



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

Test elettrochimici e valutazione tecnico-economica

Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Paola Gislon

RICERCA SU MATERIALI E PROCESSI PER LA REALIZZAZIONE DI MATERIALI CATODICI CON PRESTAZIONI MIGLIORATE. TEST ELETTROCHIMICI E VALUTAZIONE TECNICO-ECONOMICA

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
Sintesi del LiFePO₄ a partire dal ferro ammonio fosfato (FAP)	5
<i>Riassunto delle metodologie di preparazione del ferro ammonio fosfato (FAP)</i>	5
<i>Preparazione del LiFePO₄</i>	6
Caratterizzazione elettrochimica del LiFePO₄	7
<i>Effetto del metodo di preparazione del FAP</i>	7
<i>Effetto del tempo e della temperatura di sintesi</i>	11
<i>Effetto dell'agente litiante</i>	13
<i>Effetto di additivi</i>	14
Valutazione tecnico-economica	15
<i>Costi di produzione del LiFePO₄ con il metodo B</i>	16
<i>Costi di produzione del LiFePO₄ con il metodo C</i>	17
<i>Costi di produzione del LiFePO₄ con il metodo D</i>	17
<i>Costi di produzione del LiCoO₂</i>	18
Conclusioni	19
Riferimenti bibliografici	20

Sommario

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di trovare le migliori condizioni di preparazione del LiFePO_4 a partire dal $(\text{NH}_4)\text{FePO}_4$ (FAP). Il sale d'ammonio è stato trattato termicamente in presenza di litio per trasformarlo in LiFePO_4 . Le prestazioni elettrochimiche del materiale così ottenuto sono state valutate sia in funzione della preparazione del sale ammonico sia in funzione del trattamento termico. In particolare sono state effettuate quattro differenti sintesi del sale ammonico distinte in precipitazione in fase omogenea, precipitazione stechiometrica da sali sodici e precipitazione stechiometrica e sopra stechiometrica da sali ammoniaci. Il trattamento termico è stato effettuato a differenti tempi e temperature, con differenti precursori di litio e in presenza di additivi. I risultati elettrochimici sono stati utilizzati per valutare il costo del materiale in funzione della energia e della potenza erogate.

Introduzione

Il LiFePO_4 è un materiale molto attraente da un punto di vista economico per la realizzazione di batterie per autotrazione o per lo stoccaggio stazionario dell'energia elettrica. Esistono diversi metodi di sintesi del materiale. Nel 2006 Li et al. [1] proposero di sintetizzare il LiFePO_4 a partire dal ferro ammonio fosfato (FAP). Nello stesso anno Wang et al [2] proposero una sintesi che partendo da Fe(III) ed utilizzando il solfito come agente riducente, portava alla formazione di FAP che poi veniva decomposto con litio acetato per dare il LiFePO_4 . Li [3] e Wang [4] hanno anche riportato la sintesi di LiFePO_4 a partire da FAP tramite microonde. Più recentemente Gao [5] ha riportato la sintesi di LiFePO_4 usando $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FePO_4 and NH_4FePO_4 come precursori e Zhang [6] ha preparato un composito LiFePO_4 con nanotubi. In precedenza erano stati sintetizzati e caratterizzati da un punto di vista morfologico campioni di LiFePO_4 sintetizzati a partire dal FAP. In questo rapporto si valuteranno le capacità elettrochimiche dei campioni e si determinerà il costo di produzione dei materiali in funzione della energia erogata a differenti velocità di scarica.

Sintesi del LiFePO_4 a partire dal ferro ammonio fosfato (FAP)

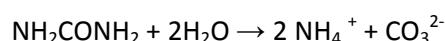
Riassunto delle metodologie di preparazione del ferro ammonio fosfato (FAP)

Quattro differenti metodologie sono state sperimentate per la preparazione del FAP:

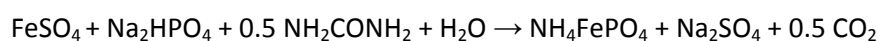
1. Precipitazione in fase omogenea (metodo A)
2. Precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico (metodo B)
3. Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico (metodo C)
4. Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico (metodo D)

In chimica il termine precipitazione descrive il fenomeno di separazione di una sostanza solida da una soluzione. Tale separazione può avvenire a seguito di una reazione chimica o per una variazione delle condizioni fisiche della soluzione, ad esempio la temperatura. Le fasi della precipitazione si possono distinguere in nucleazione e accrescimento. La nucleazione consiste nella formazione di microcristalli di soluto, appunto dei "nuclei" di cristallizzazione, che tendono ad accrescersi; l'accrescimento consiste invece nell'ingrossamento di questi cristalli ad opera di altro soluto che attornia il cristallo e stabilisce con esso interazioni di tipo elettrostatico. È possibile che a causa di una soprassaturazione, la nucleazione prevalga sull'accrescimento, formando in tal caso un colloide, che è inseparabile mediante ordinari mezzi fisici dal resto della soluzione. Nella precipitazione in fase omogenea la generazione del reattivo precipitante avviene ad opera di una reazione chimica che mantiene ad un livello estremamente basso la sua concentrazione. Questo determina la formazione di pochi nuclei che progressivamente si ingrandiscono dando luogo ad un precipitato con dimensioni consistenti. Al contrario, nella precipitazione da fase eterogenea, il reattivo precipitante è aggiunto alla soluzione molto rapidamente e questo causa una soprassaturazione che porta alla formazione di numerosi nuclei dalle piccole dimensioni.

Precipitazione in fase omogenea. In questo tipo di precipitazione è stata utilizzata come fonte di sali ammoniacali l'urea, che a temperatura di 80°C si decompone secondo la reazione:



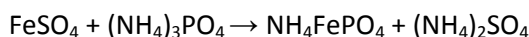
L'urea è stata aggiunta ad una soluzione di fosfato acido di sodio e solfato ferroso e la soluzione è stata scaldata a 90°C per favorire la precipitazione del FAP:



Nella precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico ad una soluzione di fosfato acido di ammonio e solfato ferroso è stato aggiunto dell'idrossido di sodio come reattivo precipitante:



Nella precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico ad una soluzione di solfato ferroso è stata addizionata una quantità stechiometrica di fosfato di ammonio:



Infine nella precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico, ad una soluzione di solfato ferroso è stata addizionata una quantità doppia di fosfato di ammonio:

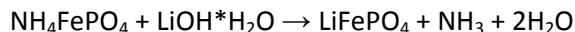


Preparazione del LiFePO_4

Sono state valutate quattro variabili:

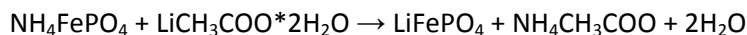
1. temperatura di reazione
2. tempo di reazione
3. agente litiante
4. presenza di additivi

Il LiFePO_4 è stato preparato per reazione allo stato solido del FAP con LiOH .

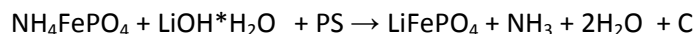
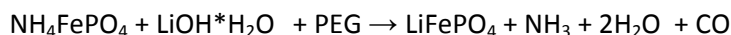


In maniera del tutto generale il LiFePO_4 è stato preparato con la seguente procedura. Il litio idrossido monoidrato è stato macinato in mortaio. Quindi si aggiunge il FAP macinando bene dopo ogni aggiunta. La polvere è trasferita in un crogiuolo che è inserito all'interno di un tubo di quarzo. L'ossigeno all'interno del tubo è spostato facendo fluire una miscela azoto/idrogeno. Dopo qualche minuto si rallenta il flusso a 100 ml al minuto e si pone in forno preriscaldato a 600°C per 2 ore. Quindi si raffredda velocemente ed il solido è pesato per valutare la resa in LiFePO_4 . La reazione è stata effettuata variando inoltre la temperatura ed il tempo di riscaldamento. Sono state testate tre temperature (550, 600 e 700°C) e due tempi (1 e 2 ore di trattamento termico).

La reazione è stata effettuata variando anche l'agente litiante ed utilizzando il litio carbonato ed il litio acetato (Li_2CO_3 e LiCH_3COO):



Inoltre è stato investigato l'effetto dell'aggiunta di polietilenglicole (MW= 1000, PEG 1000) come agente disperdente ed antiagglomerante e del polistirene (PS). Il PEG ed il PS si carbonizzano durante il trattamento termico.



