X mostra che i materiali sono completamente amorfi. La resa in FAP (calcolato come $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MW = 186.8, pari a 19 e 16 mmoli) è del 40 e 48%, rispettivamente.

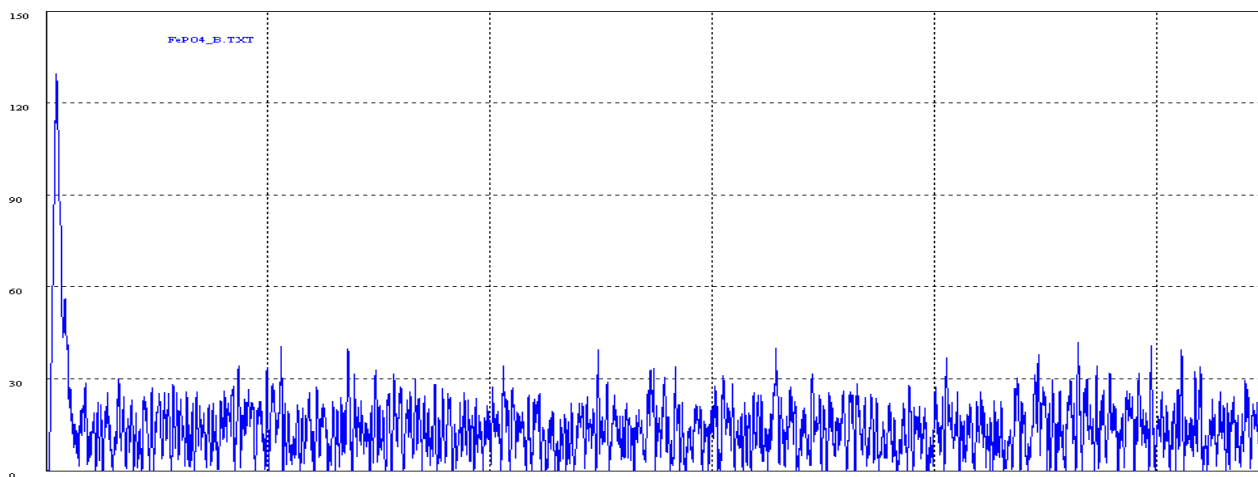


Figura 19. Diffratogramma del materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da solfato di ferro eptaidrato tramite aggiunta di fosfato di ammonio (Materiale B).

Sintesi del LiFePO_4 a partire dal precursore A

0.42 grammi di litio idrossido monoidrato (MW 41.9, 10 mmoli) sono pesati e macinati in mortaio per 5 minuti. Quindi si aggiungono 1.69 grammi di A (calcolato come $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MW = 186.8, pari a 9 mmoli) in quattro porzioni macinando bene (per 5 minuti) dopo ogni aggiunta.

