



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio. Test elettrochimici  
di miscele elettrolitiche miste in semicelle e celle complete.

*A. Pozio, P.P. Prosini, G.B. Appetecchi*

REALIZZAZIONE E PROVA DI CELLE COMPLETE DA LABORATORIO. TEST ELETTROCHIMICI DI MISCELE ELETTROLITICHE MISTE IN SEMICELLE E CELLE COMPLETE.

A. Pozio, P.P. Prosini, G.B. Appetecchi (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

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>4</b>
<b>Descrizione delle attività svolte e risultati</b> .....	<b>5</b>
<i>Parte sperimentale</i> .....	5
<i>Preparazione elettrodi</i> .....	5
<i>Test elettrodi</i> .....	6
<i>Semicelle catodiche Li/LiFePO<sub>4</sub></i> .....	7
<i>Elettrodi investigati</i> .....	7
<i>Risultati ottenuti</i> .....	7
<i>Semicelle anodiche Li/TiO<sub>2</sub></i> .....	10
<i>Elettrodi investigati</i> .....	10
<i>Risultati ottenuti</i> .....	10
<b>Conclusioni</b> .....	<b>11</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>12</b>
<b>Abbreviazioni ed acronimi</b> .....	<b>13</b>

## Sommario

Il presente rapporto descrive la caratterizzazione di miscele elettrolitiche miste, sviluppate nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MSE per celle litio-ione destinate ad applicazioni alle reti elettriche, in semicelle catodiche e anodiche. Queste ultime sono state realizzate utilizzando gli elettrodi costituiti dai materiali attivi  $\text{LiFePO}_4$  e  $\text{TiO}_2$ , selezionati nel corso delle attività svolte nell'ambito degli Obiettivi A e B, congiuntamente ad elettroliti misti (sviluppati nell'ambito dell'Obiettivo C) non volatili ed ininfiammabili contenenti liquidi ionici. I test elettrochimici, eseguiti a differenti regimi di corrente, hanno mostrato prestazioni, in termini di capacità e cicli di vita, prossime rispetto a quelle esibite in elettroliti organici convenzionali sino a regimi di corrente pari a  $C/10$ . Ad elevati regimi di corrente si osserva un decremento in capacità erogata dovuto alla maggiore viscosità degli elettroliti a base di liquidi ionici. È necessario tenere presente che questi risultati si riferiscono a prototipi realizzati in scala di laboratorio (suscettibili di notevole ottimizzazione) che, tuttavia, dimostrano la possibilità di realizzare celle litio-ione ad alta energia ma dotate, al contempo di elevata sicurezza.

## Introduzione

Un approccio molto promettente ai fini di realizzare batterie al litio ad elevato livello di sicurezza è rappresentato dalla sostituzione dei comuni solventi organici (volatili ed infiammabili) con composti fluidi denominati *liquidi ionici*. Questi ultimi sono sali fusi alla temperatura ambiente ed esibiscono assenza di volatilità e ininfiammabilità unitamente a un'elevata stabilità chimica/elettrochimica/termica, ottima conduzione ionica, capacità a dissolvere sali di litio e idrofobicità [1,2].

Tuttavia, la conduzione ionica degli elettroliti a base di liquidi ionici risulta ancora inferiore rispetto quella degli elettroliti costituiti da solventi organici. Un opportuno compromesso può essere rappresentato da soluzioni elettrolitiche miste ove il solvente organico viene addizionato ad una miscela costituita da liquido ionico e sale di litio al fine di ottenere un marcato incremento di conduzione ionica dell'elettrolita (dovuto all'addizione del solvente organico) che deve, però, esibire elevate caratteristiche di sicurezza (scarsa volatilità ed ininfiammabilità) [3,4].

Quest'ultimo approccio è stato ritenuto promettente e meritevole di essere investigato per la realizzazione di celle complete litio-ione, ad elevate prestazioni e sicurezza, per applicazioni alle reti elettriche. Pertanto, nell'ambito delle attività previste nell'Obiettivo C dell'Accordo di Programma ENEA-MSE per il periodo ottobre 2011 – settembre 2012, sono stati sviluppati elettroliti misti costituiti da sale di litio (LiTFSI), solventi organici (EC/DEC) e liquido ionico (PYR<sub>13</sub>TFSI) [5,6]. I risultati ottenuti [6] hanno permesso di identificare la soluzione elettrolitica mista avente composizione molare (0.1)LiTFSI-(0.6)PYR<sub>13</sub>TFSI-(0.3)EC/DEC come il miglior compromesso tra elevata conduzione ionica, bassa temperatura di fusione ed elevata sicurezza. L'elettrolita selezionato presenta un'elevata conducibilità, prossima a 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> anche a -10°C, che risulta di interesse per applicazioni alle basse temperature. Al contempo, il suddetto elettrolita non mostra infiammabilità anche durante prolungato contatto con sorgenti di ignizione. Pertanto, la soluzione mista (0,1)LiTFSI-(0.6)PYR<sub>13</sub>TFSI-(0,3)EC/DEC è stata prescelta come elettrolita per le celle complete litio-ione, utilizzando gli elettrodi selezionati nel corso delle attività relative agli Obiettivi A [7-10] e B [11-13]. I risultati sono riferiti al periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012.