Caratterizzazione elettrochimica del LiFePO_4

Effetto del metodo di preparazione del FAP

I materiali a base di LiFePO_4 precedentemente preparati sono stati trasformati in elettrodi per la realizzazione di batterie al litio. Per valutare la capacità a basso rate di scarica, gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio e ciclati galvanostaticamente a C/10. Per valutare la scarica a differente rate, dopo i 10 cicli di carica e scarica, le celle sono state ciclata con la 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, 3C e 5C; Per valutare la ciclabilità e la ritenzione di capacità, le celle sono state caricate galvano staticamente a C rate fino a 4.2 V seguita da carica potenziostatica a 4.2 V finché la corrente è scesa sotto C/10 e scaricate in galvano statica a C/10 seguita da 99 cicli a C rate. Dove non chiaramente specificato la temperatura delle celle è stata mantenuta a 20°C.

La figura successiva mostra il risultato della caratterizzazione elettrochimica effettuata a C/10. Come si nota i materiali con le migliori caratteristiche sono quelli preparati con il metodo 3 e 4 che presentano una capacità specifica di 0.096-0.1 Ah g^{-1} mentre il materiale preparato con il metodo 2 ha una capacità di 0.08 Ah g^{-1} e quello preparato con il metodo 1 ha una capacità di poco superiore ai 0.05 Ah g^{-1} . Anche nel migliore dei casi la capacità si attesta sotto il 60% della capacità teorica. Il fatto che non si riesca a raggiungere il valore di capacità teorica può essere imputato alla presenza di impurezze che abbassano il titolo in LiFePO_4 del materiale o a problemi di diffusione all'interno del materiale che ne limitano la accessibilità. Per valutare se la capacità mancante è dovuta ad impurezze contenute nel campione o a scarsa accessibilità del materiale, una delle celle è stata ciclata a differenti temperature. In tal modo si possono accelerare i fenomeni diffusivi che sono responsabili della perdita di capacità per scarsa accessibilità.

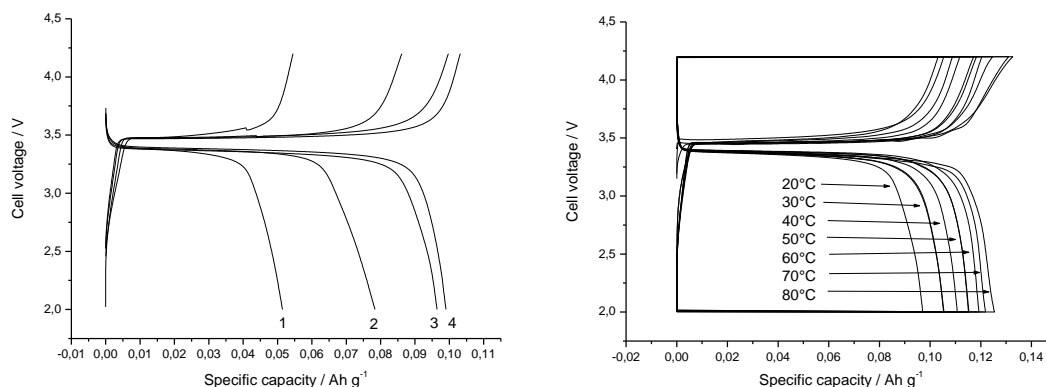


Figura 1. a) Profili di tensione per le celle preparate con FAP proveniente da differenti preparazioni - 1: Precipitazione in fase omogenea - 2: Precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico - 3: Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico - 4: Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico. b) Profili di tensione per la cella preparata con FAP proveniente da precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico a differenti temperature.

Come si osserva dalla figura 1b, la capacità aumenta con l'aumentare della temperatura ed ad 80°C raggiunge i 0.128 Ah g^{-1} . Come conseguenza si può affermare che il prodotto è puro almeno al 75 % e che almeno per un 15% la perdita di capacità è da ascrivere a fenomeni diffusivi.

La caratterizzazione seguente si riferisce al prodotto ottenuto con il metodo 2. Durante i primi dieci cicli di carica e scarica i profili di potenziale sono molto stabili e riproducibili (Fig. 2a) e la capacità tende leggermente ad aumentare (Fig. 2b). Il rapporto di carica si approssima all'unità. La figura successiva (Fig. 3a) mostra i profili di tensione per una cella scaricata a differenti rate di scarica e come varia la capacità specifica in funzione della corrente specifica di scarica (Fig. 3b). L'andamento è stato simulato interpolando i punti tramite una funzione di decadimento esponenziale di primo ordine. In figura sono riportati i parametri di interpolazione. Infine la figura 4 si riferisce alla ciclabilità del materiale. I profili di tensione per

la cella a C/10 e C rate mostrano una diminuzione della capacità pari al 60% . La variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli a C/10 rate è trascurabile dopo 200 cicli di carica e scarica a C rate.

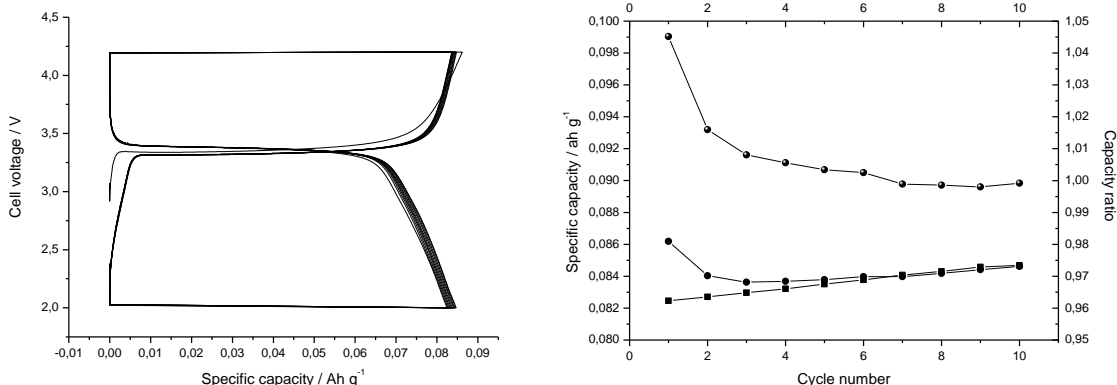


Figura 2. a) Profili di tensione per le celle preparate con FAP proveniente da precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico. b) Capacità specifica e rapporto di carica durante i primi dieci cicli a C/10 rate.

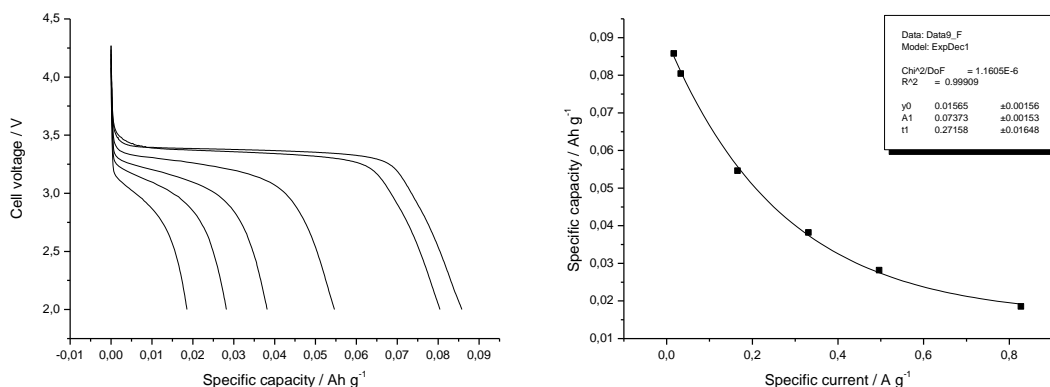


Figura 3. a) Profili di tensione per le celle preparate con FAP proveniente da precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico a differenti rate di scarica . b) Variazione della capacità specifica in funzione della corrente specifica di scarica.

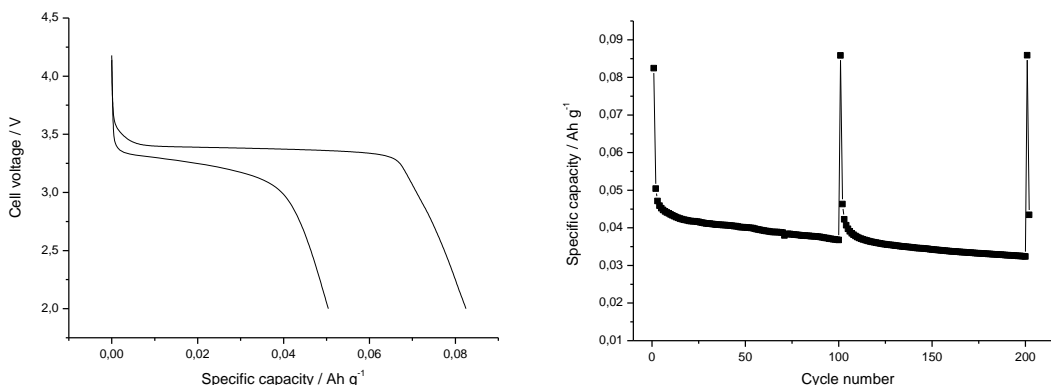


Figura 4. a) Profili di tensione per le celle preparate con FAP proveniente da precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico a C/10 e C rate. b) Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli. La cella è stata scaricata a C/10 seguita da 99 cicli a C rate.

