



Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione di materiali anodici e catodici in scala
utile per la verifica degli effetti dello scale up di
produzione sulle prestazioni dei materiali

P.P. Prosini, Cinzia Cento, M. Carewska, A. Masci

PREPARAZIONE DI MATERIALI ANODICI E CATODICI IN SCALA UTILE PER LA VERIFICA DEGLI EFFETTI DELLO SCALE UP DI PRODUZIONE SULLE PRESTAZIONI DEI MATERIALI

P.P. Prosini, Cinzia Cento, M. Carewska, A. Masci (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di celle al litio con materiali innovativi

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Vorremmo ringraziare il CNIS (Centro di Ricerca per le Nanotecnologie dell'applicata all'Ingegneria della Sapienza) per la implementazione di alcune immagini SEM.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 PREPARAZIONE DEL PRECURSORE A PARTIRE DA $Fe(III)SO_4$	6
2.2 PREPARAZIONE DEL PRECURSORE A PARTIRE DA $Fe(III)PO_4$	7
2.3 PREPARAZIONE DEL $LiFePO_4$ PER TRATTAMENTO TERMICO DEL PRECURSORE CON LITIO IODURO.	7
2.4 PREPARAZIONE DEL $LiFePO_4$ PER TRATTAMENTO DEL PRECURSORE CON LITIO IDROSSIDO.	10
2.5 PREPARAZIONE DEL $LiFePO_4$ PER TRATTAMENTO DEL PRECURSORE CON LITIO CLORURO.	11
2.6 PREPARAZIONE DEL $LiFePO_4$ PER TRATTAMENTO DEL PRECURSORE CON LITIO ACETATO.....	12
2.7 PREPARAZIONE DEL $LiFePO_4$ PER TRATTAMENTO DEL PRECURSORE CON LITIO CARBONATO.	15
2.8 PREPARAZIONE DEL $LiFePO_4$ PER TRATTAMENTO DEL PRECURSORE CON LITIO SOLFURO.	15
3 ULTERIORE CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL $LiFePO_4$: EFFETTO DEL TEMPO E DELLA TEMPERATURA DI REAZIONE.....	16
3.1 $FePO_4$ DA FERRO (III) PRODOTTO A 400°C PER 3.0 ORE E LITIO IODURO SCALDATO A 400°C/30' E 550°C/30'	16
3.2 $FePO_4$ DA FERRO (III) PRODOTTO A 400°C PER 0.5 ORE E LITIO IODURO SCALDATO A 400°C/20' E 550°C/20'	18
3.3 $FePO_4$ DA FERRO (III) PRODOTTO A 300°C PER 0.5 ORE E LITIO IODURO SCALDATO A 400°C/15' E 550°C/30'	20
3.4 $FePO_4$ DA FERRO (III) PRODOTTO A 300°C PER 0.5 ORE E LITIO IODURO SCALDATO A 400°C/15' E 550°C/15'	21
3.5 $FePO_4$ DA FERRO (III) PRODOTTO A 280°C PER 0.5 ORE E LITIO IODURO SCALDATO A 400°C/15' E 550°C/15'	23
3.6 $FePO_4$ DA FERRO (III) PRODOTTO A 280°C PER 0.75 ORE E LITIO IODURO SCALDATO A 400°C/15' E 550°C/15'	25
4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL TITANIO OSSIDO DEGUSSA	26
5 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI NANO TUBI DI TITANIO OSSIDO	29
6 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI TITANIO OSSIDO DA LATTATO.....	33
6.1 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI TITANIO OSSIDO LATTATO CONTENENTE CARBONE (TOL-C).....	33
6.2 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI TITANIO OSSIDO LATTATO CONTENENTE CARBONE MODIFICATO (TOL-CM).....	34
7 SCALE-UP DI PRODUZIONE DEL $LiFePO_4$	36
8 SCALE-UP DI PRODUZIONE DEL TOL-C (TITANIO OSSIDO DA LATTATO CONTENENTE CARBONE)	38
9 CONCLUSIONI.....	40
10 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	40

Sommario

Questo rapporto riassume le attività di ricerca svolte su materiali anodici e catodici per celle al litio particolarmente adatti per le applicazioni nelle reti elettriche, scelti per rispondere ad esigenze di alte prestazioni (potenza ed energia), basso costo e basso impatto ambientale. Tali materiali, studiati nell'anno precedente, ed ottimizzati in base ai risultati sperimentali ottenuti in celle complete da laboratorio, sono stati prodotti in scala utile per la verifica degli effetti dello scale up di produzione su prestazioni e costi e per la realizzazione di altre celle di scala significativa (centinaia di mAh) per l'esecuzione delle verifiche finali sulle soluzioni finora individuate. In particolare l'attività ha visto la messa a punto del metodo di preparazione di materiali catodici a base di LiFePO_4 in quantità significativa (dell'ordine delle decine di grammi). Questo è stato realizzato apportando alcune modifiche ai processi di sintesi messi a punto negli anni precedenti in modo da poter essere adattati alle esigenze produttive di quantità maggiori di prodotto. In particolare si è provveduto a preparare il precursore del LiFePO_4 per precipitazione ad umido. Durante questo step si è valutato l'effetto di diversi agenti litianti e delle condizioni di reazione (tempo e temperatura) sulle proprietà elettrochimiche dei prodotti. Tali materiali sono stati inoltre caratterizzati da un punto di vista della composizione chimica, delle loro caratteristiche morfologiche e delle loro caratteristiche strutturali. Tali materiali sono stati quindi preparati in quantità significativa ed analizzati da un punto di vista chimico-fisico ed elettrochimico per valutare la corrispondenza tra le prestazioni ottenute e quelle determinate su materiali sintetizzati in precedenza. Analogamente a quanto detto per il LiFePO_4 è stato messo a punto lo scale-up di materiali anodici a base di TiO_2 in quantità significativa (dell'ordine delle decine di grammi). In questo caso è stato necessario apportare sostanziali modifiche al processo di sintesi messo a punto negli anni precedenti in quanto l'anodizzazione di lastre di titanio per la preparazione di ossido di titanio nano strutturato non era facilmente scalabile per la produzione di quantità significative di prodotto. Sono stati pertanto valutati e descritti metodi alternativi a quelli elettrochimici nella produzione di ossido di titanio nanostrutturato. In particolare è stata valutata la possibilità di usare materiali commerciali quali l'ossido di titanio P 25 della Degussa e il complesso ottenuto dissolvendo l'ossido di titanio in soluzione acquosa di lattato di ammonio (TYZOR[®]-LA) della DuPont. Questi materiali possono essere prodotti in quantità scalabile e con prestazioni simili a quelle esibite dai nano tubi di titanio ossido preparati per anodizzazione elettrochimica. Tra i vari metodi di preparazione, quest'ultimo è stato selezionato per produrre un materiale anodico a base di TiO_2 in quantità significativa ed utilizzato per produrre circa dieci grammi di materiale. Il materiale è stato analizzato da un punto di vista chimico-fisico e testato elettrochimicamente in batterie al litio di piccola taglia per valutare la corrispondenza delle sue caratteristiche elettrochimiche con quelle dei materiali prodotti in precedenza. Al termine del lavoro è stato quindi stilato il presente rapporto tecnico che riporta i metodi di ottimizzazione e scale-up dei materiali anodico e catodico ed i risultati della loro caratterizzazioni chimico-fisiche ed elettrochimiche.

1 Introduzione

In questo rapporto sono descritte le attività di ricerca su materiali anodici e catodici per celle al litio particolarmente adatti per le applicazioni nelle reti elettriche. Tali materiali, a base di ferro e titanio, sono stati scelti per rispondere ad esigenze di alte prestazioni (potenza ed energia), costo contenuto e basso impatto ambientale. La sintesi dei materiali è stata ottimizzata per aumentare le prestazioni dei materiali e favorire lo scale-up verso la produzione di alcune decine di grammi di prodotto. Tramite tali sintesi ottimizzate i materiali saranno prodotti in scala utile per la verifica degli effetti dello scale up di produzione su prestazioni e costi. Infine i materiali saranno utilizzati per la realizzazione di accumulatori di scala dell'ordine delle centinaia di milliampere ora. In particolare, in questo rapporto, è descritto lo sviluppo di materiali catodici a base di LiFePO_4 e di materiali anodici a base di TiO_2 . Tale scelta è basata sul basso costo e sulla elevata disponibilità dei materiali di partenza. Il ferro è il quarto elemento più abbondante nella crosta terrestre, essendo superato solo dall'alluminio, dal silicio e dall'ossigeno. Il ferro è stato il metallo più importante nello sviluppo della civiltà e riveste tuttora un'importanza fondamentale. La prima testimonianza sull'uso del ferro da parte dell'uomo risale almeno al 2000 aC [1]. In pratica è possibile affermare che tutto quello che ci circonda nella nostra vita quotidiana contiene ferro, oppure lo stesso è stato utilizzato per la sua fabbricazione. Per molti aspetti diversi (comprese considerazioni pratiche come la scarsa tossicità ed il basso costo) il ferro è un metallo molto attraente per essere usato nel campo delle batterie di litio per la realizzazione di batterie di grandi dimensioni, sia per l'alimentazione di veicoli elettrici che per realizzare di reti elettriche disperse. Tuttavia, per una serie di ragioni, il ferro e suoi derivati non hanno avuto successo come materiali catodici. Infatti, negli ossidi a base di ferro contenenti ossigeno come anione, l'energia della coppia redox $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ tende a trovarsi troppo sotto l'energia di Fermi rispetto ad un anodo di litio, mentre l'energia della coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ è troppo vicina ad esso. Questo determina che, nel primo caso la batteria tende ad essere poco sicura a causa dell'elevata tensione di cella, mentre nel secondo caso, la densità di energia risulta bassa. Inoltre, da un punto di vista pratico, le prestazioni di batterie contenenti ossido di ferro litiato (LiFeO_2) [2] o LiFeO_2 con una struttura corrugata [3] preparati per reazione allo stato solido sono state trovate non elevate. Al contrario, gli approcci a bassa temperatura basati su reazione in soluzione possono determinare la produzione di fasi metastabili e la generazione di stati di valenza insoliti che sono altrimenti inaccessibili tramite reazioni a stato solido convenzionali. Ad esempio è stato dimostrato che, quando sintetizzato mediante una reazione di ossidazione in soluzione seguita scaldando i precursori a 200°C , l'ossido di ferro nanocristallino così ottenuto ha capacità elettrochimiche discrete, con una capacità specifica pari a 140 mAh g^{-1} ed ottima ciclabilità in un ampio campo di tensione [4]. Nel tentativo di aumentare la tensione di cella si è fatto ricorso all'uso di polianioni del tipo X_nO_m (con $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}, \text{S}, \text{P}, \text{As}$). L'uso di questi anioni ha permesso di aumentare l'energia redox della coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ portandola a livelli utili per applicazioni in batterie al litio. Ad esempio il $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sia con struttura monoclinica che esagonale e con una conformazione di tipo NASICON [5] è stato testato come materiali ad intercalazione per il litio. Entrambe le forme hanno mostrato una tensione di 3,6 V durante il processo di inserimento di ioni Li e una capacità specifica di circa 100 mAh g^{-1} . Diversi fosfati di ferro sono stati inoltre valutati come potenziali materiali ad intercalazione [6] quali il $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, il LiFeP_2O_7 , il $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ e il LiFePO_4 . Tra questi, LiFePO_4 con una struttura di fosfo-olivina [7-9] sta sempre più emergendo come promettente materiale per batterie ricaricabili agli ioni di litio. Il titanio, seppur in maniera minore rispetto al ferro, è abbondante nella crosta terrestre (dove rappresenta il nono elemento per abbondanza) ed è presente in molte rocce ignee e nei sedimenti da esse derivanti. Si trova principalmente nei seguenti ossidi: anatasio, brookite, ilmenite, leucosene, perovskite, rutilo, e titanite nonché nei titanati e in molti minerali ferrosi. Affinché possa essere usato come materiale per batterie al litio il titanio ossido deve avere struttura nanometrica. Wagemaker [10] ha investigato la dipendenza delle reazioni di inserzione con le dimensioni delle particelle di biossido di titanio rivelando un progressivo aumento della capacità Li e solubilità Li-ione con particelle di dimensioni decrescenti. Oltre ai campioni formati da particelle di dimensioni nanometriche, diverse nanostrutture di ossido di titanio sferiche sono state studiate, tra cui sfere meso porose [11], particelle sferiche a forma di fiore [12], così