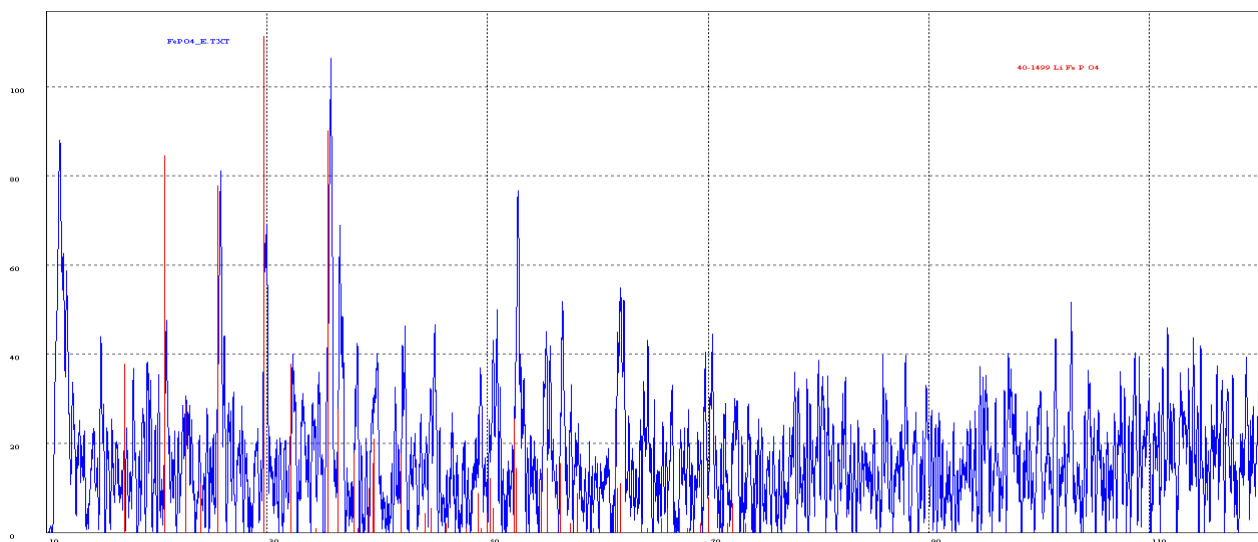


Figura 20. Diffratogramma del materiale ottenuto a partire dal materiale A, dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore.

Si ottiene una polvere grigio chiara. 2.03 grammi della polvere (pari a 8.66 mmoli) sono trasferiti in un crogiuolo che è inserito all'interno di un tubo di quarzo. L'ossigeno all'interno del tubo è spostato facendo fluire una miscela azoto/idrogeno. Dopo qualche minuto si rallenta il flusso a 100 ml al minuto e si pone in forno preriscaldato a 600°C per 2 ore. Quindi si raffredda ottenendo 1.3 grammi di materiale sottoforma di polvere grigia molto sottile. La resa in LiFePO_4 (MW = 150.8, pari a 8.62 mmoli) è del 99%. Su tale polvere si

eseguita una spettroscopia ai raggi X in cui si evidenzia la presenza di LiFePO_4 (JPCD = 40-1499). In questo caso i picchi sono di debole intensità. Inoltre sono presenti picchi non identificati riconducibili ad impurezze presenti nel campione. L'analisi delle dimensioni dei cristalliti è stata effettuata tramite la formula di Scherrer. Il valore di D_a è stato calcolato pari a 10.0 nm.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 350 mg del materiale (70% in peso) sono stati mescolati con 100 mg di carbone Super P (20% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 50 mg di Teflon (10% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è calandrato fino a 250 micron sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un foglio dallo spessore di 130 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 8 mm (area = 0.50 cm²) dal peso di 11.0 e 11.6 mg (densità dell'elettrodo = 1.69-1.78 g/cm³). La capacità media degli elettrodi è pari a $11.3 \cdot 0.7 \cdot 0.170 = 1.34$ mAh. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio (11.0 mg = Ch 36, 11.6 mg = Ch 40) e ciclati galvanostaticamente a C/10 ($i = 0.13$ mA) (file 09606250.036/040). Dopo 10 cicli di carica e scarica le celle sono ciclata con le seguenti procedure: Carica galvano statica a C rate fino a 4.2 V seguita da carica potenziostatica a 4.2 V finché la corrente è scesa sotto C/10. Scariche galvano statiche fino a 2.0 V a C/10, C/5, C, 2C, 5C e 5C (file 09683687.036); Carica galvano statica a C rate fino a 4.2 V seguita da carica potenziostatica a 4.2 V finché la corrente è scesa sotto C/10. Una scarica galvano statica a C/10 seguita da 99 cicli a C rate (file 09683665.040). La capacità specifica si attesta intorno ai 80 mAhg⁻¹.