La caratterizzazione seguente si riferisce al prodotto ottenuto con il metodo 3. Durante i primi dieci cicli di carica e scarica la capacità tende ad aumentare come è mostrato in fig. 5b. La figura 6a mostra come passando da una scarica lenta (C/10) ad una veloce (C rate) la capacità diventi il 70%.

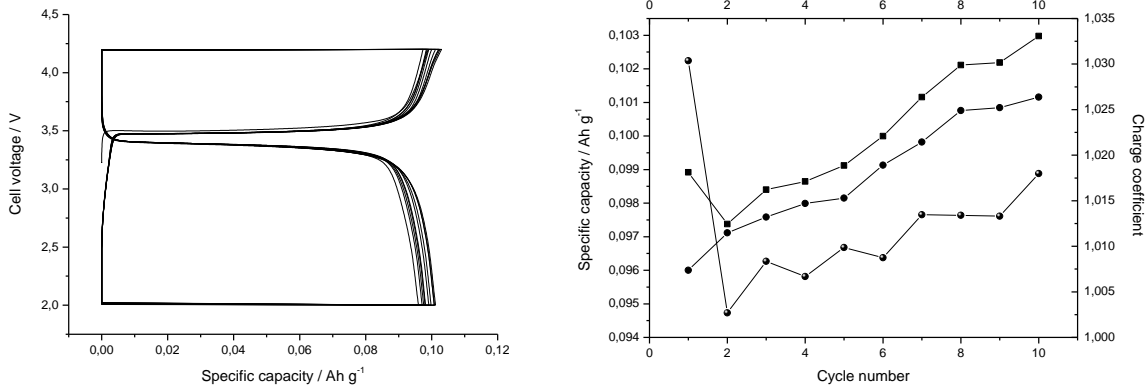


Figura 5. a) Profili di potenziale per il materiale ciclato a C/10 e C rate. b) Capacità specifica in carica (quadrati) ed in scarica (pallini pieni) e rapporto di carica (pallini sfumati) del materiale ciclato a C/10.

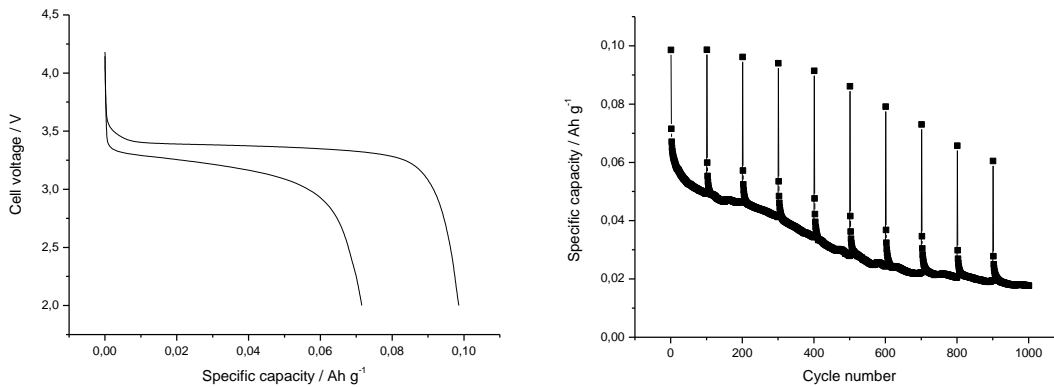


Figura 6. a) Profili di tensione per le celle preparate con FAP proveniente da precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico a differenti rate di scarica. b) Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli. La cella è stata scaricata a C/10 seguita da 99 cicli a C rate.

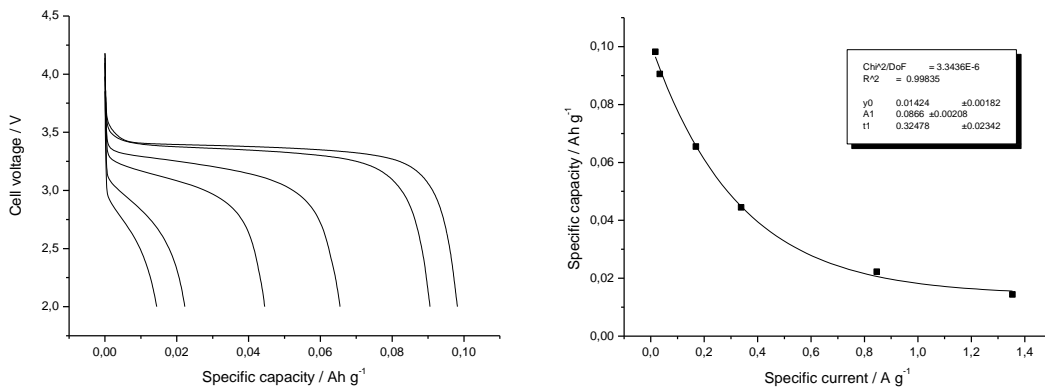


Figura 7. a) Profili di potenziale di cariche galvano statiche fino a 2.0 V a C/10, C/5, C, 2C, 5C e 8C; entrambe le celle erano state caricate galvanostaticamente a C rate fino a 4.2 V seguita da carica potenziostatica a 4.2 V finché la corrente è scesa sotto C/10. b) Variazione della capacità specifica in funzione della corrente specifica di scarica.

La figura 6b mostra invece la ritenzione di capacità in funzione del numero di cicli. La cella ha ciclato per 1000 cicli. La ritenzione di capacità a C/10 è pari al 60% dell'iniziale mentre a C rate è solo del 28%. La figura 7a mostra i profili di potenziale esibiti a differenti velocità di scarica: la capacità erogata varia da 0.1 Ah g⁻¹ a rate di C/10 fino a 0.013 Ah g⁻¹ a rate di 8C. A C/5 il materiale è capace di erogare ancora il 90% della capacità esibita a C/10. La capacità scende al 20% a 5C e al 13% a 8C.

La caratterizzazione seguente si riferisce al prodotto ottenuto con il metodo 4. Durante i primi dieci cicli di carica e scarica i profili di potenziale sono molto stabili e riproducibili (Fig. 8a) e la capacità tende leggermente a scendere (Fig. 8b). Il rapporto di carica è leggermente alto (1.02). La figura successiva mostra i profili di tensione per una cella scaricata a differenti rate di scarica (Fig. 9a) e come varia la capacità specifica in funzione della corrente specifica di scarica (Fig. 9b). L'andamento è stato simulato interpolando punti tramite un decadimento esponenziale di primo ordine. In figura 9b sono riportati i parametri di interpolazione. Infine la figura 10 si riferisce alla ciclabilità del materiale. I profili di tensione per la cella a C/10 e C rate mostrano una diminuzione della capacità pari al 55% (Fig. 10a). La variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli a C/10 rate è pari al 12% dopo 400 cicli di carica e scarica a C rate (Fig. 10b).

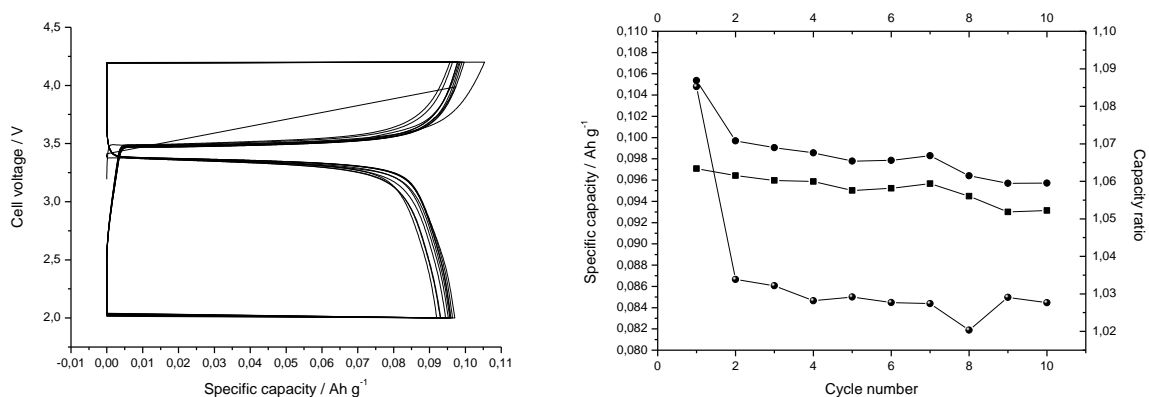


Figura 8. a) Profili di tensione per le celle preparate con FAP proveniente da precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico sovra stechiometrico. b) Capacità specifica e rapporto di carica durante i primi dieci cicli a C/10 rate.