come particelle dendritiche di diametro e dimensioni variabili [13]. Inoltre, varie architetture nanostrutturate sono state anche realizzate, come nanofibre [14], nanotubi [15, 18] e nanofili [16,17]. Nel caso del TiO₂ nanotubi, la loro sintesi e le loro applicazioni hanno attirato un gran numero di studi, come ben documentato da molti lavori [i.e. 19,20]. In generale, il processo di anodizzazione, proposto per la prima volta nel 2001 da Gong et al. [21], è il metodo più utilizzato per la realizzazione di nanotubi di TiO₂. Una recensione completa sui metodi di anodizzazione per l'ottenimento di nanotubi di TiO₂ è stata effettuata da parte di Mor et al. [22]. Lee et al. [23], hanno utilizzato nanotubi di TiO₂ come anodo per batterie litio-aria e molto recentemente Zhonghe et al. [24] hanno usato nanotubi di TiO₂ amorfo come anodo per una micro batteria ricaricabile agli ioni di litio. Per aumentare la densità di energia del dispositivo gli anodi a base di TiO₂ sono generalmente accoppiati con materiali catodici ad alta tensione. Tuttavia, sono stati anche proposti sistemi che lavoro a tensioni inferiori, ottenuti accoppiando l'anodo di ossido di titanio con materiali catodici a bassa tensione, come il LiFePO₄. Questo sistema può essere utile per applicazioni stazionarie in cui la densità di energia del sistema è di secondaria importanza rispetto altri parametri come il costo del sistema. In questo lavoro abbiamo studiato metodi di preparazione di anodi basati sul TiO₂ e catodi basati sul LiFePO₄. Sono state apportate le necessarie modifiche ai processi di sintesi, messi a punto negli anni precedenti, in modo da poter essere adattati alle esigenze produttive di quantità maggiori di prodotto. In particolare, per quanto riguarda la sintesi del LiFePO₄ è stato valutato l'effetto della preparazione dei precursori e l'effetto delle condizioni di reazione sulle proprietà elettrochimiche dei prodotti mentre per il TiO₂ è stato valutato sia la possibilità di usare materiali commerciali (Degussa P25, Tyzor) che materiali preparati per sintesi elettrochimica (nano tubi di carbonio). Le caratteristiche morfologiche sono state valutate tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) mentre la composizione chimica tramite spettroscopia di perdita di energia di elettroni (EELS). Infine le caratteristiche strutturali sono state determinate tramite diffrazione dei raggi X (XRD). I materiali ottenuti sono stati trasformati in elettrodi e le loro prestazioni elettrochimiche valutate tramite ciclazioni galvanostatiche effettuate a diversa velocità di scarica.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

La preparazione del LiFePO₄ è stata portata avanti con un metodo a due step. Nel primo step è stato preparato il precursore, a base di FePO₄ mentre nel secondo il FePO₄ è stato litiato tramite l'aggiunta di un opportuno agente chimico contenente litio.

2.1 Preparazione del precursore a partire da Fe(III)SO₄.

Il precursore per la sintesi del LiFePO₄ (materiale A) è stato preparato tramite un metodo di precipitazione ad umido. Di seguito si riporta la ricetta per una tipica preparazione del Fe(III)PO₄*xH₂O. 2.75 grammi di ferro solfato idrato [Fe₂(SO₄)₃*8.5H₂O, MW= 550; 5.0 mn, pari a 10.0 mn di Fe(III)] sono sciolti in 70 ml di acqua demineralizzata. Si scalda leggermente fino a che la soluzione diventa color rosso mattone. Alla soluzione si aggiunge in una sola porzione una soluzione ottenuta sciogliendo 1.15 grammi di ammonio fosfato biacido (NH₄H₂PO₄, MW = 115, 10.0 mn) sciolti in 30 ml di acqua. Si lascia sotto agitazione per 2 minuti quindi si raffredda sotto acqua corrente. Si filtra ed il filtrato è lavato con 30 ml di acqua. Il prodotto è seccato in camera secca per una notte ottenendo 1.01 grammi di prodotto come polvere bianca. La reazione può essere descritta tramite la seguente formula:



2.2 Preparazione del precursore a partire da $Fe(III)PO_4$.

Riduzione del fosfato di ferro tramite idrogeno (materiale B). 1.03 grammi del materiale A ($FePO_4 \cdot 2H_2O$, MW = 186.8, 5.51 mn) sono posti in forno e scaldati a 400°C sotto miscela idrogeno/azoto per 1 ora. Dopo raffreddamento si ottengono 0.8 grammi di prodotto sottoforma di polvere grigio scuro ($HFePO_4$, MW = 151.8, 5.27 mn). La resa di reazione è pari a 95%. Sul campione si esegue una misura ai raggi X. La reazione può essere descritta tramite la seguente formula:



Dalla reazione (2) è anche possibile calcolare che la quantità di acqua persa durante lo step di riscaldamento a 400°C che ammonta a 0.21 grammi (11 mn). Da questo dato è possibile valutare che il grado di idratazione del ferro fosfato (x in eq. 1 o 2) che risulta essere pari a circa 2. Sul campione così ottenuto si esegue una misura ai raggi X (figura 1) dalla quale risulta che il materiale è completamente amorfo.

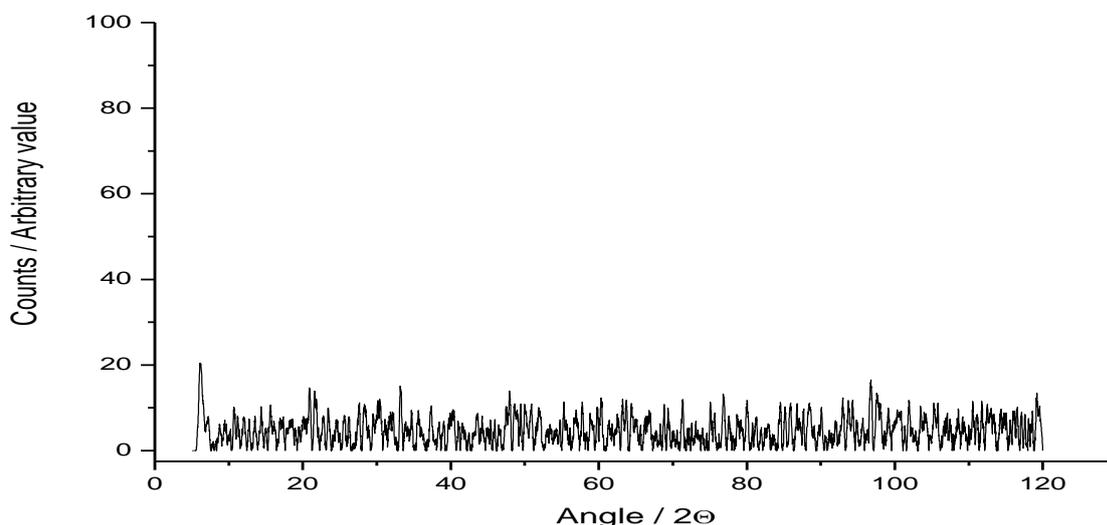


Figura 1. Diffrattogramma ai raggi X del precursore a base di $FePO_4$.

Sono state effettuate differenti reazioni del precursore variando l'agente litiante. Sono stati testati differenti sali di litio, con carattere più o meno riducente. I sali di litio testati sono stati l'idruro, l'idrossido, l'acetato, il cloruro, lo ioduro, il carbonato ed il solfuro. Di seguito si riportano le ricette di preparazione, la caratterizzazione cristallografica e quella elettrochimica dei materiali così ottenuti.

2.3 Preparazione del $LiFePO_4$ per trattamento termico del precursore con litio ioduro.

Il $LiFePO_4$ è stato preparato per trattamento termico del precursore con il litio ioduro. In una tipica preparazione. 0.87 grammi del materiale B ($HFePO_4$, MW 151.8, 5.7 mn) sono macinati ed addizionato con 0.766 grammi di litio ioduro (LiI , MW = 134, 5.5 mn, rapporto Li/Fe = 1.0). 1.51 grammi della miscela (pari a 5.3 mn) sono quindi scaldati a 300°C per 20 minuti e a 550°C per 20 minuti sotto flusso di una miscela argon/idrogeno al 3%. Dopo raffreddamento si ottengono 0.73 grammi di prodotto ($LiFePO_4$, MW 157.8, 5.2 mn, resa 98%) di colore grigio. La figura 2 mostra lo spettro XRD per il $LiFePO_4$ ottenuto. Nonostante il materiale presenti i tratti caratteristici di $LiFePO_4$ cristallino, i picchi sono di bassa intensità e larghi, il che indica che la struttura cristallina ha una coerenza a corto raggio.