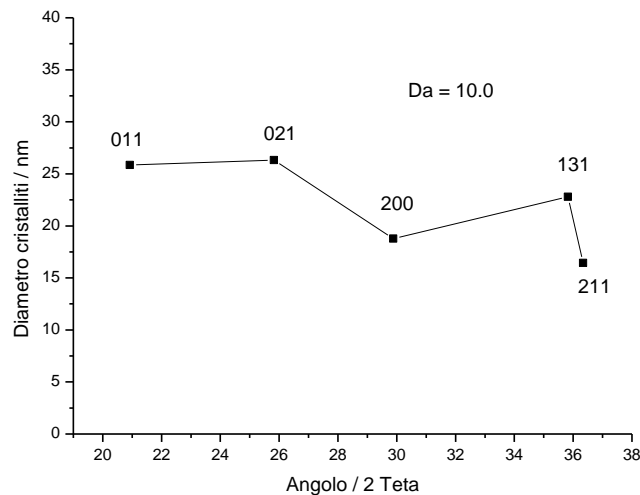


Figura 21. Dimensione dei cristalliti relativi materiale ottenuto dal materiale A dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore. Il valore della Dimensione di diffusione (D_a) è pari a 10.00 nm.

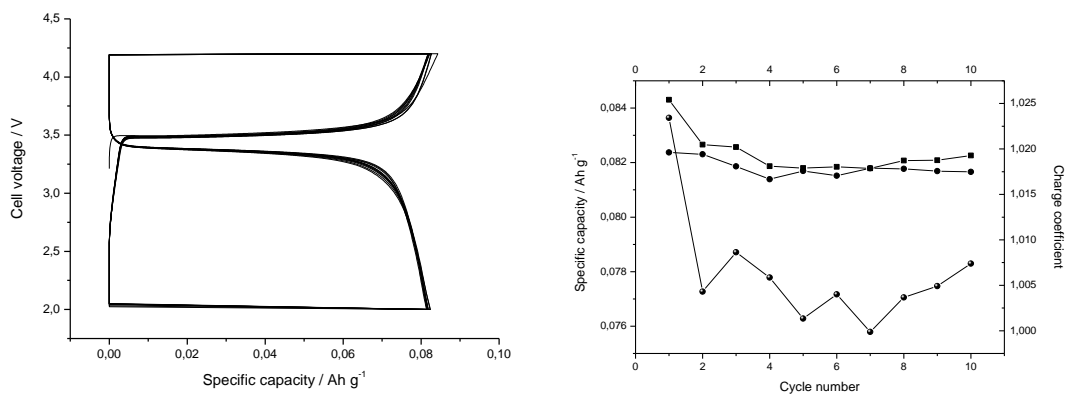


Figura 22. A sinistra: cicli di carica e scarica galvano statici a C/10 rate per una cella preparata con il materiale proveniente da A. A destra: andamento della capacità specifica in carica e scarica e coefficiente di carica.

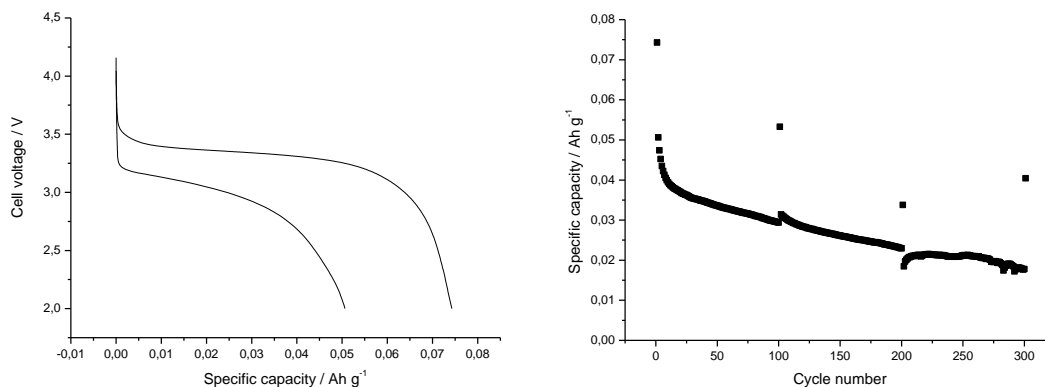


Figura 23. A sinistra: cicli di scarica galvanostatici a C/10 e C rate per una cella preparata con il materiale proveniente da A. A destra: andamento della capacità specifica in scarica in funzione del numero dei cicli.