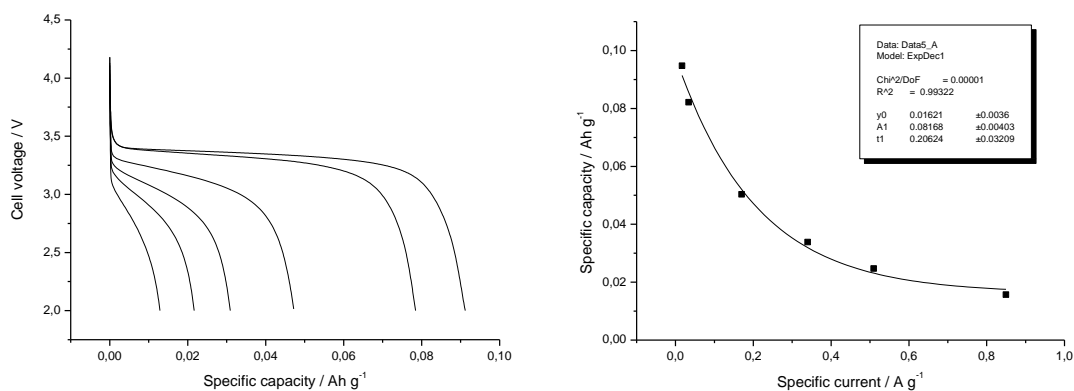


Figura 9. a) Profili di tensione per le celle preparate con FAP proveniente da precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico sovra stechiometrico a differenti rate di scarica. b) Variazione della capacità specifica in funzione della corrente specifica di scarica.

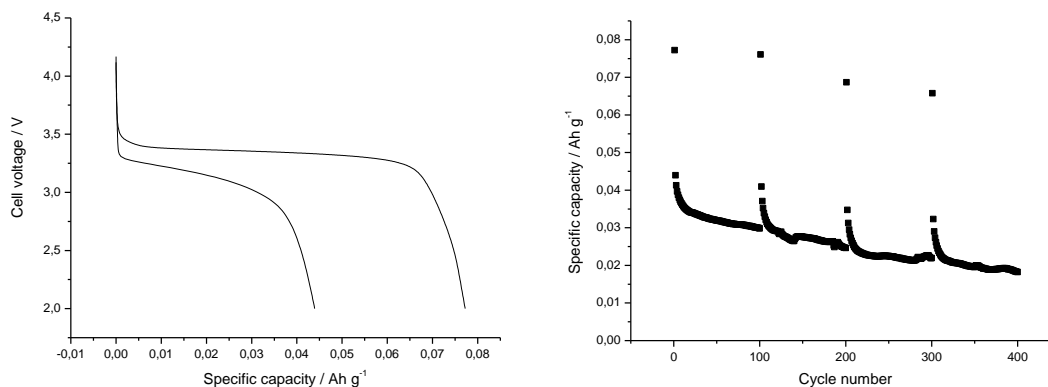


Figura 10. a) Profili di tensione per le celle preparate con FAP proveniente da precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico sovra stechiometrico a C/10 e C rate. b) Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli. La cella è stata scaricata a C/10 seguita da 99 cicli a C rate.

Effetto del tempo e della temperatura di sintesi

Per valutare l'effetto della temperatura di sintesi sono state testate tre temperature (550, 600 e 700°C) e due tempi (2 ore e 1 ora).

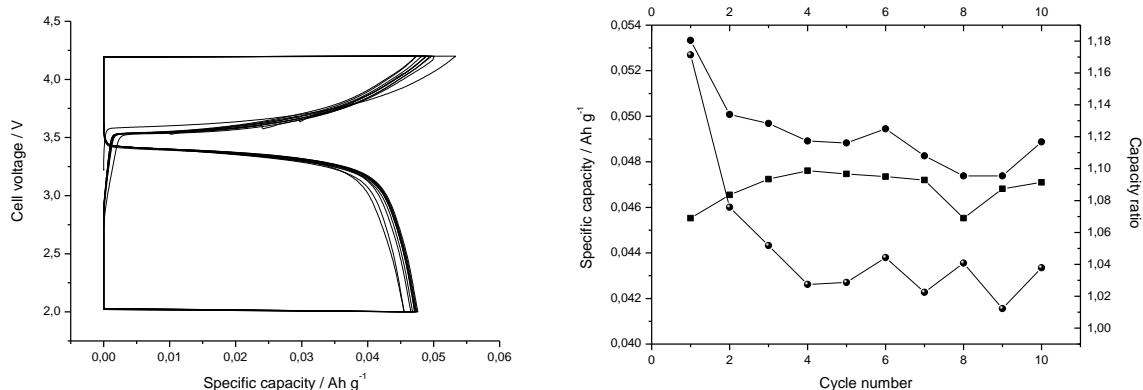


Figura 11. Materiale sintetizzato a 700°C per 2 ore. a) Profili di potenziale per il materiale ciclato a C/10 rate. b) capacità specifica in carica (quadrati) ed in scarica (pallini pieni) e rapporto di carica (pallini sfumati) del materiale ciclato a C/10.

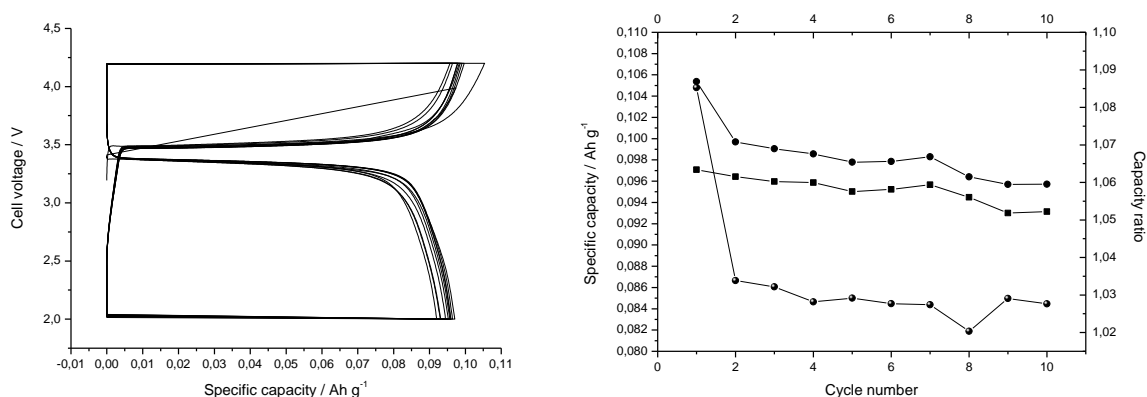


Figura 12. Materiale sintetizzato a 600°C per 2 ore. a) Profili di potenziale per il materiale ciclato a C/10 rate. b) capacità specifica in carica (quadrati) ed in scarica (pallini pieni) e rapporto di carica (pallini sfumati) del materiale ciclato a C/10.

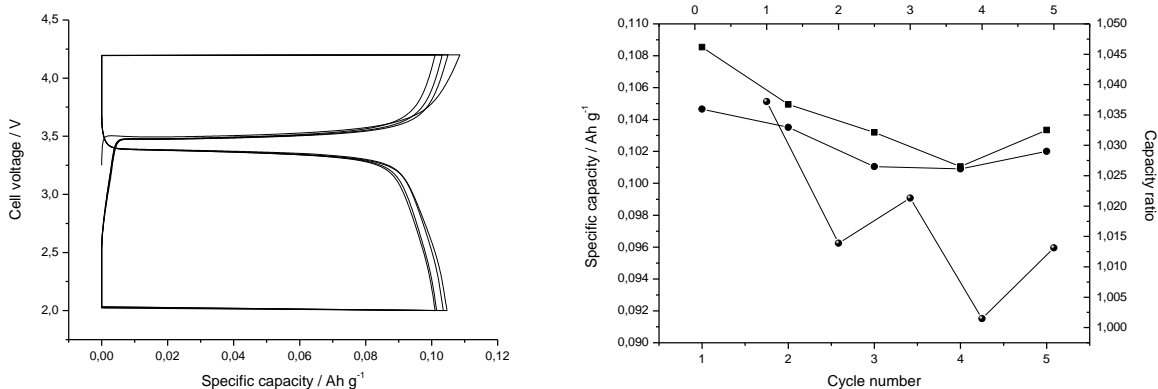


Figura 13. Materiale sintetizzato a 600°C per 1 ora. a) Profili di potenziale per il materiale ciclato a C/10 rate. b) capacità specifica in carica (quadrati) ed in scarica (pallini pieni) e rapporto di carica (pallini sfumati) del materiale ciclato a C/10.