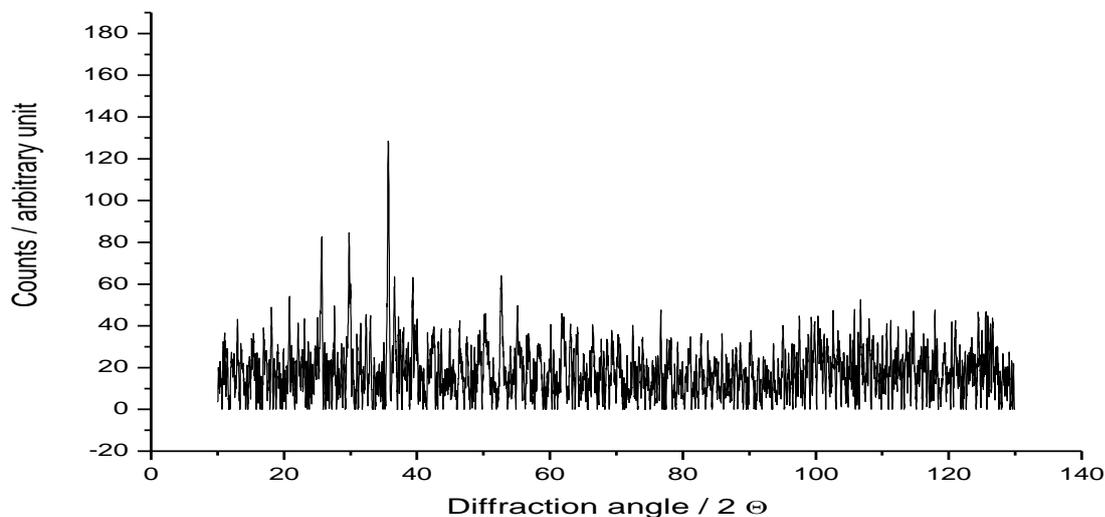


Figura 2. Diffattogramma ai raggi X del LiFePO_4 ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione con ioduro di litio.

Per la preparazione degli elettrodi, il LiFePO_4 ed il carbone (Super P) sono stati miscelati in un mortaio per 5 min. Il legante (Teflon, DuPont) è stato aggiunto alle polveri e la miscela è stata mescolata per ottenere un materiale plastico. Le quantità di legante e carbone sono state mantenute costanti (8% in peso di teflon e il 17 wt.%, di carbone, rispettivamente). I nastri elettrodi compositi sono stati preparati tramite calandratura su rulli del materiale plastico ottenuto in precedenza. Gli elettrodi sono stati punzonati dal nastro elettrodi in forma di dischi, tipicamente con un diametro di 10 mm. Come celle sono stati usati dei raccordi idraulici a T in polipropilene. Come portacorrente sono stati usati dei cilindri in acciaio inox (SS316). Il litio metallico è stato utilizzato come anodo e come elettrodo di riferimento mentre una fibra di vetro è stata utilizzata come separatore. Le celle sono state riempite con LP30 usato come elettrolita. Le prove di ciclazione sono state effettuate automaticamente con un ciclatore per batterie (Maccor 4000). La preparazione del catodo composito, delle celle e i test di prova sono stati eseguiti in una camera secca (UR <0.1% a 20 °C). La figura 3 mostra la caratterizzazione elettrochimica del LiFePO_4 : In particolare sono riportati i profili di tensione per i primi dieci cicli eseguiti a C/10. Il materiale ha esibito una capacità specifica di 145 mAh g^{-1} . Per valutare la ciclabilità del materiale, la cella è stata scaricata a velocità pari a C rate. Ogni 100 cicli, è stato effettuato un ciclo di test condotto a corrente ridotta (C/10) per valutare la capacità specifica a bassa velocità di scarica. Il materiale ha mostrato una ottima capacità di ritenzione sia durante la prova ad alta velocità di scarica che durante i cicli a velocità di scarica ridotta. La ritenzione di capacità è stata del 99%, come valutato durante il ciclo di prova e del 91% come valutato durante i cicli a C rate.

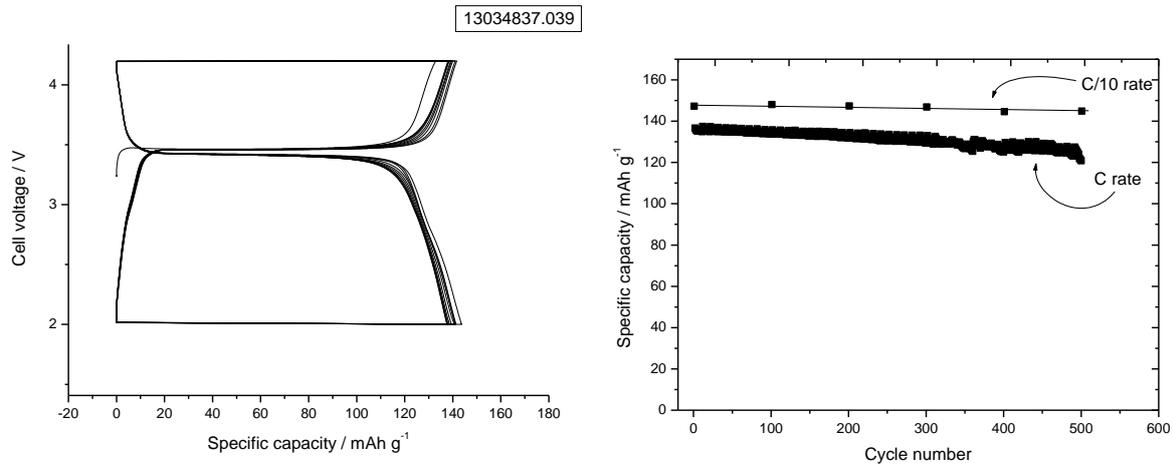


Figura 3. A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli eseguiti a C/10 per la cella contenente LiFePO₄ ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione con ioduro di litio. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C rate. Ogni 100 cicli è stato effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10).

Una ulteriore caratterizzazione elettrochimica è stata portata avanti sul LiFePO₄ ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione con ioduro di litio. La cella è stata ciclata a differenti rate di scarica e profili di tensione in funzione della capacità specifica sono mostrati nella Figura 4.

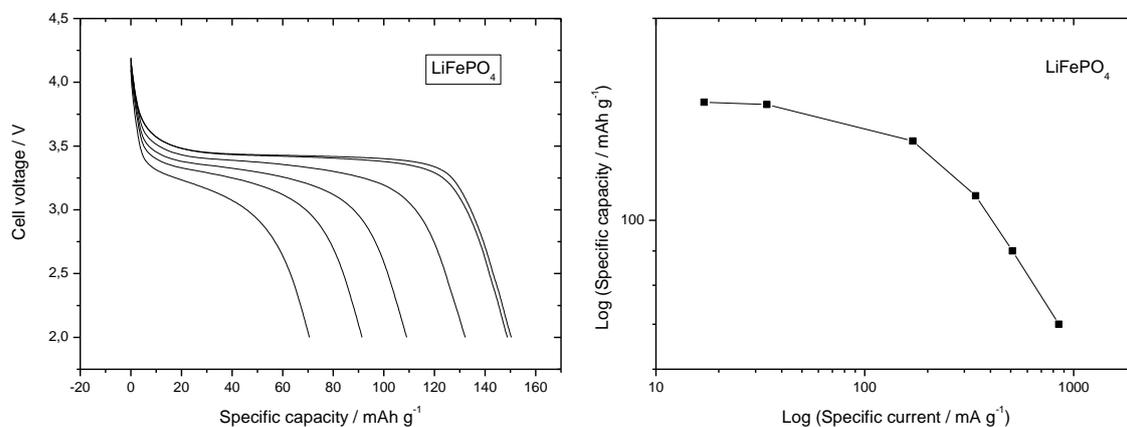


Figura 4. A sinistra: profili di tensione per la cella contenente il LiFePO₄ ottenuto dal precursore catodico preparato per reazione del solfato ferri ammonico ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. A destra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica.

Alla velocità massima di scarica (5C) l'elettrodo è stato in grado di fornire 70 mAh g⁻¹ (circa il 47% della capacità di consegna al tasso C/10). La tensione di scarica media diminuisce aumentando la corrente ed a 5C rate era di soli 3,2 V. L'effetto della corrente sulle prestazioni dell'elettrodo è riassunta nella figura 6, dove la capacità specifica è riportata, in un doppio diagramma logaritmico, in funzione della corrente specifica. La capacità specifica dell'elettrodo diminuisce con l'aumento della corrente. Per avere una capacità di ritenzione del 50% rispetto alla capacità C/10, la corrente specifica deve essere limitata a 800 mA h g⁻¹.

2.4 Preparazione del LiFePO_4 per trattamento del precursore con litio idrossido.

0.79 grammi del materiale B, (HFePO_4 , MW = 151.8, 5.2 mn) sono mescolati con 0.240 grammi di litio idrossido idrato ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, MW = 42, 5.7 mn, rapporto Li/Fe = 1.1). 1.00 grammi della miscela (pari a 5.04 mn di prodotto) sono posti dentro una navicella che è a sua volta posta nel tubo di quarzo. Si pone nel forno e si scalda da RT a 550°C sotto flusso di miscela idrogeno azoto. Si lascia a tale temperatura per 1.5 ora. Dopo raffreddamento si ottengono 0.79 grammi di prodotto sottoforma di polvere grigio scuro (LiFePO_4 , MW = 157.8, 5.0 mn). Resa 100%. Sul campione si esegue una analisi ai raggi X (figura 5) dal quale si evince che il materiale contiene LiFePO_4 in forma cristallina (JPDC = 40-1499). La reazione può essere descritta tramite la seguente formula:



Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 400 mg del materiale (75.4% in peso) sono stati mescolati con 96 mg di carbone Super P (18% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 35 mg di Teflon (6.6% 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 100 micron.