## Descrizione delle attività svolte e risultati

### Parte sperimentale

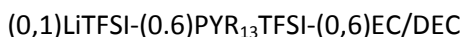
#### Preparazione elettrodi

Gli elettrodi sono costituiti dal materiale attivo, un conduttore elettronico (carbone Super-P) ed un legante polimerico (PTFE). Il materiale attivo ed il carbone sono stati intimamente miscelati tra loro (in girgiare o mortaio) prima della preparazione degli elettrodi per almeno 10 minuti. Questa procedura consente di ottenere una adeguata ricopertura (*coating*) delle particelle di materiale attivo (aventi dimensioni pari a 1-2 μm) con quelle di carbone (30 nm) al fine di assicurare una buona conduzione elettronica attraverso l'elettrodo. Viceversa, in caso di *coating* non adeguato (data la modesta conducibilità elettronica dei materiali attivi), si avrebbe una conduzione elettronica insufficiente e/o parte del materiale attivo sarebbe (elettronicamente) isolato dal resto dell'elettrodo. Successivamente, il legante polimerico è stato addizionato e miscelato accuratamente (≥ 10 minuti) al miscuglio materiale attivo / carbone. Si è ottenuto un materiale plastico che è stato sottoposto a processo di calandratura al fine di ottenere nastri,

aventi uno spessore intorno a 80-90 micron, da cui sono stati ritagliati elettrodi circolari aventi diametro pari a 8 mm (area attiva pari a  $0.50 \text{ cm}^2$ ). Infine gli elettrodi sono stati essiccati sotto vuoto ( $< 10^{-3} \text{ mbar}$ ) a  $100^\circ\text{C}$  per almeno 15 ore all'interno di un ambiente ad atmosfera controllata (camera secca) avente un contenuto di umidità inferiore a 10 ppm. La composizione finale (in peso) degli elettrodi è la seguente: materiale attivo 70%; carbone 20%; legante 10%. Gli elettrodi (peso totale attorno a 8 mg, corrispondente ad una densità pari a circa  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ ), presentano una capacità pari a  $1,8 \text{ mA h cm}^{-2}$ .

### Test elettrochimici

Gli elettrodi sono stati caratterizzati in semicelle catodiche e anodiche ove il contro-elettrodo è costituito da un disco di litio metallico avente diametro e spessore pari a 10 mm e  $50 \mu\text{m}$ , rispettivamente. Le semicelle sono state inserite in contenitori aventi tipologia "T" descritti in dettaglio nel rapporto tecnico [14]. L'elettrolita misto selezionato nel corso delle attività svolte nell'ambito dell'Obiettivo C [5, 6] presenta la seguente composizione molare:



ove il rapporto in peso EC/DEC è pari a 1:1. A scopo di confronto, sono stati eseguiti analoghi test elettrochimici in soluzioni elettrolitiche convenzionali  $\text{LiPF}_6$  (1 M)/EC/DEC (1:1 in peso). Gli elettroliti sono supportati da dischi in fibra di vetro. Dettagli sulla realizzazione delle celle sono riportati nel rapporto tecnico [14].

I test elettrochimici, analogamente alla realizzazione delle celle, sono stati eseguiti (alla temperatura di  $20^\circ\text{C}$ ) all'interno della camera secca. I test elettrochimici sono stati condotti, con l'ausilio di un potenziostato/galvanostato multicanale Maccor 4000, secondo le seguenti procedure:

#### Semicelle catodiche

- carica a regime di corrente costante (C/10) sino ad una tensione pari a 4.2 V;
- scarica a regime di corrente costante (C/10) sino ad una tensione pari a 2.0 V;
- ripetizione consecutiva della sequenza a-b per 10 volte;
- carica a regime di corrente costante (1C) sino ad una tensione pari a 4.2 V;
- carica a tensione costante (4.2 V) sino ad una corrente (attraverso la cella) pari a 1/10 rispetto quella nominale;
- scarica a regime di corrente costante ma crescente (C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C) ad ogni ciclo sino ad una tensione pari a 2.0 V;
- ripetizione consecutiva della sequenza d-e-f.

#### Semicelle anodiche

- scarica a regime di corrente costante (C/10) sino ad una tensione pari a 1.4 V;
- carica a regime di corrente costante (C/10) sino ad una tensione pari a 2.5 V;
- ripetizione consecutiva della sequenza a-b. Si ottiene una famiglia costituita da 5 cicli di scarica/carica;
- esecuzione della sequenza a-b-c a regime di corrente crescente ad ogni successiva famiglia di cicli. Si ottengono, pertanto, 6 set (costituiti ciascuno da 5 cicli di scarica/carica) eseguiti ai seguenti regimi di corrente: 1° set (C/10); 2° set (C/5); 3° set (C/2); 4° set (1C); 5° set (2C); 3° set (3C);
- scarica a regime di corrente costante (C/10) sino ad una tensione pari a 1.4 V;
- carica a regime di corrente costante (C/10) sino ad una tensione pari a 2.5 V;
- ripetizione consecutiva della sequenza e-f.