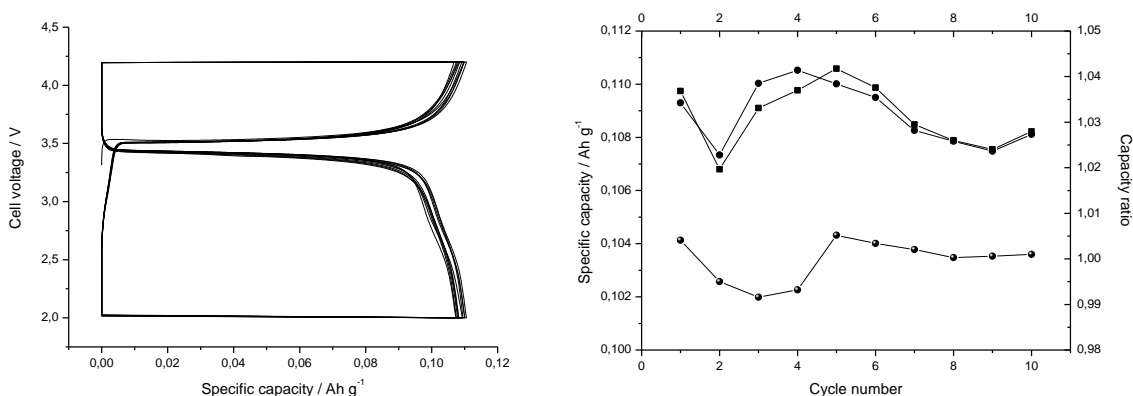


Figura 14. Materiale sintetizzato a 550°C per 1 ora. a) Profili di potenziale per il materiale ciclato a C/10 rate. b) capacità specifica in carica (quadrati) ed in scarica (pallini pieni) e rapporto di carica (pallini sfumati) del materiale ciclato a C/10.

Dopo tale periodo il materiale è stato rapidamente raffreddato fino a temperatura ambiente. Le figure 12-14 riportano i profili di potenziale (figure a) e le relative capacità specifiche in carica e scarica, nonché il loro rapporto (figure b), in funzione del numero di cicli per i materiali suindicati.

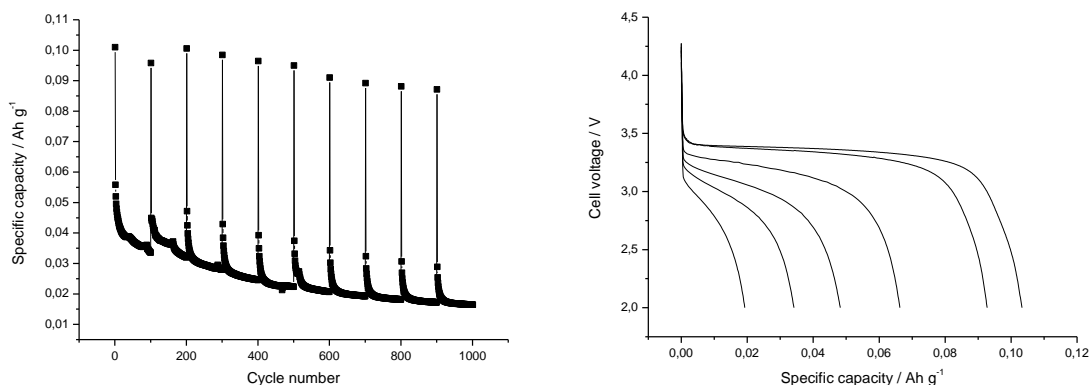


Figura 15. Materiale sintetizzato a 550°C per 1 ora. a) Capacità specifica esibita dal materiale in funzione del numero di cicli. La cella è stata scaricata a C/10 seguita da 99 cicli a C rate. b) Profili di potenziale di cariche galvano statiche fino a 2.0 V a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C.

Si osserva chiaramente che la capacità aumenta al diminuire del tempo e della temperatura di sintesi. Il materiale sintetizzato a 550°C per 1 ora esibisce una capacità specifica pari al 65% di quella teorica. La capacità di ritenzione dopo 1000 cicli di scarica veloce è quasi il 90% di quella iniziale.

Effetto dell'agente litiante

Per valutare l'effetto dell'agente litiante è stata effettuata una sintesi con carbonato di litio e con acetato di litio invece che idrossido. La miscela è stata posta in forno preriscaldato a 600°C per 2 ore. La figura 16 mostra i primi cicli di carica e scarica del materiale ottenuto con il carbonato di litio.

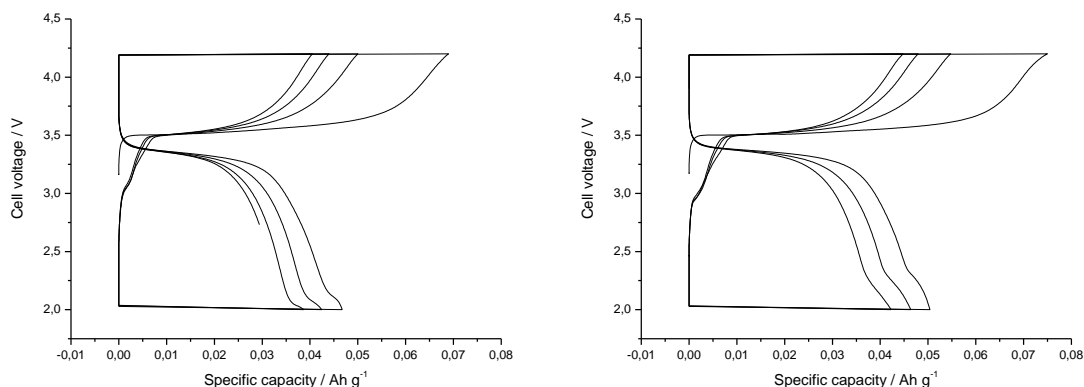


Figura 16. Profili di potenziale per due celle caricate con il materiale preparato con il carbonato di litio e ciclato a C/10 rate.

Si nota una prima carica che corrisponde a circa 0.07 Ah g⁻¹ mentre la successiva scarica raggiunge solo i 0.05 Ah g⁻¹. La capacità in carica diminuisce con i cicli e con essa la capacità in scarica che diminuisce costantemente ogni ciclo. Con buona probabilità il carbonato di litio non ha avuto modo o tempo di reagire con il FAP durante il processo di sintesi. Occorrerebbe testare temperature più alte e/o tempi superiori per valutare l'efficacia di questo metodo.

L'effetto del litio acetato è stato migliore in quanto questo sale si decompone a temperatura inferiore rispetto al carbonato. La figura successiva mostra i primi cicli di carica e scarica del materiale ottenuto con l'acetato di litio.

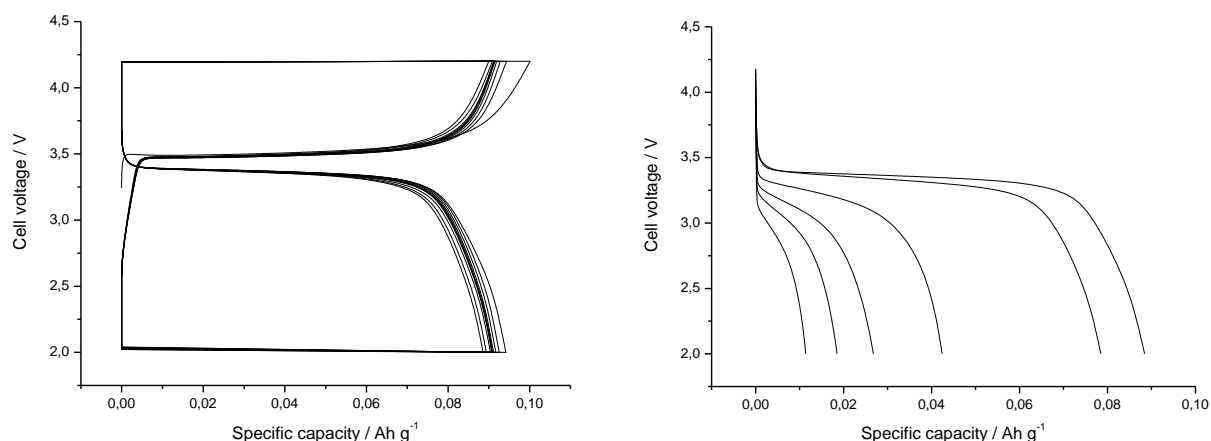


Figura 17. Materiale sintetizzato a 600°C per 2 ore con acetato di litio come agente litiante. a) Profili di potenziale per il materiale ciclato a C/10 rate. b) Profili di potenziale di cariche galvanostatiche fino a 2.0 V a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C.