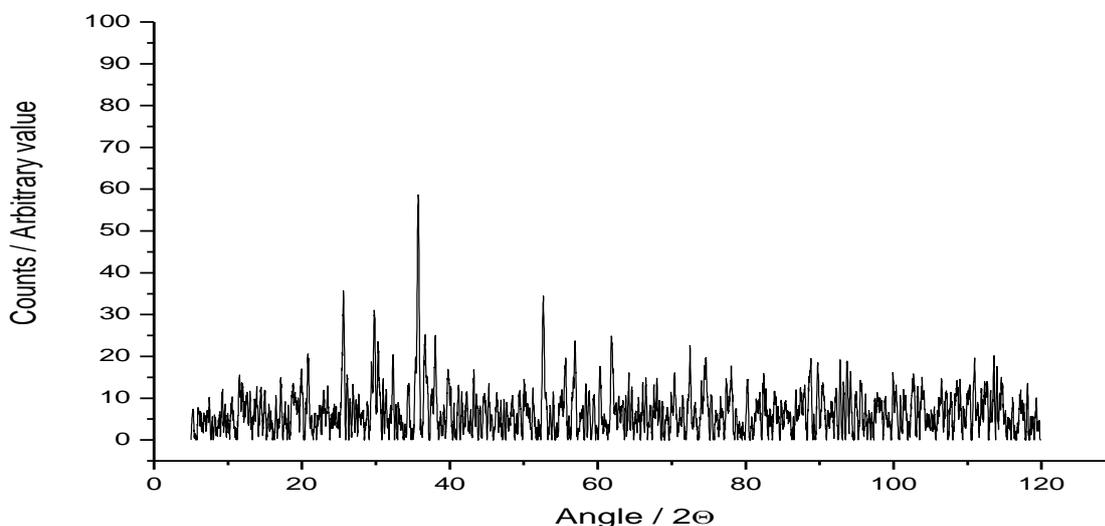


Figura 5. Diffrattogramma ai raggi X del LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio idrossido come agente litiante.

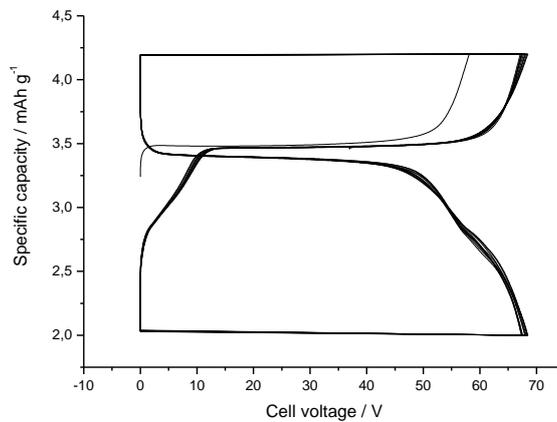


Figura 6: Profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio idrossido come agente litante e ciclata a C/10 rate.

Dal foglio si ritaglia un elettrodo circolare del diametro di 12 mm (area = 1.13 cm²) e dal peso di 21 mg. La capacità media dell'elettrodo è pari a $21 \cdot 0.80 \cdot 0.170 = 2.856$ mAh. L'elettrodo è inserito in una cella al litio (11834956.045) e ciclato galvanostaticamente a C/10 ($i = 0.170$ mA, figura 6).

2.5 Preparazione del LiFePO_4 per trattamento del precursore con litio cloruro.

1.20 grammi di materiale B (HFePO_4 , MW = 151.8, 7.9 μm) sono macinati ed addizionati con 0.365 grammi di litio cloruro (LiCl , MW = 42.5, 8.5 μm , rapporto Li/Fe = 1.075). 1.50 grammi della miscela (pari a 7.57 μm di prodotto) sono quindi scaldati sotto atmosfera idrogeno/azoto a 550°C per una ora.

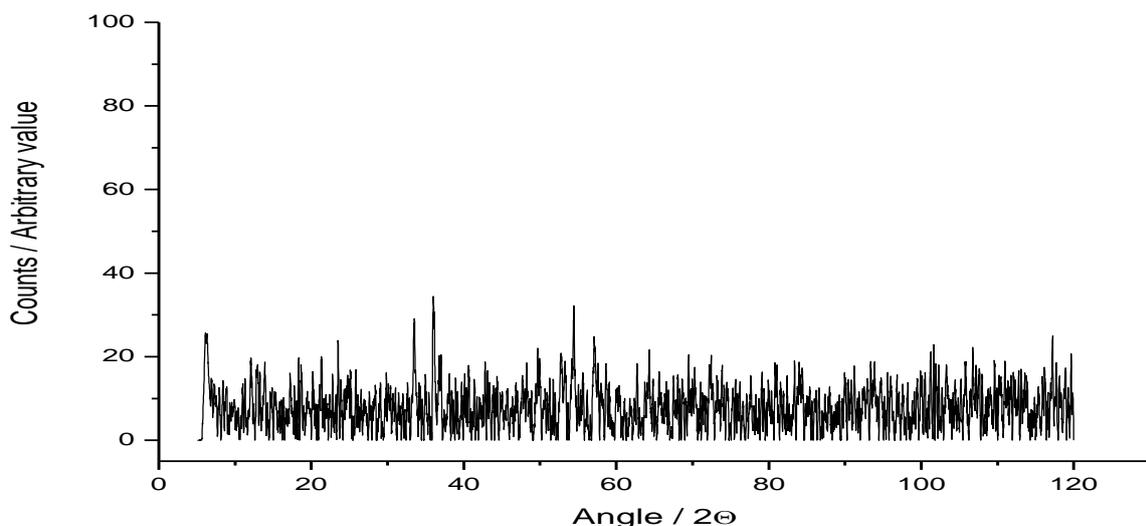


Figura 7. Diffrattogramma ai raggi X del LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio cloruro come agente litante.

Dopo raffreddamento si ottengono 1.11 grammi di prodotto di colore rossiccio sul quale si esegue una misura ai raggi X (figura 7) dal quale si evince che il materiale è poco cristallino e che oltre alla presenza di LiFePO_4 (JPDC = 40-1499) sono presenti altre fasi non identificate.

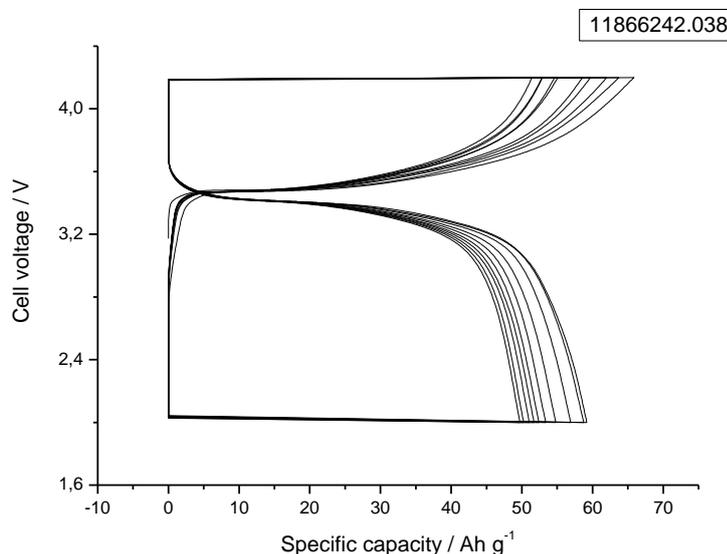


Figura 8: Profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio cloruro come agente litiante e ciclata a C/10 rate.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di una batteria al litio. 430 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 98 mg di carbone Super P (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 46 mg di Teflon (8% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è calandrato fino a 230 micron sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un foglio dallo spessore di 100 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 8 mm (area = 0.5 cm^2) dal peso di 10.2 mg. La capacità dell'elettrodo è pari a $10.2 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 1.3 \text{ mAh}$. L'elettrodo è inserito in una cella al litio (11866242.038) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 8).

2.6 Preparazione del LiFePO_4 per trattamento del precursore con litio acetato.

0.84 grammi di materiale B (HFePO_4 , MW 151.8, 5.4 mn) sono addizionati con 0.55 grammi di litio acetato ($\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MW = 102, 5.4 mn, rapporto Li/Fe = 1.0). 1.06 grammi della miscela (pari a 4.13 mn) sono quindi scaldati sotto atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 30 minuti e quindi a 550°C per ulteriori 30 minuti. Dopo raffreddamento si ottengono 0.81 grammi di prodotto di colore grigio scuro (LiFePO_4 , MW = 157.8, 5.13 mn) con una resa del 100%. Sul campione si esegue un'analisi ai raggi X (figura 9), dal quale si evince che il materiale contiene LiFePO_4 in forma cristallina (JPDC = 40-1499).

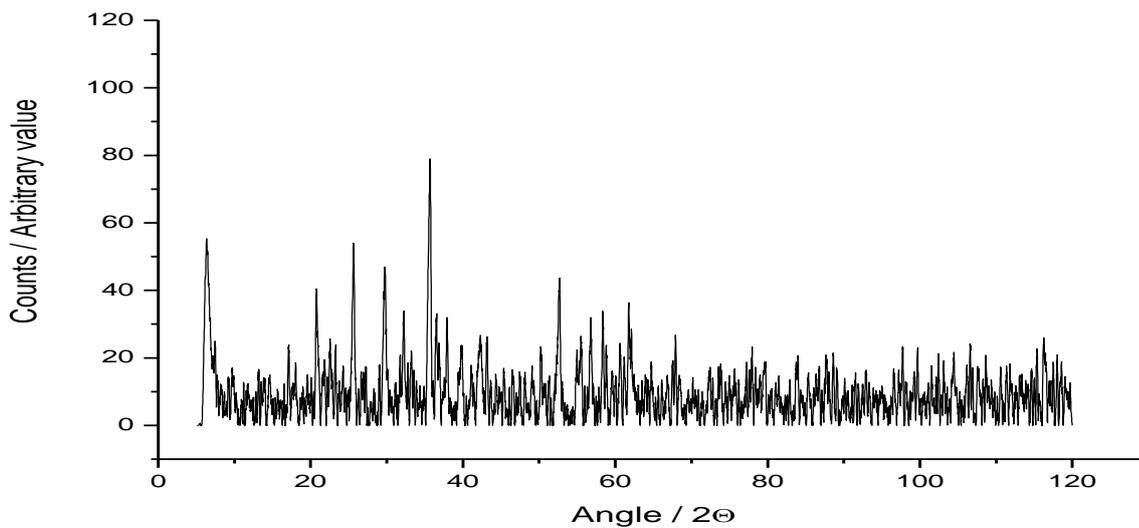


Figura 9. Diffratogramma ai raggi X del LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio acetato come agente litiante.

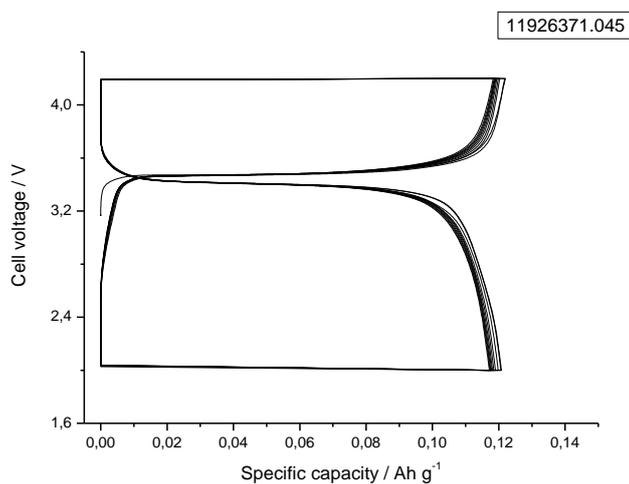


Figura 10. Profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio acetato come agente litiante e ciclata a C/10 rate.