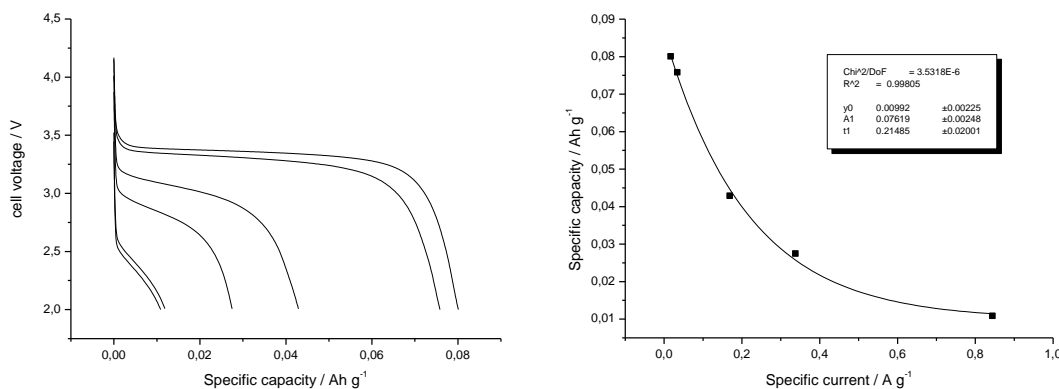


Figura 24. A sinistra: cicli di carica e scarica galvanostatici a differenti rate, C/10, C/5, C, 3C e 5C (due scariche) per una cella preparata con il materiale proveniente da A. A destra: variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica.

Sintesi del LiFePO₄ a partire dal precursore B

0.42 grammi di litio idrossido monoidrato (MW 41.9, 10 mmoli) sono pesati e macinati in mortaio per 5 minuti. Quindi si aggiungono 1.69 grammi di B (calcolato come NH₄FePO₄ * H₂O, MW = 186.8, pari a 9 mmoli) in quattro porzioni macinando bene (per 5 minuti) dopo ogni aggiunta. Si ottiene una polvere grigio chiara. 1.99 grammi della polvere (pari a 8.48 mmoli) sono trasferiti in un crogiuolo che è inserito all'interno di un tubo di quarzo. L'ossigeno all'interno del tubo è spostato facendo fluire una miscela azoto/idrogeno. Dopo qualche minuto si rallenta il flusso a 100 ml al minuto e si pone in forno preriscaldato a 600°C per 2 ore. Quindi si raffredda ottenendo 1.2 grammi di materiale sottoforma di polvere grigia molto sottile. La resa in LiFePO₄ (MW = 150.8, pari a 7.95 mmoli) è del 94%. Su tale polvere si eseguono una spettroscopia ai raggi X in cui si evidenzia la presenza di LiFePO₄ (JPDC = 40-1499) e di Li₂O (JPDC = 12-254).