## Semicelle catodiche Li/LiFePO<sub>4</sub>

### Elettrodi investigati

I risultati ottenuti nel corso delle attività svolte nell'ambito dell'Obiettivo A [7-10] hanno permesso di selezionare un materiale attivo catodico costituito da litio ferro fosfato (LiFePO<sub>4</sub>), identificato come Card n° 40-1499, sintetizzato (600°C) a partire da fosfato ammonico ferroso monoidrato e litio acetato.

### Risultati ottenuti

In Figura 1 sono riportati i profili tensione-capacità, eseguiti ad un regime di corrente pari a C/10, relativi a celle Li/LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (pannello sinistro) e Li/LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (pannello destro). Il processo di intercalazione dello ione Li<sup>+</sup> è evidenziato, per entrambe le tipologie di cella, da un plateau che interessa gran parte del profilo di tensione sia in carica (3.5 V) che in scarica (3.4 V) e risulta sostanzialmente invariato con il procedere del numero di cicli. La presenza del liquido ionico nell'elettrolita non comporta alcun decremento rilevante delle prestazioni del catodo in termini di caduta ohmica, capacità erogata (105 mA h g<sup>-1</sup> contro 110 mA h g<sup>-1</sup>), ritenzione di capacità ed efficienza coulombica. Ciò è evidenziato anche dalla Figura 2 che illustra l'evoluzione della capacità specifica e del coefficiente di carica. Pertanto, i catodi LiFePO<sub>4</sub> hanno esibito in elettrolita LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC un analogo comportamento rispetto a quello mostrato in elettrolita organico convenzionale sino a regimi di corrente pari a C/10.

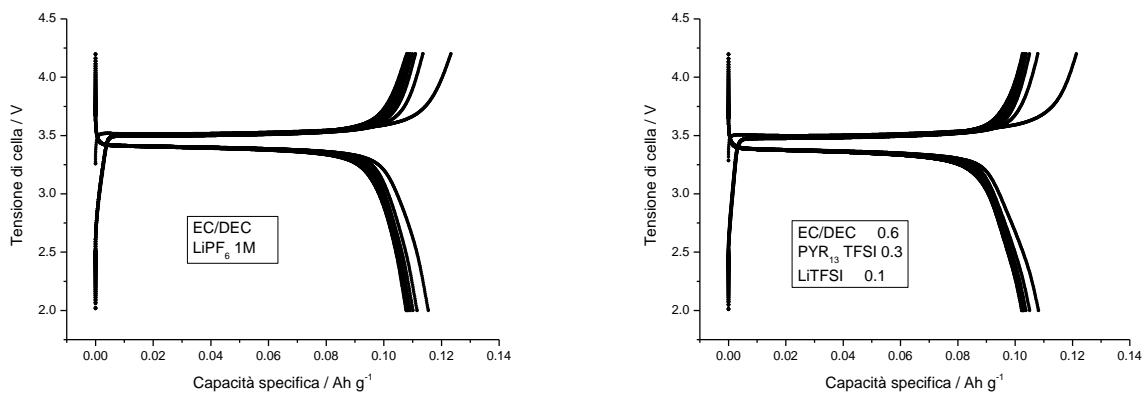


Figura 1. Profili tensione-capacità, eseguiti ad un regime di corrente sia in carica che in scarica pari a C/10, relativi a celle Li/LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (pannello sinistro) e Li/LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (pannello destro). T = 20°C.

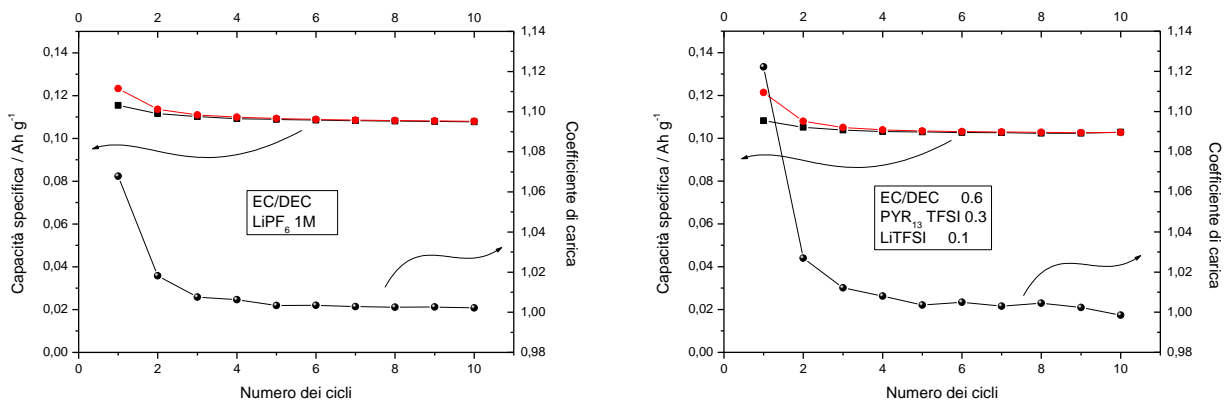


Figura 2. Evoluzione della capacità specifica e del coefficiente di carica con il numero di cicli relativi a celle Li/LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (pannello sinistro) e Li/LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (pannello destro). Regime di corrente (carica/scarica): C/10. T = 20°C.