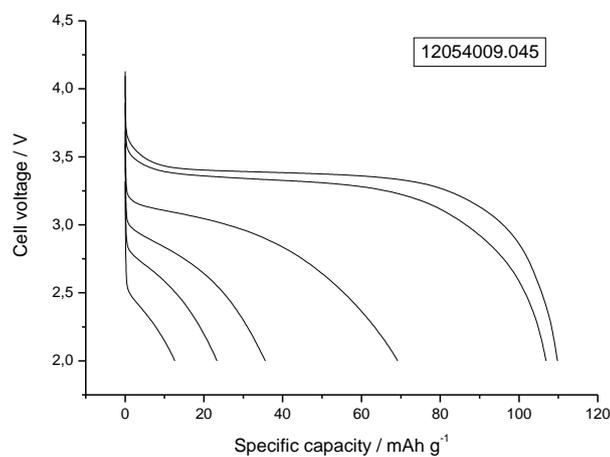


Figura 11. Profili di tensione per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di batterie al litio. 461 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 105 mg di carbone Super P (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 49 mg di Teflon (8% 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 90 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 12 mm (area = 1.13 cm²) dal peso di 18.8 mg. La capacità dell'elettrodo è pari a $18.8 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 2.4$ mAh. L'elettrodo è inserito in una cella al litio (11926371.045) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 10). Dopo i cicli a C/10 rate la cella è fatta ripartire con cicli a rate variabili C/10, C/5, C/2, C, 3C 5C (12054009.045, figura 11). Le figure 12 e 13 mostrano la capacità in funzione della corrente di scarica e del numero dei cicli.

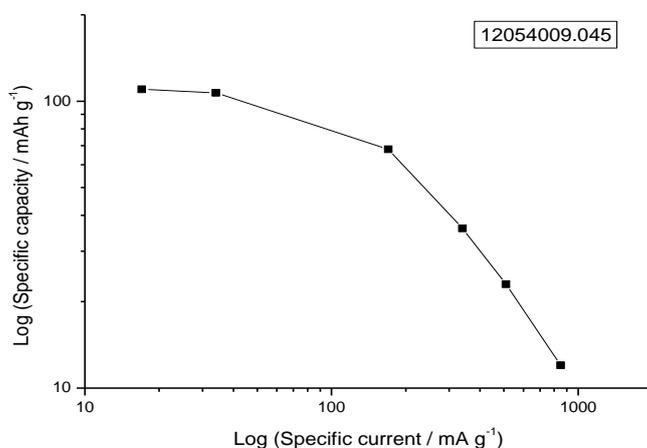


Figura 12. Grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica per la cella contenente LiFePO₄ ottenuto utilizzando il litio acetato come agente litiante.

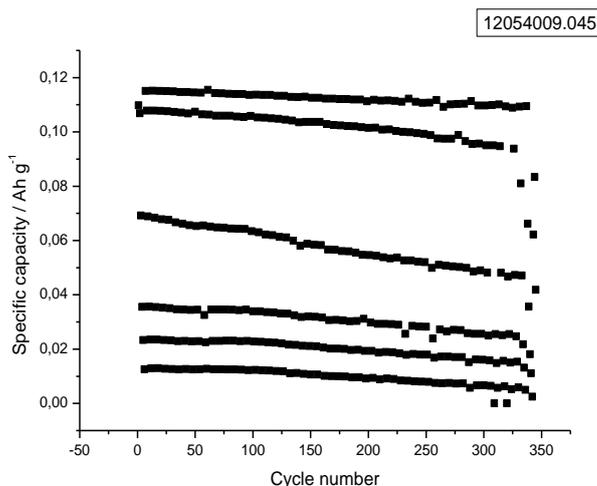


Figura 13. Variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella descritta in fig. 12 e ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C.

2.7 Preparazione del LiFePO_4 per trattamento del precursore con litio carbonato.

0.85 grammi di materiale B (HFePO_4 , MW 151.8, 5.6 mn) sono addizionati con 0.217 grammi di litio carbonato (Li_2CO_3 , MW = 71, 5.88 mn, rapporto Li/Fe = 1.05). 1.00 grammi della miscela (pari a 5.25 mn) sono quindi sotto atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 45 minuti e a 550°C per 1.5 ore. Dopo raffreddamento si ottengono 0.81 grammi di prodotto (LiFePO_4 , MW 157.8, 5.13 mn, resa = 98%) di colore grigio chiaro.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di batterie al litio. 414 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 94 mg di carbone Super P (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 44 mg di Teflon (8% 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 80 micron. Dal foglio si ritaglia due un elettrodo circolare da 10 mm dal peso di 9.1. La capacità dell' elettrodo è pari a $9.1 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 1.16 \text{ mAh}$. L'elettrodo è inserito in una cella al litio (file 12126411.047) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 14).

2.8 Preparazione del LiFePO_4 per trattamento del precursore con litio solfuro.

0.85 grammi di prodotto B (HFePO_4 , MW 151.8, 5.6 mn) sono addizionati con 0.133 grammi di litio solfuro (Li_2S , MW = 46, 2.9 mn, rapporto Li/Fe = 0.97). 0.95 grammi della miscela (pari a 5.41 mn) sono quindi sotto atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 30 minuti e a 550°C per 30 minuti. Dopo raffreddamento si ottengono 0.82 grammi di prodotto (LiFePO_4 , MW 157.8, 5.2 mn, resa = 96%) di colore grigio scuro.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di batterie al litio. 421 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 95 mg di carbone Super P (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 45 mg di Teflon (8% 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 80 micron. Dal foglio si ritaglia un elettrodo circolare da 10 mm dal peso di 9.1. La capacità dell'elettrodo è pari a $9.1 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 1.16 \text{ mAh}$. L'elettrodo è inserito in una cella al litio e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 15).

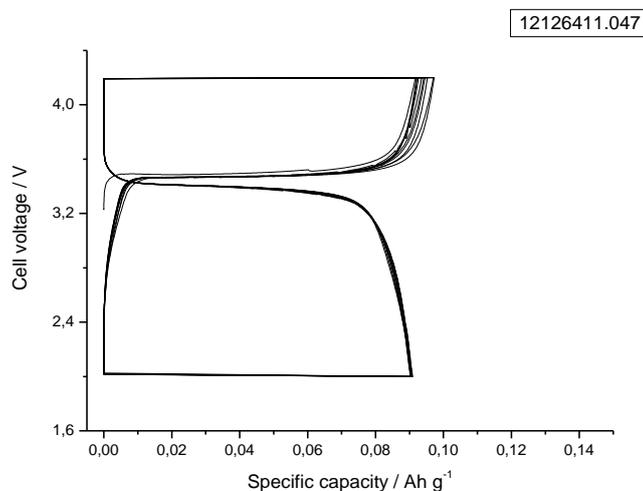


Figura 14. Profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio carbonato come agente litiante e ciclata a C/10 rate.

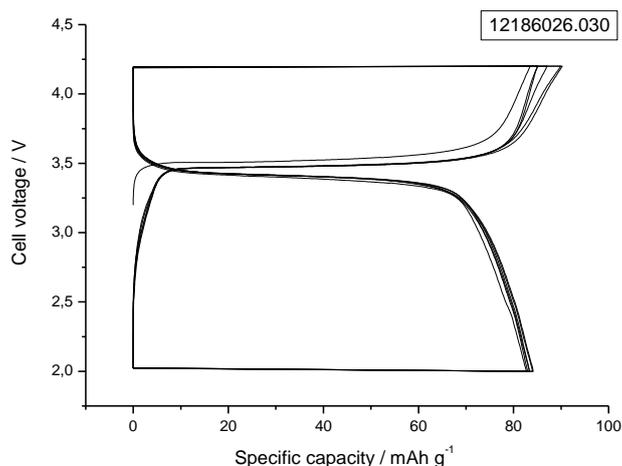


Figura 15. profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio solfuro come agente litiante e ciclata a C/10 rate

3 Ulteriore caratterizzazione elettrochimica del LiFePO_4 : effetto del tempo e della temperatura di reazione

Tra i differenti agenti litianti si è preferito utilizzare lo ioduro di litio in quanto è quello che ha dato il miglior risultato elettrochimico. Utilizzando questo reagente sono state effettuate differenti reazioni variando il tempo e la temperatura di reazione. In particolare sono stati oggetto di indagine sia la reazione di riduzione del precursore A (FePO_4) che quella di formazione del prodotto finale (LiFePO_4). Di seguito si riportano le ricette di preparazione, la caratterizzazione cristallografica e quella elettrochimica dei materiali così ottenuti.

3.1 FePO_4 da ferro (III) prodotto a 400°C per 3.0 ore e litio ioduro scaldato a $400^\circ\text{C}/30'$ e $550^\circ\text{C}/30'$

1.05 grammi del materiale A ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MW = 186.8, 5.6 mn) sono pestati in mortaio sotto atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 3.0 ore sotto atmosfera idrogeno/azoto. Dopo raffreddamento si ottengono 0.86 grammi di prodotto sottoforma di polvere grigio ceruleo (HFePO_4 , MW 151.8, 5.6 mn). Il materiale è macinato ed addizionato con 0.75 grammi di litio ioduro (LiI , MW = 134, 5.6 mn, rapporto Li/Fe = 1.0). 1.38 grammi della miscela (pari a 4.8 mn) sono quindi scaldati sotto atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 30 minuti e a 550°C per ulteriori 30 minuti. Dopo raffreddamento si ottengono 0.76 grammi di prodotto (LiFePO_4 , MW 157.8, 4.8 mn, resa = 100%) di colore grigio scuro sul quale si esegue una misura ai raggi X (figura 16) dalla quale si evince che il materiale contiene LiFePO_4 in forma micro cristallina (JPDC = 40-1499).