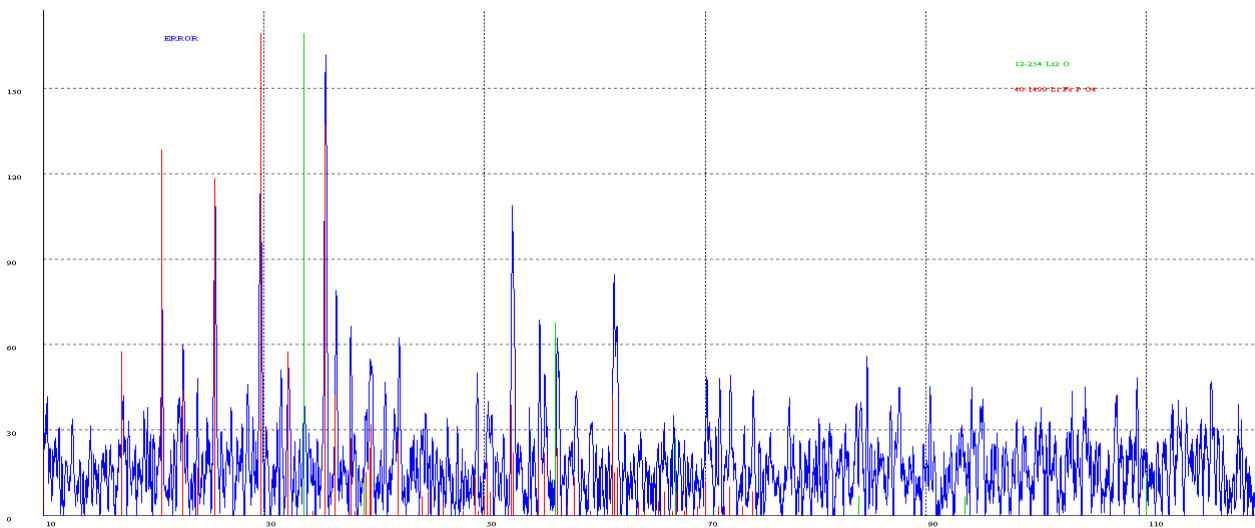


Figura 25. Diffattogramma del materiale ottenuto a partire dal materiale B, dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore.

I picchi sono comunque di intensità intermedia. Inoltre sono presenti picchi non identificati riconducibili ad impurezze presenti nel campione. Una di queste è l'ossido di litio. Il valore di D_a è stato calcolato pari a 21.35 nm.

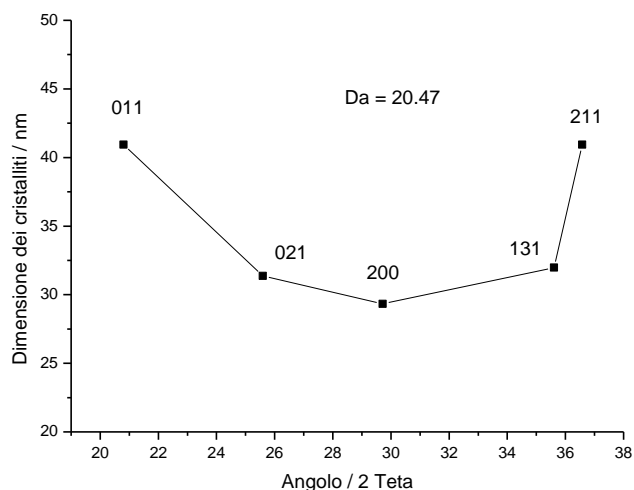


Figura 26. Dimensione dei cristalliti relativi al LiFePO_4 ottenuto dal materiale B dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore. Il valore della Dimensione di diffusione (D_a) è pari a 20.47 nm.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 350 mg del materiale (70% in peso) sono stati mescolati con 100 mg di carbone Super P (20% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 50 mg di Teflon (10% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è calandrato fino a 200 micron sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un foglio dallo spessore di 110 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 8 mm (area = 0.50 cm²) dal peso di 8.8 e 9.2 mg (densità dell'elettrodo = 1.60-1.67 g/cm³). La capacità media dell'elettrodo è pari a $9 \cdot 0.7 \cdot 0.170 = 1$ mAh. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio (8.8 mg = Ch 33, 9.2 mg = Ch 37, file 09565705.033/037) e ciclati galvanostaticamente a C/10 ($i = 0.1$ mA).