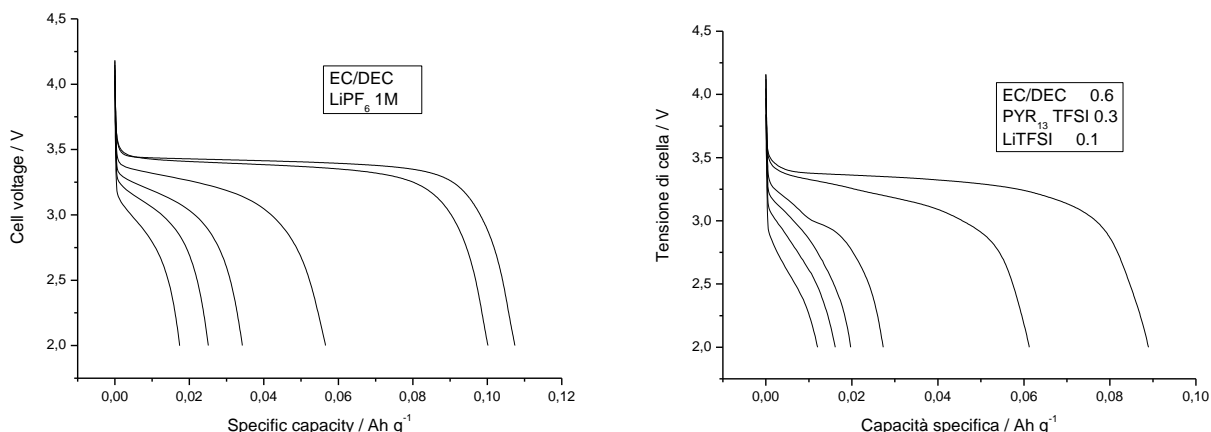


Figura 3. Profili tensione-capacità, eseguiti a differenti regimi di corrente in scarica (C/10, C/5, 1C, 2C, 3C, 5C), relativi a celle Li/LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (pannello sinistro) e Li/LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (pannello destro). Regime di corrente in carica: 1C. T = 20°C.

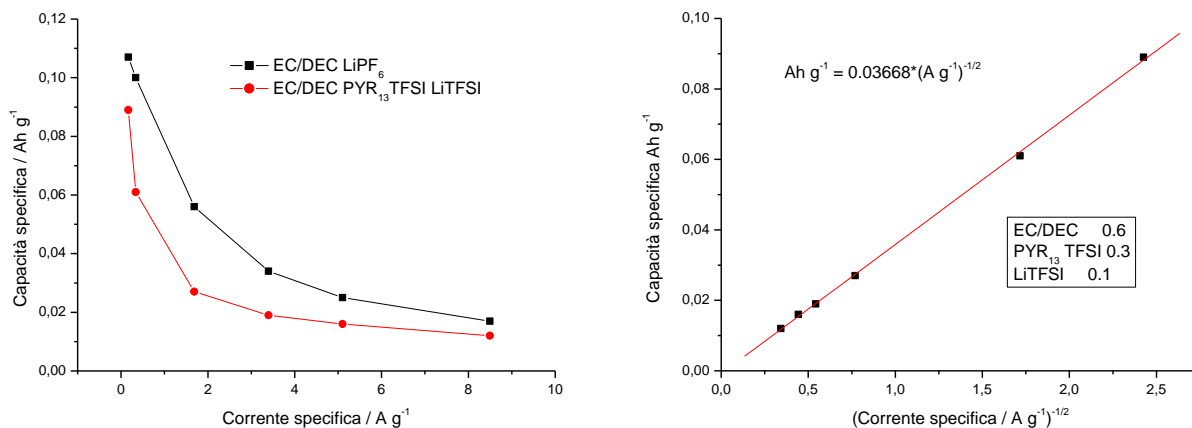


Figura 4. Dipendenza della capacità specifica erogata in scarica in funzione della corrente specifica (pannello sinistro) e correlazione tra capacità specifica-corrente di scarica (pannello destro) relative a celle Li/LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> e Li/LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub>. Regime di corrente in carica: 1C. T = 20°C.