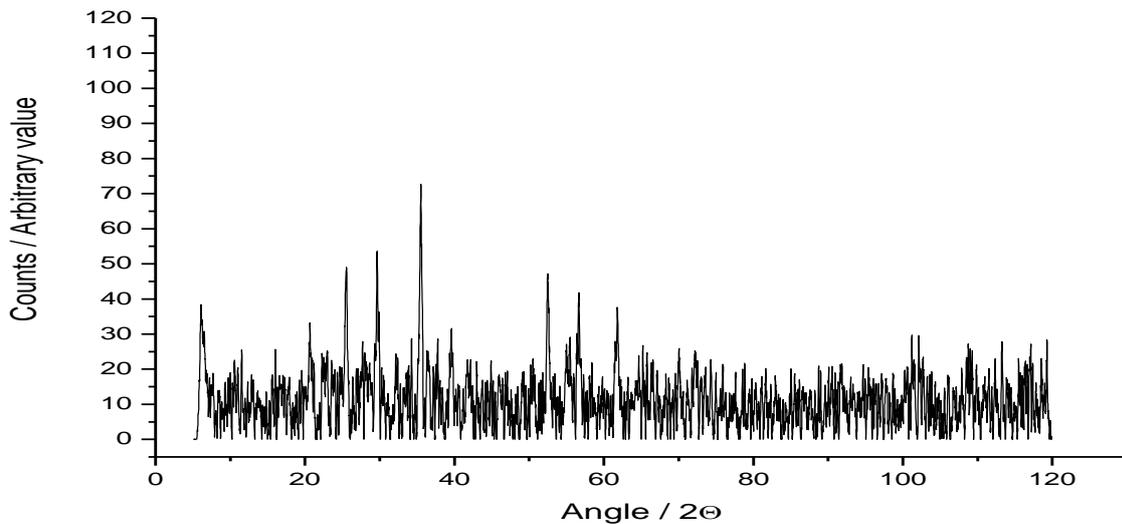


Figura 16. Diffrattogramma ai raggi X del LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante. Il FePO_4 è stato scaldato a 400°C per 3.0 ore mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/30'$ e $550^\circ\text{C}/30'$.

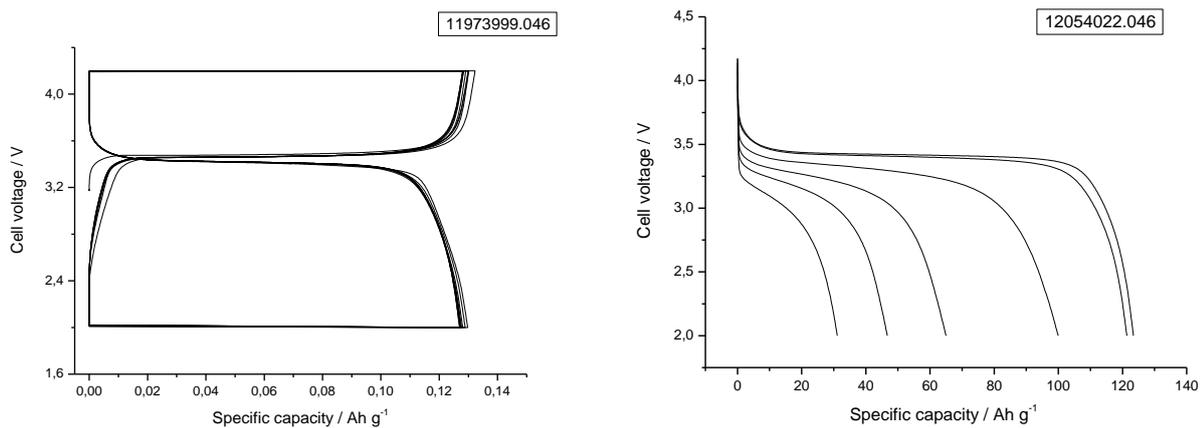


Figura 17: A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate. A destra: profili di tensione per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO_4 è stato scaldato a 400°C per 3.0 ore mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/30'$ e $550^\circ\text{C}/30'$.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di batterie al litio. 461 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 105 mg di carbone Super P (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 49 mg di Teflon (8% 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 90 micron. Dal foglio si ritagliano degli elettrodi circolari da 8 mm di diametro e dal peso di 9.1 mg. La capacità degli elettrodi è pari a $9.1 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 1.16 \text{ mAh}$. Uno degli elettrodi è inserito in una cella al litio (11973999.046) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 17, sinistra). Dopo i cicli a C/10 rate la cella è fatta ripartire con cicli a rate variabili C/10, C/5, C/2, C, 3C 5C (12054022.046, figura 17, destra). La figura 18 mostra la capacità in funzione della corrente di scarica (sinistra) e del numero dei cicli (destra).

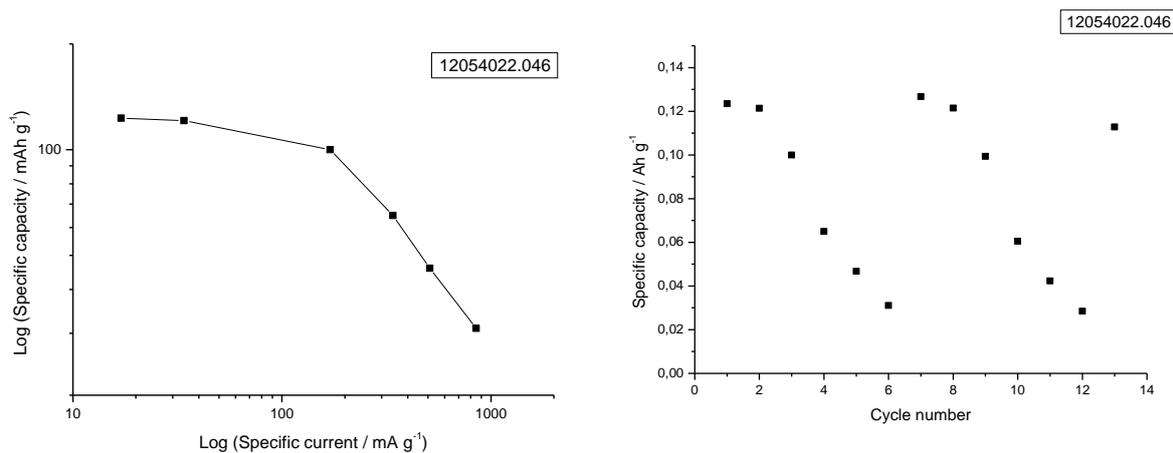


Figura 18. A sinistra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO_4 è stato scaldato a 400°C per 3.0 ore mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/30'$ e $550^\circ\text{C}/30'$.

3.2 FePO_4 da ferro (III) prodotto a 400°C per 0.5 ore e litio ioduro scaldato a $400^\circ\text{C}/20'$ e $550^\circ\text{C}/20'$

1.0 grammi del materiale A ($\text{FePO}_4 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, MW = 181.4, 5.6 mn) sono pestati in mortaio e scaldati a 400°C per 30 minuti sotto atmosfera idrogeno/azoto. Dopo raffreddamento si ottengono 0.84 grammi di prodotto sottoforma di polvere grigio chiaro (HFePO_4 , MW 151.8, 5.6 mn). Il materiale è macinato ed addizionato con 0.75 grammi di litio ioduro (LiI, MW = 134, 5.6 mn, rapporto Li/Fe = 1.0). 1.47 grammi della miscela (pari a 5.2 mn) sono quindi scaldati sotto atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 20 minuti e a 550°C per 20 minuti. Dopo raffreddamento si ottengono 0.80 grammi di prodotto (LiFePO_4 , MW 157.8, 5.07 mn, resa = 97%) di colore grigio molto scuro e agglomerato.

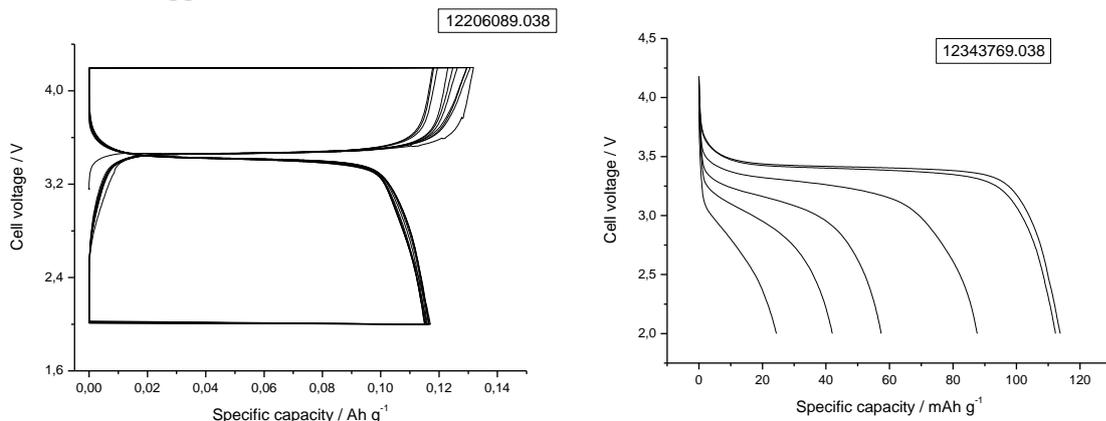


Figura 19: A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate. A destra: profili di tensione per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO_4 è stato scaldato a 400°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/20'$ e $550^\circ\text{C}/20'$.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di batterie al litio. 451.7 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 102.3 mg di carbone Super P (17% in peso).

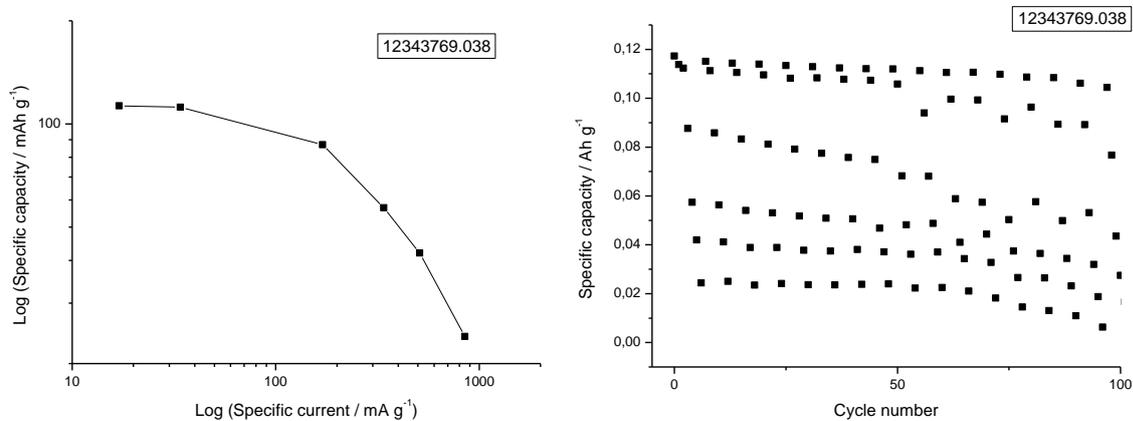


Figura 20. A sinistra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO_4 è stato scaldato a 400°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/20'$ e $550^\circ\text{C}/20'$.