Si nota che la capacità del materiale si assesta sui 0.09 Ah g⁻¹. Nella stessa figura si osserva la variazione dei profili di scarica a differenti rate di scarica. La capacità a 5c è circa 1/10 di quella esibita a C/10 rate. La

figura successiva mostra i primi cicli di scarica a C/10 e C rate dove viene scaricato oltre il 55% della capacità esibita a C rate. La capacità si mantiene costante nei primi cento cicli.

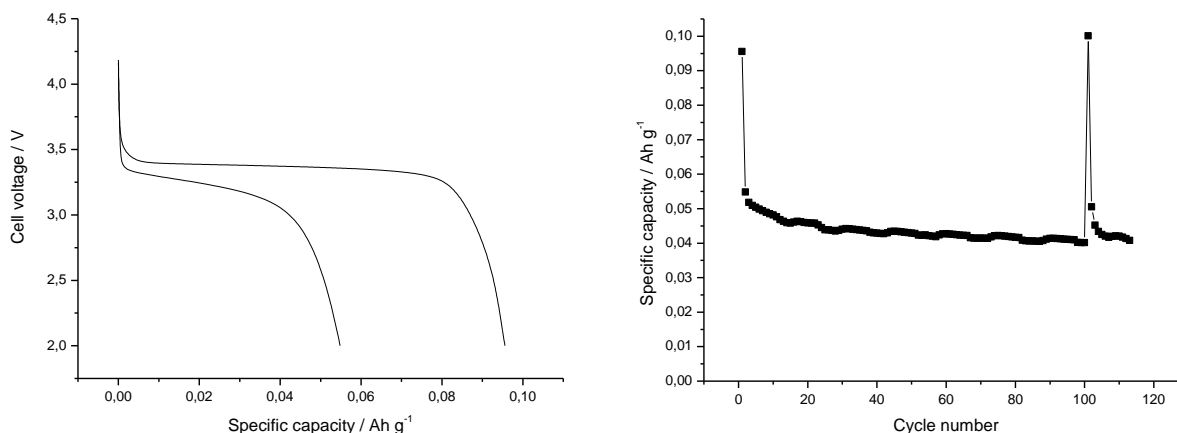


Figura 18. Materiale sintetizzato a 600°C per 2 ore con acetato di litio come agente litante. a) Profili di tensione a C/10 e C rate. b) Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli. La cella è stata scaricata a C/10 seguita da 99 cicli a C rate.

Effetto di additivi

E' risaputo che additivi introdotti durante il processo termico possono determinare una variazione nell'aggregazione del materiale che potrebbe ripercuotersi positivamente sulle proprietà elettrochimiche dello stesso. Per valutare questo effetto è stato utilizzato del polietilenglycol di peso molecolare 1000 (PEG 1000). Il PEG 1000 è stato addizionato alla miscela di FAP e litio idrossido in proporzione del 10% in peso e la miscela è stata posta in forno preriscaldato a 600°C per 2 ore. La figura successiva mostra i primi cicli di carica e scarica del materiale così ottenuto.

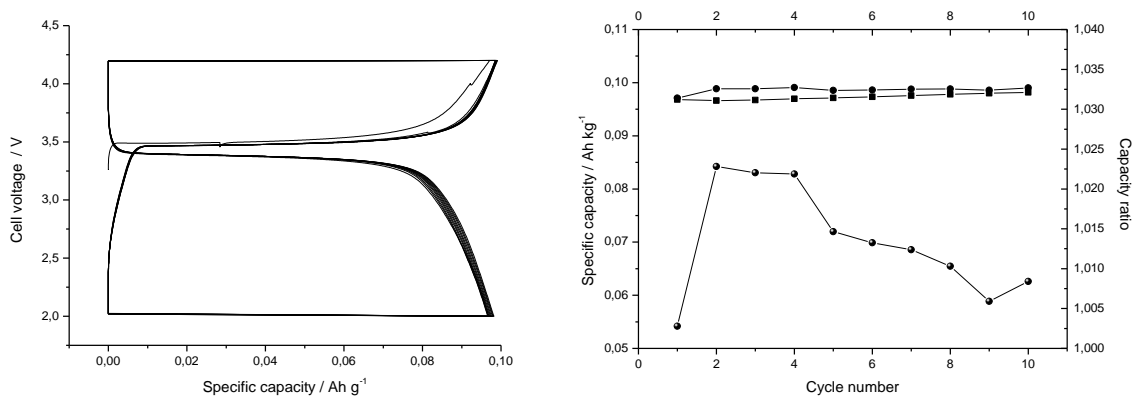


Figura 19. Materiale preparato con il PEG1000. a) Profili di potenziale per il materiale ciclato a C/10 rate. b) capacità specifica in carica (quadrati) ed in scarica (pallini pieni) e rapporto di carica (pallini sfumati) del materiale ciclato a C/10.

Si nota una estrema riproducibilità nei profili di scarica. Nella stessa figura si osserva la variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli; la capacità del materiale si assesta sui 0.10 Ah g⁻¹ ed il coefficiente di carica assume valori molto prossimi all'unità. La figura successiva mostra la ritenzione di capacità con i cicli e i profili di scarica a differenti regimi. Si assiste ad un lieve declino sia della capacità a C rate che di quella a C/10. La capacità a 5C è circa 2/10 di quella esibita a C/10 rate.

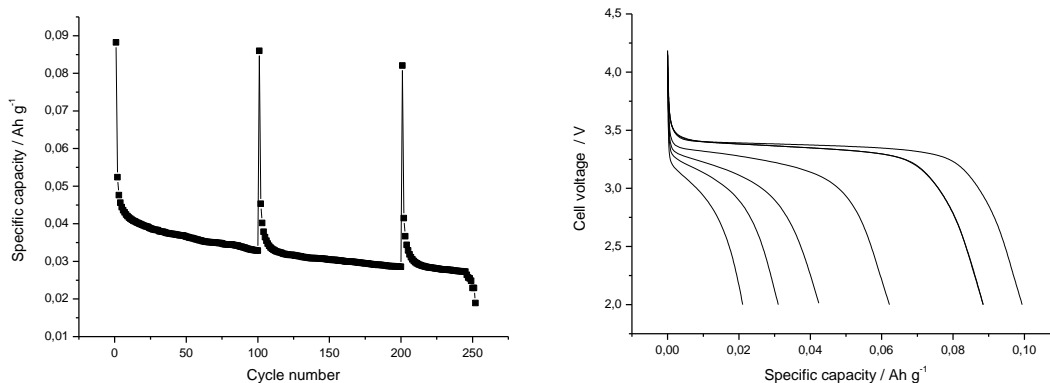


Figura 20. Materiale sintetizzato in presenza di PEG1000. a) Capacità specifica esibita dal materiale in funzione del numero di cicli. La cella è stata scaricata a C/10 seguita da 99 cicli a C rate. b) Profili di potenziale di cariche galvanostatiche fino a 2.0 V a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C.

Al posto del PEG è stato utilizzato del Polistirene, un composto aromatico che potrebbe determinare la formazione di un differente tipo di carbone. Il materiale di partenza è stato pesato e macinato in mortaio per 2 minuti. Quindi si aggiunge il litio idrossido monoidrato in quantità stechiometrica ed il polistirene in quantità pari al 15 % in peso dei componenti. La polvere 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 e si pone in forno a 600°C per 1.5 ore. Quindi si raffredda a temperatura ambiente ottenendo un materiale sottoforma di polvere grigio scura. Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. I cicli a C/10 mostrano un profilo di potenziale abbastanza riproducibile. La capacità non supera i 0.075 Ah g⁻¹. La capacità tende leggermente ad aumentare con la ciclazione ed il coefficiente di carica è prossimo all'unità.