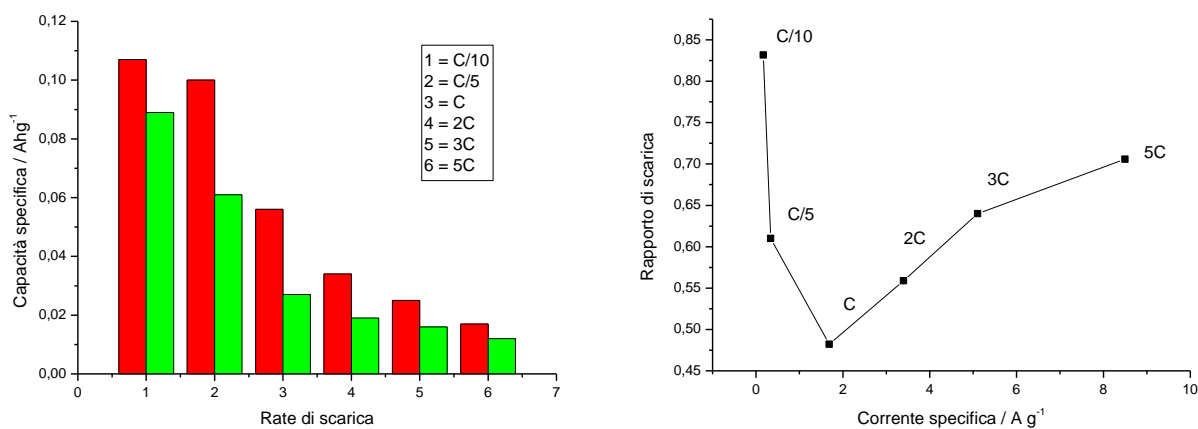


Figura 5. Pannello sinistro: capacità specifica erogata in scarica a differenti regimi di corrente relativa a celle Li/LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (rosso) e Li/LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> (verde). Pannello destro: variazione del rapporto tra le capacità specifiche erogate (in scarica) dalle celle Li/LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> e Li/LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC/LiFePO<sub>4</sub> in funzione della corrente specifica (di scarica). Regime di corrente in carica: 1C. T = 20°C.



L'incremento della densità di corrente comporta un progressivo decremento in capacità (ed un incremento in caduta ohmica) per entrambe le tipologie di celle investigate. Questo comportamento, dovuto all'esaltazione dei fenomeni diffusivi sia nell'elettrodo che nell'elettrolita, è evidenziato nelle Figure 3 (profili tensione-capacità), 4 e 5 (dipendenza capacità specifica-corrente). Si osserva, per regimi di corrente superiori a  $C/10$ , una diminuzione della capacità specifica erogata in scarica nell'elettrolita a base di liquido ionico rispetto ai valori esibiti in elettrolita organico convenzionale, imputabile alla maggiore viscosità della miscela  $\text{LiTFSI-PYR}_{13}\text{TFSI-EC-DEC}$  (rispetto  $\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}$ ) [6]. Il decremento in capacità è più marcato a densità di corrente intermedie. A bassi regimi ( $\leq 1\text{C}$ ) i fenomeni di polarizzazione della cella sono