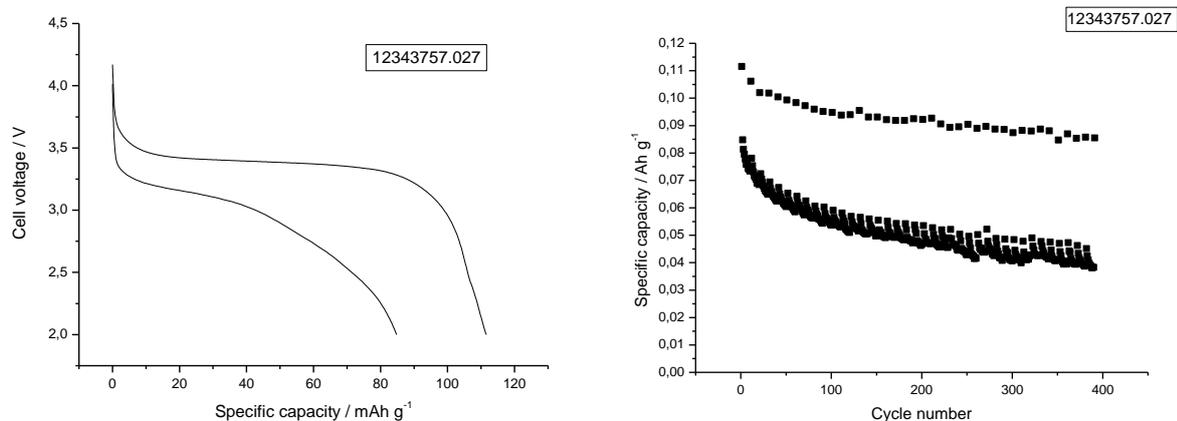


Figura 21. A sinistra: profili di tensione per i primi due cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate e C/ rate. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C/10 rate. Ogni 10 cicli un ciclo a è stato effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10). Il FePO_4 è stato scaldato a 400°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/20'$ e $550^\circ\text{C}/20'$.

Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 48 mg di Teflon (8% 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 90 micron. Dal foglio si ritaglia un elettrodo circolare da 10 mm di diametro e dal peso di 8.9 mg. La capacità dell'elettrodo è pari a $8.9 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 1.135$ mAh. L'elettrodo è inserito in una cella al litio (file 12206089.038) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 19, sinistra). Dopo i cicli a C/10 rate la cella è fatta ripartire con cicli a rate variabili C/10, C/5, C/2, C, 3C 5C (12343769.038, figura 19, destra). La figura 20 mostra la capacità in funzione

della corrente di scarica (sinistra) e del numero dei cicli (destra). Un'altra cella è fatta partire con un ciclo a C/10 e 10 cicli a C/rate (12343757.027, figura 21).

3.3 $FePO_4$ da ferro (III) prodotto a 300°C per 0.5 ore e litio ioduro scaldato a 400°C/15'e 550°C/30'

1.00 grammi del materiale A ($FePO_4 \cdot H_2O$, MW = 168.8, 5.9 mn) sono pestati in mortaio e scaldati a 300°C per 30 minuti sotto atmosfera idrogeno/azoto. Dopo raffreddamento si ottengono 0.87 grammi di prodotto sottoforma di polvere grigio chiaro ($HFePO_4$, MW 151.8, 5.7 mn). Il materiale è macinato ed addizionato con 0.76 grammi di litio ioduro (LiI, MW = 134, 5.7 mn, rapporto Li/Fe = 1.0). 1.51 grammi della miscela (pari a 5.3 mn) sono quindi scaldati sotto atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 15 minuti e a 550°C per 30 minuti. Dopo raffreddamento si ottengono 0.73 grammi di prodotto ($LiFePO_4$, MW 157.8, 5.2 mn, resa 98%) di colore grigio.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di batterie al litio. 0.361 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 82 mg di carbone KJB (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 39 mg di Teflon (8% 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 90 micron. Dal foglio si ritagliano degli elettrodi circolari da 8 mm dal peso di 7.9 mg. La capacità degli elettrodi è pari a $7.9 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 1.0$ mAh. Uno degli elettrodi è inserito in una cella al litio (file 12285456.033) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 22 sinistra). Dopo i cicli a C/10 rate la cella è fatta ripartire con cicli a rate variabili C/10, C/5, C/2, C, 3C 5C (12353709.033, figura 22, destra). La figura 23 mostra la capacità in funzione della corrente di scarica (sinistra) e del numero dei cicli (destra). Un'altra cella è fatta partire con un ciclo a C/10 e 10 cicli a C/rate (12353701.035, figura 24).

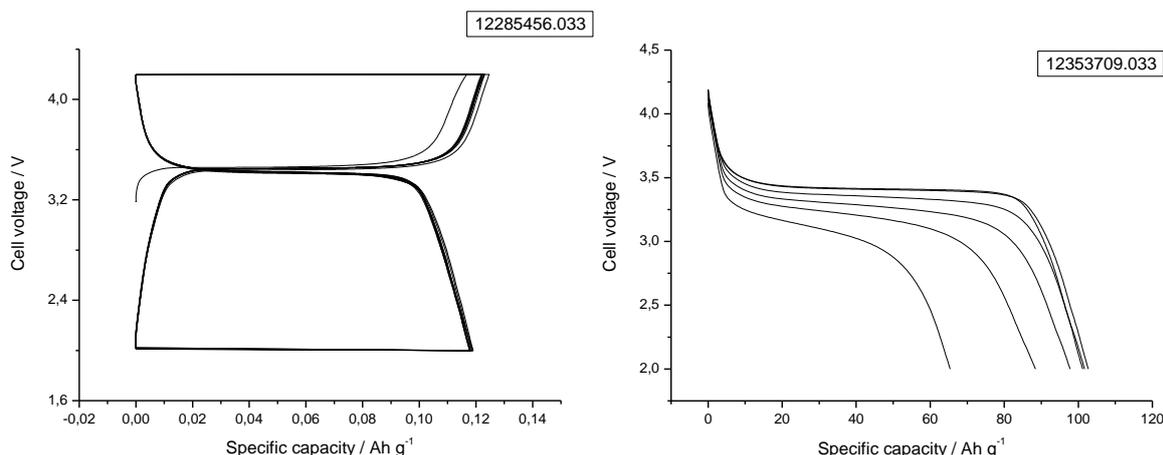


Figura 19: A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente $LiFePO_4$ ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate. A destra: profili di tensione per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il $FePO_4$ è stato scaldato a 400°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a 400°C/15'e 550°C/30'.

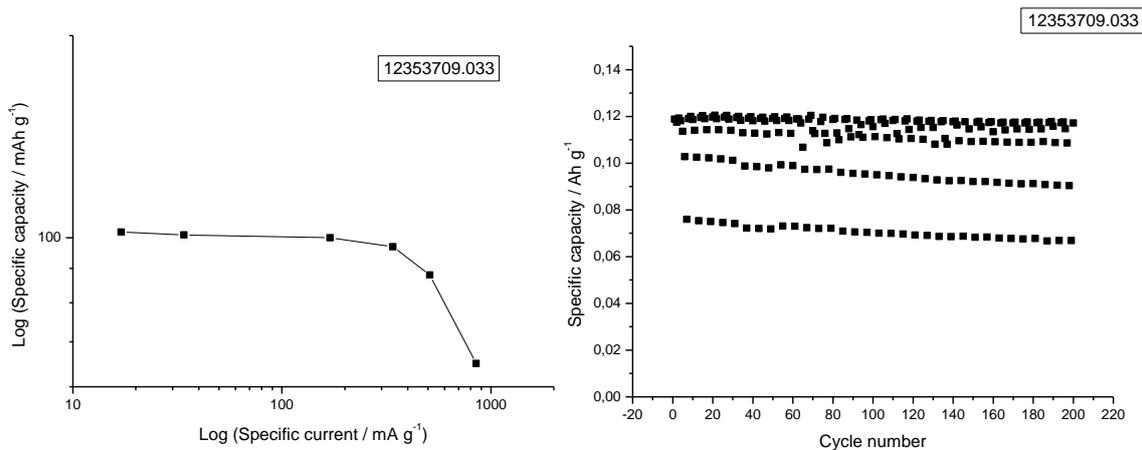


Figura 23. A sinistra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litante. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO_4 è stato scaldato a 300°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/15'$ e $550^\circ\text{C}/30'$.

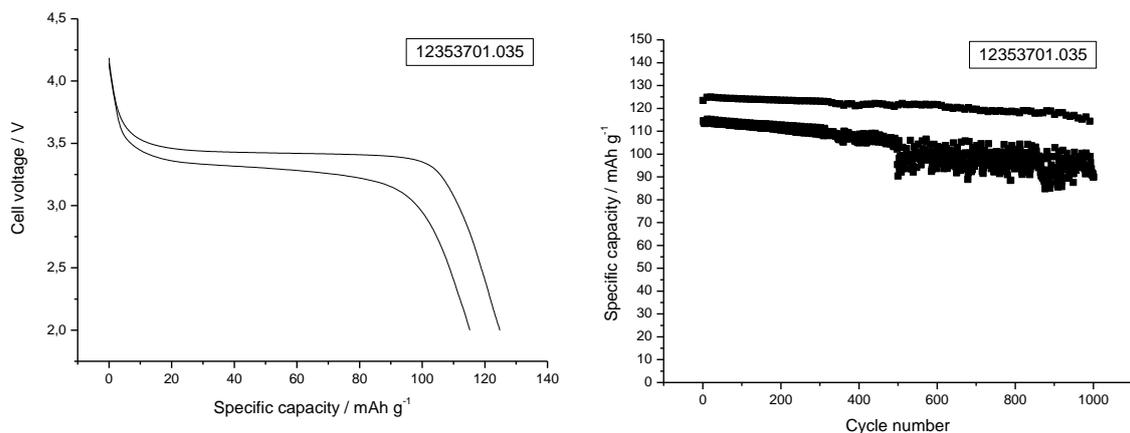


Figura 24. A sinistra: profili di tensione per i primi due cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litante e ciclata a C/10 rate e C/ rate. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a Crate. Ogni 10 cicli un ciclo a è statop effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10). Il FePO_4 è stato scaldato a 400°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/15'$ e $550^\circ\text{C}/30'$.