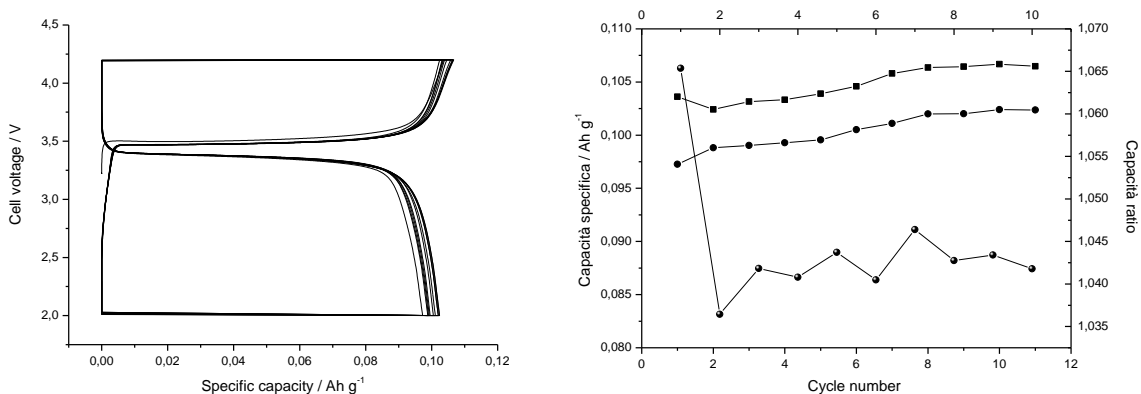


Figura 27. A sinistra: cicli di carica e scarica galvanostatici a C/10 rate per una cella preparata con il materiale proveniente da B. A destra: andamento della capacità specifica in carica e scarica e coefficiente di carica.

La capacità specifica si attesta intorno ai 100 mAhg⁻¹. Dopo 10 cicli di carica e scarica una delle celle è ciclata con la seguente procedura: Carica galvanostatica a C rate fino a 4.2 V seguita da carica potenziostatica a 4.2 V finché la corrente è scesa sotto C/10. Una scarica galvanostatica a C/10 seguita da 99 cicli a C rate (file 09624773.033). Al termine dei 1000 cicli la batteria è stata ciclata per 10 cicli a C/10 (file 09845960.033).

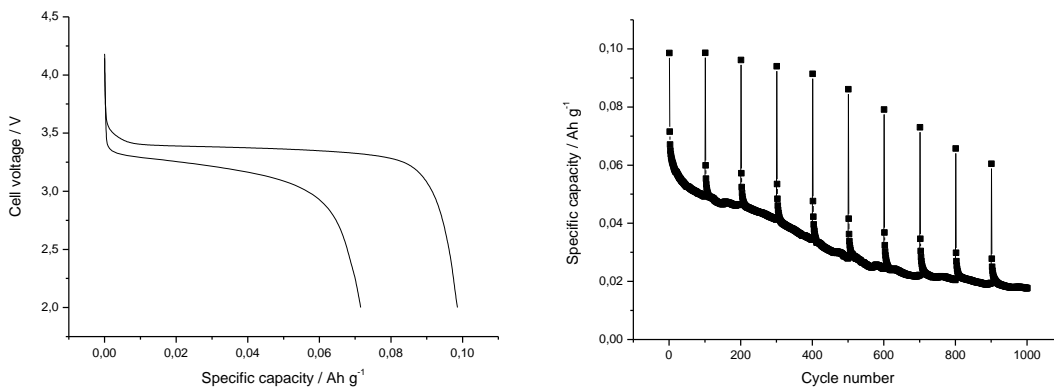


Figura 28. A sinistra: cicli di scarica galvanostatici a C/10 e C rate per una cella preparata con il materiale proveniente da B. A destra: andamento della capacità specifica in scarica in funzione del numero dei cicli.