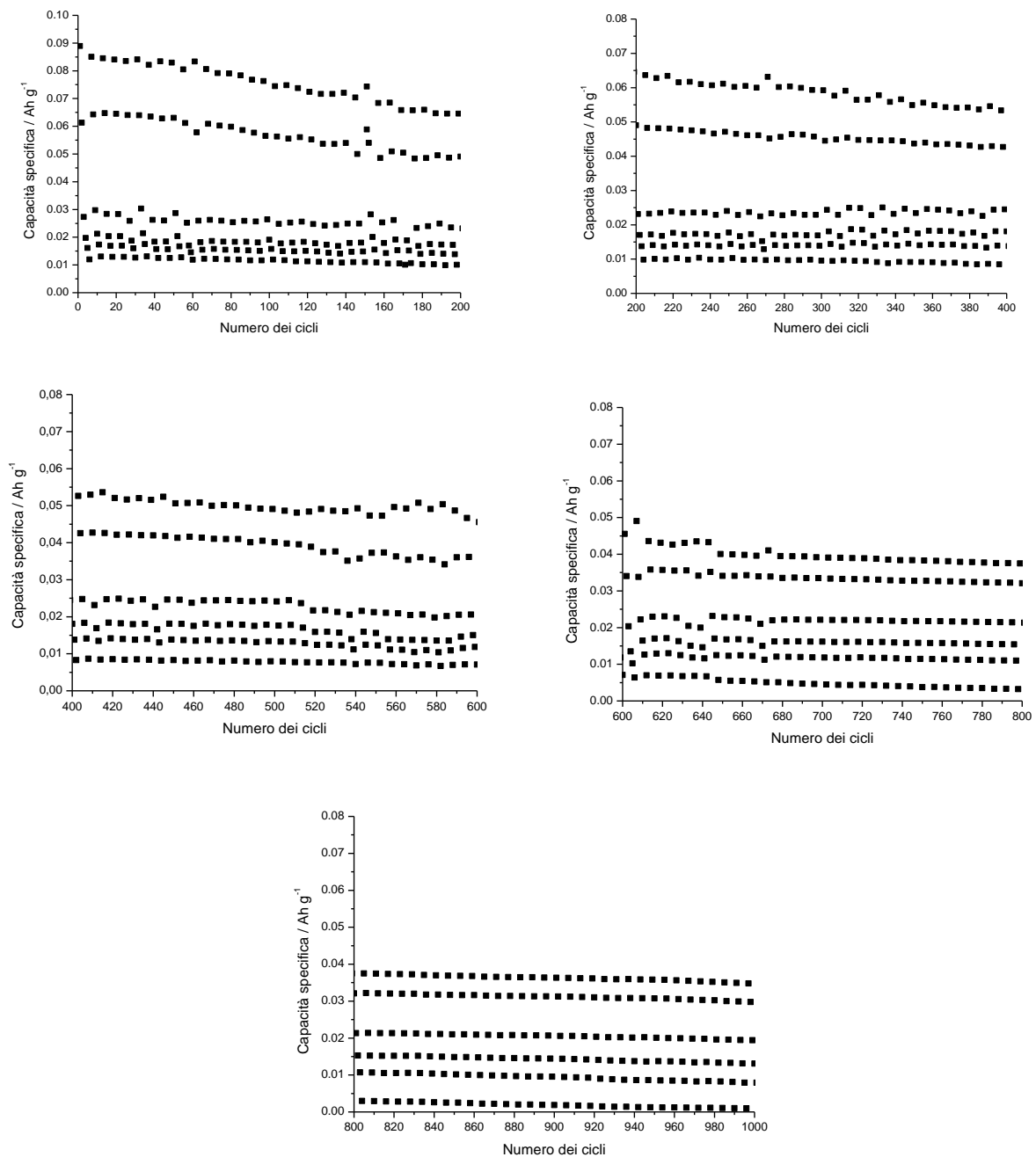


Figura 6. Evoluzione della capacità specifica erogata in scarica, a differenti regimi di corrente, ( $C/10$ ,  $C/5$ ,  $1\text{C}$ ,  $2\text{C}$ ,  $3\text{C}$ ,  $5\text{C}$ ) in funzione del numero dei cicli per la cella  $\text{Li/LiTFSI-PYR}_{13}\text{TFSI-EC-DEC/LiFePO}_4$ . Regime di corrente in carica:  $1\text{C}$ .  $T = 20^\circ\text{C}$ .

scarsamente esaltati (soprattutto nell'elettrolita) e, pertanto, il decremento in capacità è piuttosto modesto. Ad elevati regimi di corrente ( $> 1C$ ) il processo di intercalazione interessa quasi esclusivamente i cationi  $Li^+$  presenti nei pori del catodo (anziché nel "bulk" dell'elettrolita). Di converso, non si osservano rilevanti incrementi della caduta ohmica con l'aumento della densità di corrente (Figura 3).

La Figura 6 riporta l'evoluzione della capacità specifica, erogata a differenti regimi di corrente, durante prolungati cicli di carica/scarica eseguiti ad una profondità di scarica (DOD) pari a circa il 100% al fine di verificarne le prestazioni in condizioni gravose. I risultati mostrano una buona prestazione in termini di cicli di vita, particolarmente a regimi di corrente medio-bassi. A C/10 circa il 39% della capacità iniziale viene erogato dopo 1000 cicli consecutivi, corrispondente ad una perdita pari a 0.06% ad ogni ciclo, indicando una distorsione modesta del reticolo cristallino di  $LiFePO_4$  durante il processo di intercalazione dello ione litio. Ulteriori investigazioni sono necessarie per definire se il decremento in capacità è imputabile ad una degradazione del materiale attivo oppure dell'elettrodo.

## Semicelle anodiche $Li/TiO_2$

### Elettrodi investigati

I risultati ottenuti nel corso delle attività svolte nell'ambito dell'Obiettivo B [11-13] hanno permesso di selezionare un materiale attivo anodico costituito da ossido di titanio ( $TiO_2$ ) preparato mediante elettrosintesi di un substrato in titanio metallico.

### Risultati ottenuti

Le prestazioni degli anodi a base di  $TiO_2$  (preparato per via elettrochimica) in elettrolita  $LiTFSI-PYR_{13}TFSI-EC-DEC$  sono riportate nelle Figure 7 (a differenti regimi di corrente) e 8 (a C/10). Un plateau attorno 1.7 V interessa quasi tutto il profilo di scarica. L'aumento della densità di corrente (Figura 7) comporta un plateau in scarica progressivamente meno pronunciato, dovuto all'esaltazione dei fenomeni diffusivi nell'elettrodo e nell'elettrolita, ed un incremento della caduta ohmica. Gli anodi sono in grado di erogare circa  $110 \text{ mA h g}^{-1}$  a C/10 pari a oltre 65% della capacità fornita in elettrolita organico convenzionale [12] mentre un incremento della corrente in scarica ( $> C/10$ ) comporta una ulteriore diminuzione delle prestazioni rispetto l'elettrolita  $LiPF_6-EC-DEC$ , analogamente a quanto evidenziato per il catodo  $LiFePO_4$  (maggiore viscosità degli elettroliti a base di liquidi ionici). Il valore dell'efficienza coulombica risulta prossimo al 100%.

Test elettrochimici, consistenti in cicli prolungati eseguiti ad una profondità di scarica pari a circa il 100% (Figura 8), mostrano un decremento quasi lineare di capacità specifica sino al 100° ciclo (pari a circa il 63% di quella iniziale).

Per concludere, gli elettrodi a base di  $LiFePO_4$  e  $TiO_2$  (selezionati nel corso delle attività inerenti agli Obiettivi A e B) hanno mostrato, in elettroliti contenenti liquidi ionici, prestazioni analoghe rispetto a quelle esibite in elettroliti organici convenzionali sino a regimi di corrente pari a C/10. Di converso, elevati regimi comportano un più marcato decremento della capacità erogata. Tuttavia, è necessario tenere presente che le prestazioni ottenute si riferiscono a prototipi realizzati in scala di laboratorio. Questi ultimi sono suscettibili di notevole ottimizzazione in termini di preparazione degli elettrodi e/o design di cella. Tuttavia, i risultati dimostrano la possibilità di realizzare celle litio-ione ad alta energia ma dotate, al contempo di elevata sicurezza.