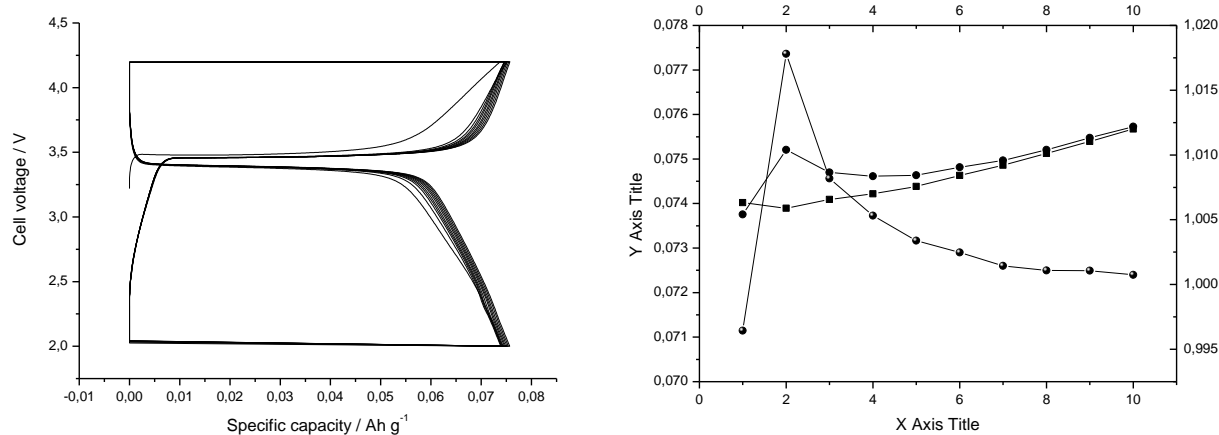


Figura 21. Materiale preparato con il polistirene. a) Profili di potenziale per il materiale ciclato a C/10 rate. b) capacità specifica in carica (quadrati) ed in scarica (pallini pieni) e rapporto di carica (pallini sfumati) del materiale ciclato a C/10.

Valutazione tecnico-economica

La valutazione tecnico economico è stata effettuata considerando il costo di produzione del materiale in funzione del metodo di preparazione. Il metodo di preparazione A non è stato preso in considerazione in quanto le proprietà elettrochimiche esibite dal materiale erano decisamente inferiori rispetto agli altri metodi di preparazione. Infine, per

fare un paragone con un materiale notoriamente usato come catodo per batterie al litio, è stato calcolato il costo di produzione del LiCoO₂.

Costi di produzione del LiFePO₄ con il metodo B

Per preparare una tonnellata di LiFePO₄ (che corrisponde a 6.33 kmoli, MW = 157.8) con il metodo B, occorrono le quantità riportate in Tabella 1.

Nome	Costo Dollari/ton min-max	MW	Rapporto molare	Peso/ton	Costo totale min-max
Mono ammonio fosfato	700-840	115	1	0,73	510-610
Solfato ferroso eptaidrato	50-80	278	1	1,76	80-140
Litio idrossido monoidrato	3800-4600	42	1	0,266	1000-1200
Sodio idrossido	400-550	40	2	0,506	200-280

Tabella 1. Costi delle materie prime per preparare una ton di LiFePO₄ con il metodo B.

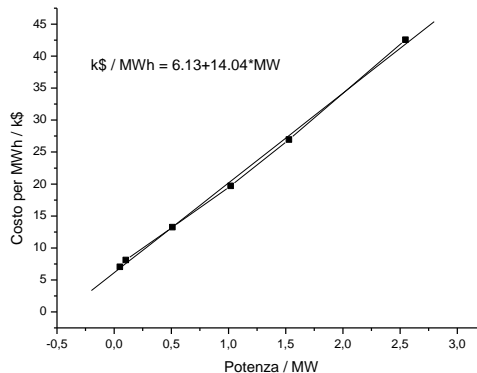
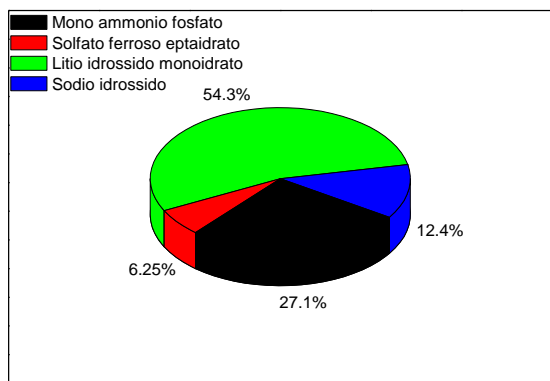


Figura 22. A sinistra: percentuale ripartita dei costi dei vari elementi necessari per la sintesi del materiale catodico con il metodo B. Destra: costo per MWh di energia elettrica accumulata in funzione della potenza erogata.

Il costo totale può oscillare tra 1790 e 2230 \$ per tonnellata. Com'è facile osservare il costo maggiore è quello del litio idrossido che incide per circa il 54% mentre il fosfato incide per il 27%. Il rimanente è suddiviso tra il costo del ferro (6%) e quello dell'idrossido di sodio (12%). Si ottengono inoltre 0.940 ton di solfato di sodio che può essere rivenduto sul mercato ad un prezzo intorno ai 70 dollari per ton con un introito di 65 dollari.

Dai dati elettrochimici troviamo che il materiale così preparato può presentare una capacità di stoccaggio che varia da 300 fino a 60 kWh ton⁻¹ in funzione della corrente di scarica. La figura 22 mostra sulla destra il costo in migliaia di dollari per MWh di energia accumulata (valutata per un costo di 2230 \$ per tonnellata) in funzione della potenza erogata.

Costi di produzione del LiFePO_4 con il metodo C

Per preparare una tonnellata di LiFePO_4 con il metodo C, occorrono le quantità di materiale riportate in tabella 2. Il totale può oscillare tra 2420 e 3145 \$ per tonnellata. Come è facile osservare il costo del fosfato ha raggiunto quello del litio. Il litio idrossido ed il fosfato incidono ora per circa un 38%. Il rimanente costo è principalmente quello dell'ammoniaca (14%) e quindi il ferro (9%). Si ottengono inoltre circa 2.0 ton di una miscela di solfato e fosfato di ammonio e ferro che può essere rivenduto sul mercato ad un prezzo intorno ai 100 dollari per ton con un introito di 200 dollari.

Tabella 2. Costi delle materie prime per preparare una ton di LiFePO_4 con il metodo C.

Nome	Costo Dollari/ton min-max	MW	Rapporto molare	Peso/ton	Costo totale min-max
Mono ammonio fosfato	700-840	115	2	1.45	1020-1220
Solfato ferroso eptaidrato	50-80	278	2	3.52	160-280
Litio idrossido monoidrato	3800-4600	42	1	0.266	1000-1200
Ammoniaca (40%)	120/240	30	4	2.00	240-455

Dai dati elettrochimici troviamo che il materiale così preparato può presentare una capacità di stoccaggio che varia da 258 fino a 51 kWh ton⁻¹ in funzione della corrente di scarica. La figura successiva mostra il costo per MWh accumulato in funzione della potenza erogata (valutata per un costo di 3145 \$ per tonnellata).

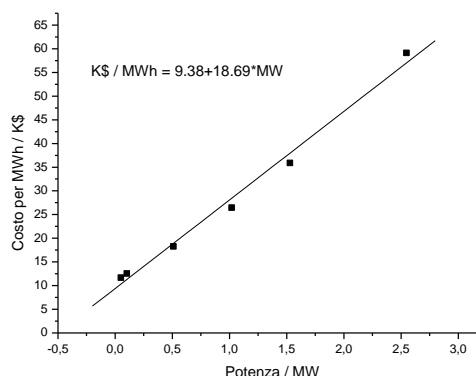
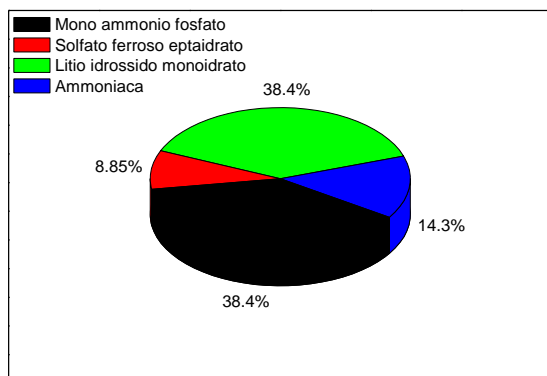


Figura 23. A sinistra: percentuale ripartita dei costi dei vari elementi necessari per la sintesi del materiale catodico con il metodo C. Destra: costo per MWh di energia elettrica accumulata in funzione della potenza erogata.