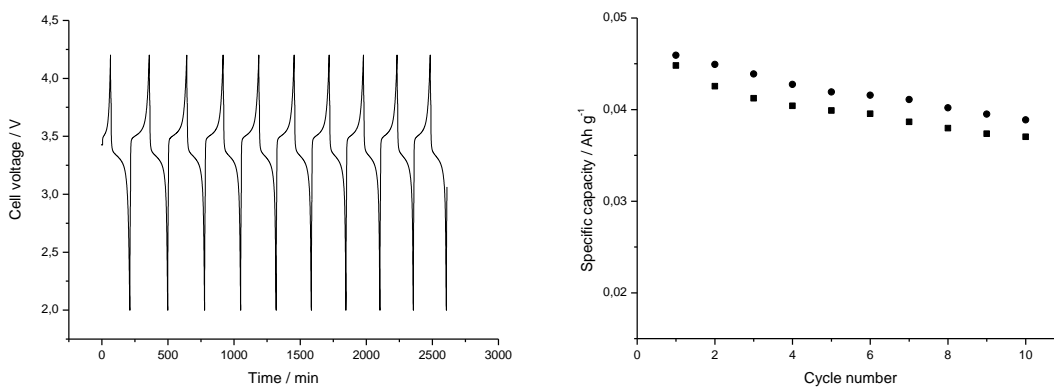


Figura 29. A sinistra: profili di potenziale durante 10 cicli di carica e scarica galvanostatici a C/10 rate per la cella che ha ciclato oltre 1000 volte. A destra: andamento della capacità specifica in carica e scarica.

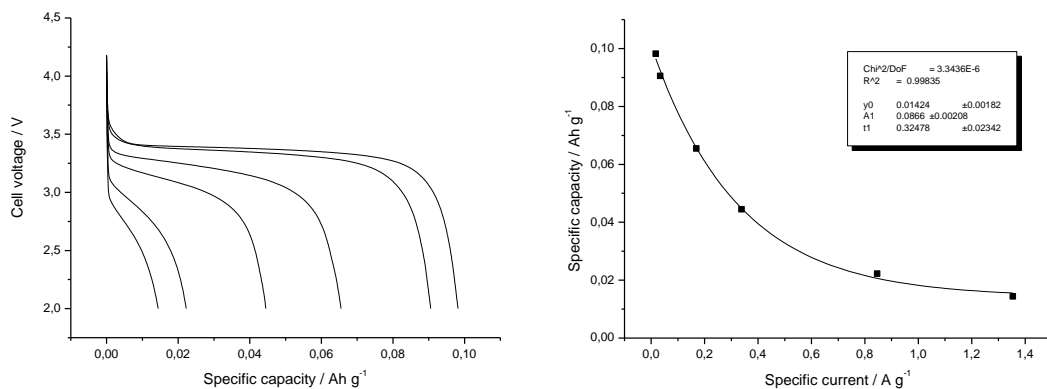


Figura 30. A sinistra: cicli di carica e scarica galvanostatici a differenti rate (C/10, C/5, C, 3C, 5C e 8C) per una cella preparata con il materiale proveniente da B. A destra: variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica.

Dopo 10 cicli di carica e scarica la seconda cella è ciclata con la seguente procedura: Carica galvanostatica a C rate fino a 4.2 V seguita da carica potenziostatica a 4.2 V finché la corrente è scesa sotto C/10. Scariche galvanostatiche fino a 2.0 V a C/10, C/5, C, 2C, 5C e 8C (file 09624834.037).

Conclusioni

La preparazione del LiFePO₄ a partire dal FAP si è rivelata molto promettente in quanto ha prodotto materiali capaci di ciclare reversibilmente a basso rate di scarica fino a 100 mAh g⁻¹ di capacità specifica. Il materiale presenta inoltre una buona reversibilità di capacità dopo prolungata ciclazione. Dopo 1000 cicli di carica e scarica veloci, il materiale era capace di ciclare reversibilmente circa il 70% della capacità iniziale. Tale metodo di sintesi verrà ulteriormente sviluppato per aumentare la resa di prodotto e per cercare di migliorare le capacità elettrochimiche del materiale. A tal fine saranno effettuate prove per valutare l'effetto del trattamento termico (tempo e temperatura), dell'agente litiante e della presenza di additivi sulle proprietà elettrochimiche del LiFePO₄.