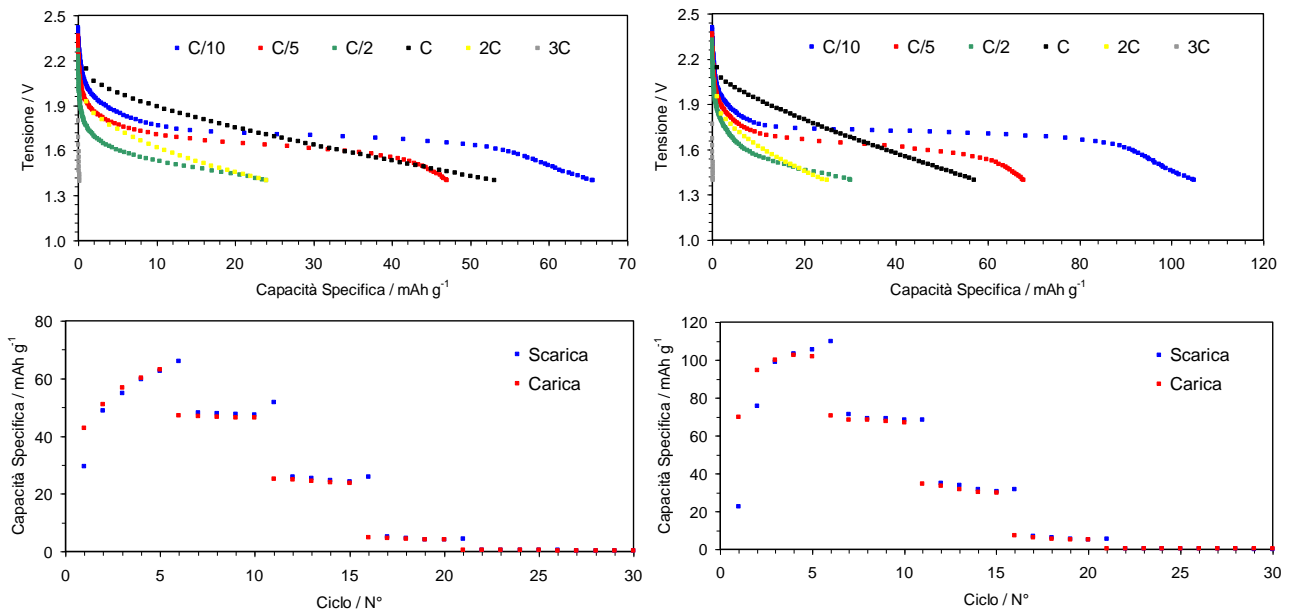


Figura 7. Profili tensione-capacità ed evoluzione della capacità specifica, a differenti regimi di corrente, relativi a due celle Li/LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC/TiO<sub>2</sub>. T = 20°C.

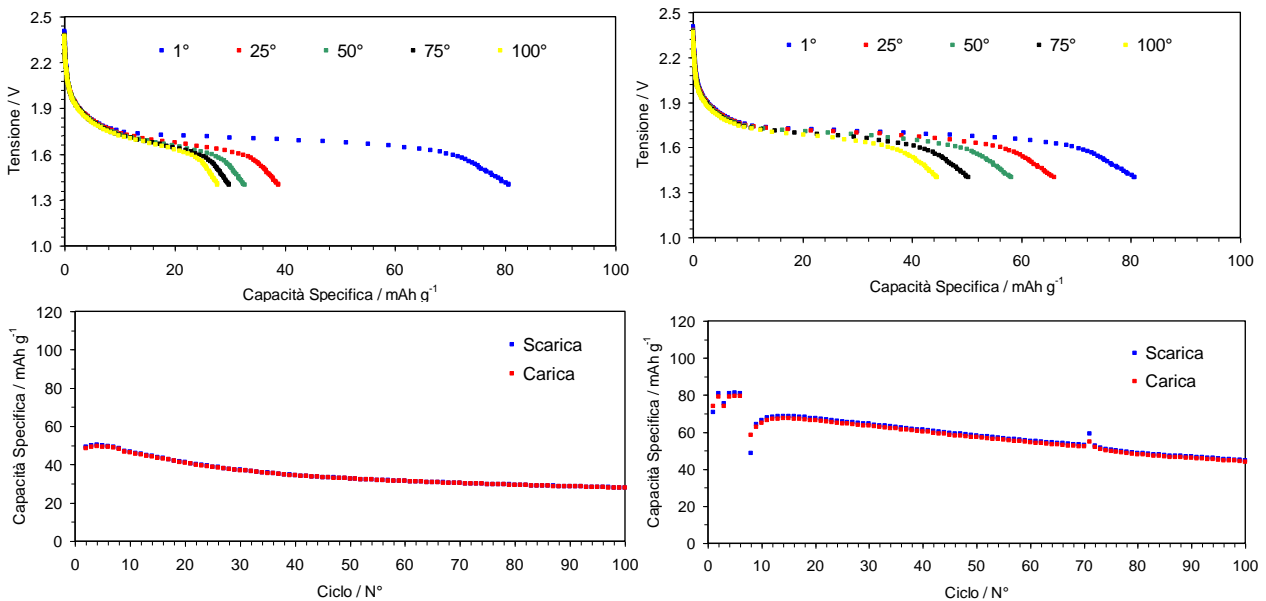


Figura 8. Profili tensione-capacità ed evoluzione della capacità specifica, in funzione del numero di cicli, relativi a due celle Li/LiTFSI-PYR<sub>13</sub>TFSI-EC-DEC/TiO<sub>2</sub>. Regime di corrente: C/10. T = 20°C.