Costi di produzione del LiFePO_4 con il metodo D

Per preparare una tonnellata di LiFePO_4 con il metodo D, occorrono le quantità riportate in tabella 3. Il totale può oscillare tra 2340 e 3015 \$ per tonnellata. Anche in questo caso il costo del fosfato è pari a quello del litio. Il litio idrossido ed il fosfato incidono ora per circa un 40%. Il costo rimanente è principalmente quello dell'ammoniaca (15%). Si ottengono inoltre circa 2 ton di una miscela di solfato e fosfato di ammonio che può essere rivenduto sul mercato come concime ad un prezzo intorno ai 100 dollari

per ton con un introito di 200 dollari. Dai dati elettrochimici troviamo che il materiale così preparato può presentare una capacità di stoccaggio che varia da 258 fino a 51 kWh ton⁻¹ in funzione della corrente di scarica. La figura 23 a destra mostra il costo per MWh accumulato in funzione della potenza erogata (valutata per un costo di 3015 \$ per tonnellata).

Tabella 3. Costi delle materie prime per preparare una ton di LiFePO₄ con il metodo D.

Nome	Costo Dollari/ton min-max	MW	Rapporto molare	Peso/ton	Costo totale min-max
Mono ammonio fosfato	700-840	115	2	1.45	1020-1220
Solfato ferroso eptaidrato	50-80	278	1	1.76	80-140
Litio idrossido monoidrato	3800-4600	42	1	0.266	1000-1200
Ammoniaca (40%)	120/240	30	4	2.00	240-455

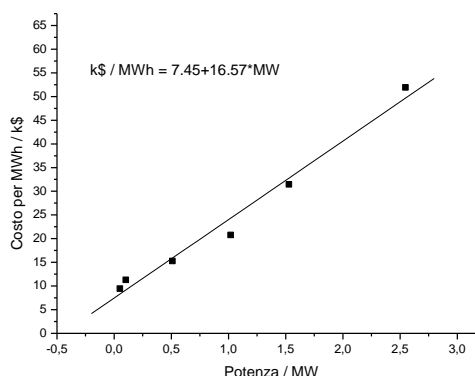
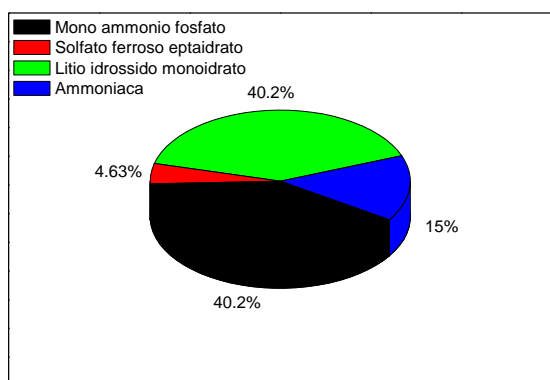


Figura 24. A sinistra: percentuale ripartita dei costi dei vari elementi necessari per la sintesi del materiale catodico con il metodo D. Destra: costo per MWh di energia elettrica accumulata in funzione della potenza erogata.

Nonostante le proprietà elettrochimiche dei materiali ottenuti non siano molto elevate (le capacità oscillano tra il 50 ed il 60% del teorico), i materiali possono essere scaricati con potenze comprese tra 50 e 100 kW per kg per tempi di 2-3 ore, riuscendo ad accumulare fino a 330 kWh kg⁻¹ di energia. In queste condizioni il costo del materiale è sempre inferiore ai 15 k\$ MWh⁻¹.

Costi di produzione del LiCoO₂

Per fare una comparazione tra il costo necessario per preparare il LiFePo₄ con i metodi illustrati in questo rapporto e quello di altri materiali usati nella tecnologia delle batterie litio ione, abbiamo preso in considerazione la cobaltite di litio (LiCoO₂).

Per preparare una tonnellata di LiCoO₂ occorrono le quantità riportate in tabella 4.

Tabella 4. Costi delle materie prime per preparare una ton di LiCoO₂.

Nome	Costo Dollari/ton min-max	MW	Rapporto molare	Peso/ton	Costo totale min-max
Cobalto ossido	15000-30000	91	1	0.910	13650-27300
Litio idrossido monoidrato	3800-4600	42	1	0.420	5400-6500

Il totale può oscillare tra 19.050 e 33.800 \$ per tonnellata. Il LiCoO₂ ha una potenzialità di 500 kWh ton⁻¹. Per accumulare 1 MWh occorrono due ton di materiale ad un costo di di 38-66 k\$ MWh⁻¹. Il costo del materiale necessario per realizzare un accumulatore a base di LiCoO₂, a parità di energia accumulata, risulta pertanto circa 5-8 volte superiore a quello necessario a preparare i materiali a base di fosfato di ferro ottenuto con i metodi riportati in questo rapporto. Occorre inoltre tener presente che il LiCoO₂ adatto per uso in batterie al litio è attualmente venduto ad un costo di circa 60 k\$ ton⁻¹ (che corrisponde a circa di 120 k\$ MWh⁻¹).

Conclusioni

I materiali preparati a partire da differenti precursori presentano differenti capacità elettrochimiche. I campioni di LiFePO₄ ottenuti a partire dal FAP preparato per precipitazione fase eterogenea da soluzioni stechiometriche o sovra stechiometriche di fosfato di ammonio presentano caratteristiche elettrochimiche superiori rispetto ai materiali ottenuti a partire dal FAP preparato da fase omogenea o per precipitazione in fase eterogenea da fosfato di sodio. Tuttavia, anche nel caso migliore, la capacità specifica era inferiore al 60% del teorico. Le ciclazioni a differenti temperature hanno permesso di constatare che la capacità aumenta con l'aumentare della temperatura. La capacità specifica del materiale ciclato a 80°C raggiunge i 0.128 Ah g⁻¹. Come conseguenza si può affermare che il prodotto è puro almeno al 75 % e che almeno per un 15% la perdita di capacità registrata a temperatura ambiente è da ascrivere a fenomeni diffusivi. Il materiale ha una buona ritenzione capacità, sia quando si aumenta la corrente di scarica o sia quando viene sottoposto a ciclazione prolungata. Il materiale è stato in grado di fornire circa il 10% della capacità esibita a C/10 rate quando scaricato al 5C e circa il 60% dopo 1000 cicli veloci.

Diminuendo la temperatura di reazione o, per una temperatura fissa, diminuendo il tempo di reazione si nota una diminuzione della cristallinità dei campioni e, conseguentemente, della lunghezza media di diffusione degli elettroni. Parallelamente si nota un aumento della capacità specifica e della ritenzione di capacità in funzione della ciclazione. Il materiale sintetizzato a 550° C per 1 ora presenta la minore cristallinità e il più piccolo valore di diffusione media degli elettroni. La capacità specifica al primo ciclo di tale materiale era di 110 mAh g⁻¹, mentre la capacità di ritenzione dopo 1000 cicli veloci era di quasi il 90% di quella iniziale. L'effetto dell'agente litiante e degli additivi aggiunti durante la sintesi è minimo. L'acetato di litio si è mostrato migliore rispetto all'idrossido o al carbonato, determinando un leggero aumento della capacità specifica. Nonostante le proprietà elettrochimiche dei materiali ottenuti non siano molto elevate (le capacità oscillano tra il 50 ed il 60% del teorico) i materiali possono essere scaricati con potenze comprese tra 50 e 100 kW per kg per tempi di 3-5 ore, riuscendo ad accumulare fino a 330 kWh kg⁻¹ di energia. In queste condizioni il costo del materiale è sempre inferiore ai 15 k\$ MWh⁻¹. Il costo del materiale, a parità di energia accumulata, risulta pertanto circa 5-8 volte inferiore a quello necessario per la sintesi del LiCoO₂.

Riferimenti bibliografici

1. W. Li, J. Gao, J. Ying, C. Wan, C. Jiang, "Preparation and Characterization of LiFePO_4 from a Novel Precursor of $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006), F194-F198.
2. Y. Wang, J. Wang, J. Yang, Y. Nul, "High-Rate LiFePO_4 Electrode Material Synthesized by a Novel Route from $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006), 2135–2140.
3. W. Li, J. Ying, C. Wan, C. Jiang, Ji. Gao, C. Tang, "Preparation and characterization of LiFePO_4 from $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ under different microwave heating conditions", *J. Solid State Electrochem.*, 11 (2007), 799–803.
4. L. Wang, Y. Huang, R. Jiang, D. Jia, "Preparation and characterization of nano-sized LiFePO_4 by low heating solid-state coordination method and microwave heating", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 6778–6783.
5. J. Gao, J.J. Li, X.M. He, C.Y. Jiang, C.R., "Synthesis and Electrochemical Characteristics of LiFePO_4/C Cathode Materials from Different Precursors", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011), 2818–2825.
6. Y. Zhang, P. Du, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, Y. Lv, "Synthesis and electrochemical properties of gyroscope-like lithium iron phosphate/multiwalled carbon nanotubes composites by microwave-assisted sol-gel method", *Synthetic Metals*, 161 (2011), 548–551