## Conclusioni

Il presente rapporto descrive la caratterizzazione di elettroliti misti, contenenti additivi non volatili ed ininfiammabili denominati liquidi ionici, in semicelle catodiche e anodiche. I suddetti elettroliti sono stati sviluppati per celle litio-ione, nell'ambito dell'Accordo di Programma ENEA-MSE, destinate ad applicazioni nelle reti elettriche. Le celle sono state realizzate utilizzando gli elettrodi costituiti dai materiali attivi LiFePO<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub>, selezionati nel corso delle attività svolte nell'ambito degli Obiettivi A e B, e l'elettrolita misto (0.1)LiTFSI-(0.6)PYR<sub>13</sub>TFSI-(0.3)EC/CDEC, sviluppato nel corso delle attività svolte nell'ambito dell'Obiettivo C, che presenta elevata conduzione ionica unita ad ininfiammabilità. I test elettrochimici, eseguiti a differenti regimi di corrente, hanno mostrato prestazioni, in termini di capacità e cicli di vita, prossime

rispetto a quelle esibite in elettroliti organici convenzionali sino a regimi di corrente pari a C/10. Ad elevati regimi di corrente si osserva un decremento in capacità erogata dovuto alla maggiore viscosità degli elettroliti a base di liquidi ionici. È necessario tenere presente che questi risultati si riferiscono a prototipi realizzati in scala di laboratorio (suscettibili di notevole ottimizzazione) che, tuttavia, dimostrano la possibilità di realizzare celle litio-ione ad alta energia ma dotate, al contempo, di elevata sicurezza.

## Riferimenti bibliografici

- [1] J.R.D. Rogers, K.R. Seddon, "Ionic Liquids: Industrial Application to Green Chemistry (ACS Symposium Series 818), American Chemical Society, Washington, 2002.
- [2] "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids", H. Ohno ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [3] A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M.; M. Lagacé, A. Vjih; K. Zaghib, J. Power Sources 195 (2010) 845.
- [4] R.-S. Kuhnel, N. Böckenfeld, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Electrochim. Acta 56 (2011) 4092.
- [5] M. Moreno, M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, "Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio. Preparazione di miscele elettrolitiche miste", Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo C, Rds/2012/245, Settembre 2012.
- [6] M. Montanino, M. Moreno, M. Carewska, F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, "Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio. Caratterizzazione chimico-fisica di miscele elettrolitiche miste", Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo C, Rds/2012/246, Settembre 2012.
- [7] C. Cento, P. Gislou, P.P. Prosini, "Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici con prestazioni migliorate. Screening iniziale", Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo A, Rds/2012/237, Settembre 2012.
- [8] C. Cento, P. Gislou, P.P. Prosini, "Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici con prestazioni migliorate. Analisi morfologica dei prodotti intermedi" Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo A, Rds/2012/238, Settembre 2012.
- [9] C. Cento, P. Gislou, P.P. Prosini, "Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici con prestazioni migliorate. Analisi morfologica dei prodotti finali", Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo A, Rds/2012/239, Settembre 2012.
- [10] C. Cento, P. Gislou, P.P. Prosini, "Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali Catodici con prestazioni migliorate. Test elettrochimici e valutazione tecnico-economica", Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE, Ricerca di Sistema Elettrico, Obiettivo A, Rds/2012/240, Settembre 2012.
- [11] A. Pozio, M. Carewska, A. Masci, R. D'Amato, M. Falconieri, G.B. Appetecchi, "Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali anodici con prestazioni migliorate. Caratterizzazione preliminare dei materiali anodici mediante analisi SEM e TGA", Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo B, ENEA, Rds/2012/241, Settembre 2012.
- [12] A. Pozio, M. Carewska, G.B. Appetecchi, "Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali anodici con prestazioni migliorate. Test elettrochimici su anodi compositi", Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo B, ENEA, Rds/2012/242, Settembre 2012.

- [13] A. Pozio, G.B. Appetecchi, “Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali anodici con prestazioni migliorate. Test elettrochimici su nanotubi di  $\text{TiO}_2$  ottenuti mediante ossidazione di un substrato in titanio”, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo B, ENEA, Rds/2012/243, Settembre 2012.
- [14] F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, “Realizzazione e prova di celle complete da laboratorio. Definizione del design di cella”, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo C, ENEA, RdS/2012/244, Settembre 2012.

## Abbreviazioni ed acronimi

DEC (DiEtilene Carbonato)

EC (Etilene Carbonato)

Li (Litio)

$\text{LiFePO}_4$  (litio ferro fosfato)

$\text{LiPF}_6$  (Litio esafluorofosfato)

LiTFSI (Litio bis(TriFluorometanSulfonil)Immide)

ppm (parti per milione)

PTFE (PoliTetraFluoroEtilene)

$\text{PYR}_{13}\text{TFSI}$  (*N*-metil-*N*-propil-pirrolidinio bis(TriFluorometanSulfonil)Immide)

$\text{TiO}_2$  (ossido di titanio)