3.4 FePO_4 da ferro (III) prodotto a 300°C per 0.5 ore e litio ioduro scaldato a $400^\circ\text{C}/15'$ e $550^\circ\text{C}/15'$

0.48 grammi del materiale A ($\text{FePO}_4 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, MW = 181.4, 2.6 mn) sono pestati in mortaio e scaldati a 300°C per 30 minuti sotto atmosfera idrogeno/azoto. Dopo raffreddamento si ottengono 0.43 grammi di prodotto sottoforma di polvere grigio chiaro (HFePO_4 , MW 151.8, 2.8 mn). Il materiale è macinato ed addizionato con 0.375 grammi di litio ioduro (LiI , MW = 134, 2.8 mn, rapporto Li/Fe = 1.0). 0.77 grammi della miscela (pari a 2.68 mn) sono quindi scaldati sotto

atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 15 minuti e a 550°C per 15 minuti. Dopo raffreddamento si ottengono 0.39 grammi di prodotto (LiFePO₄, MW 157.8, 2.47 mn, resa = 92%) di colore grigio.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di batterie al litio. 0.384 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 87 mg di carbone KJB (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 41 mg di Teflon (8% 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 90 micron. Dal foglio si ritagliano un elettrodo circolari da 8 mm di diametro e dal peso di 7.35 mg. La capacità dell' elettrodo è pari a 7.35*0.75*0.170 = 0.937 mAh. L'elettrodo è inserito in una cella al litio (file 12225142.036) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 25, sinistra). Dopo i cicli a C/10 rate la cella è fatta ripartire con cicli a rate variabili C/10, C/5, C/2, C, 3C 5C (12333559.036, figura 25, destra). La figura 26 mostra la capacità in funzione della corrente di scarica (sinistra) e del numero dei cicli (destra). Un'altra cella è fatta partire con un ciclo a C/10 e 10 cicli a C/rate (12333562.037, figura 27).

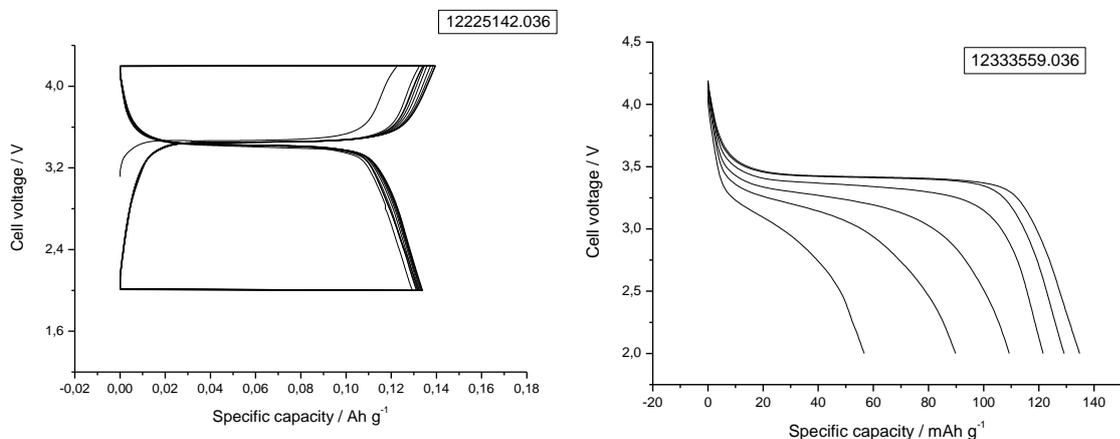


Figura 25: A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente LiFePO₄ ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate. A destra: profili di tensione per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO₄ è stato scaldato a 400°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a 400°C/15' e 550°C/15'.

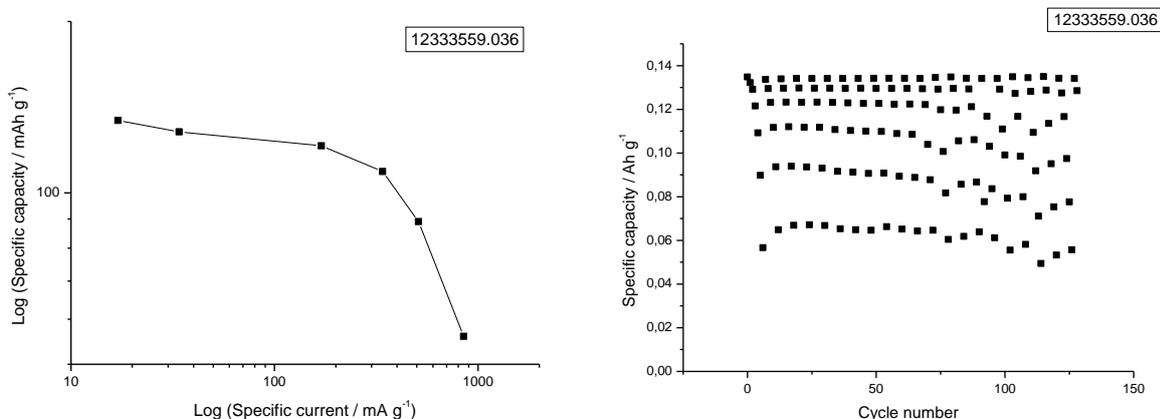


Figura 26. A sinistra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica per la cella contenente LiFePO₄ ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO₄ è stato scaldato a 300°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a 400°C/15' e 550°C/15'.

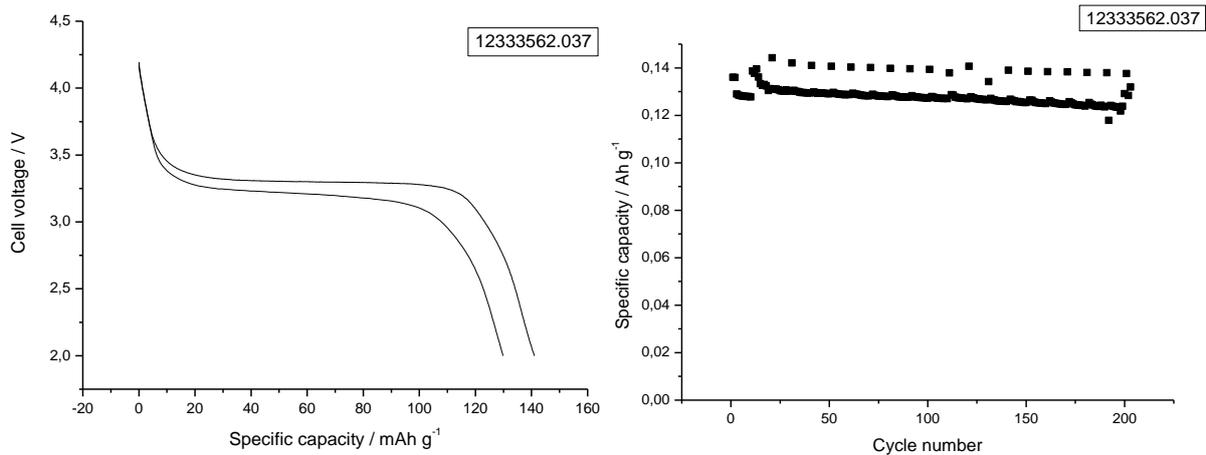


Figura 27. A sinistra: profili di tensione per i primi due cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate e C/ rate. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C-rate. Ogni 10 cicli un ciclo a è statop effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10). Il FePO_4 è stato scaldato a 400°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/15'$ e $550^\circ\text{C}/15'$.

3.5 FePO_4 da ferro (III) prodotto a 280°C per 0.5 ore e litio ioduro scaldato a $400^\circ\text{C}/15'$ e $550^\circ\text{C}/15'$

1.00 grammi del materiale A ($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MW = 168.8, 5.9 mn) sono pestati in mortaio e scaldati a 280°C per 15 minuti sotto atmosfera idrogeno/azoto. Dopo raffreddamento si ottengono 0.87 grammi di prodotto sottoforma di polvere grigio chiaro (HFePO_4 , MW 151.8, 5.7 mn). Il materiale è macinato ed addizionato con 0.76 grammi di litio ioduro (LiI, MW = 134, 5.7 mn, rapporto Li/Fe = 1.0). 1.57 grammi della miscela (pari a 5.5 mn) sono quindi scaldati sotto atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 15 minuti e a 550°C per 15 minuti. Dopo raffreddamento si ottengono 0.82 grammi di prodotto (LiFePO_4 , MW 157.8, 5.2 mn, resa = 95%) di colore grigio.

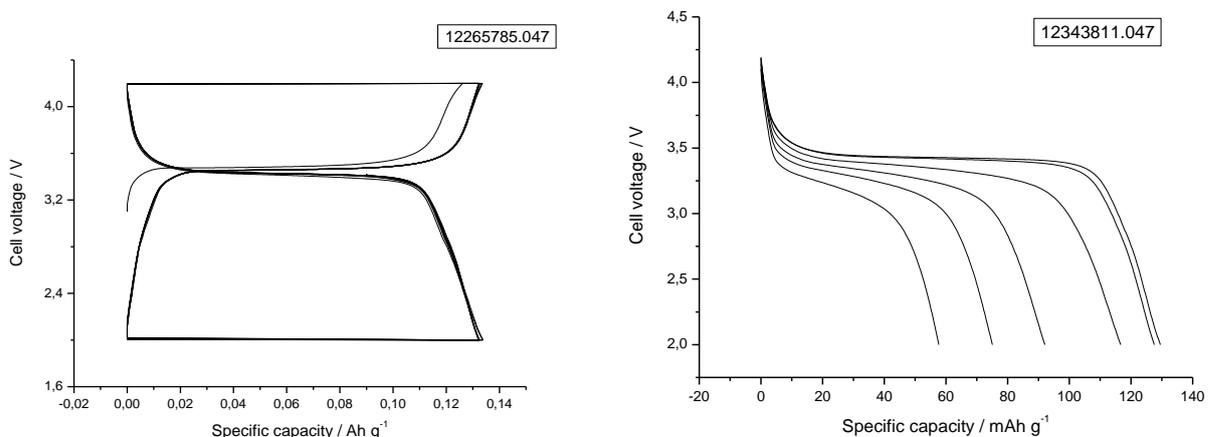


Figura 28: A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente LiFePO_4 ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate. A destra: profili di tensione per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO_4 è stato scaldato a 280°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a $400^\circ\text{C}/15'$ e $550^\circ\text{C}/15'$.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di batterie al litio. 0.427 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 97 mg di carbone KJB (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 45.5 mg di Teflon (8% 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 90 micron. Dal foglio si ritagliano degli elettrodi circolari da 8 mm di diametro e dal peso di 7.8 mg. La capacità degli elettrodi è pari a $7.8 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 0.9945$ mAh. Un elettrodo è inserito in una cella al litio (file 12265785.047) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 28, sinistra). Dopo i cicli a C/10 rate la cella è fatta ripartire con cicli a rate variabili C/10, C/5, C/2, C, 3C 5C (12343811.047, figura 28, destra).

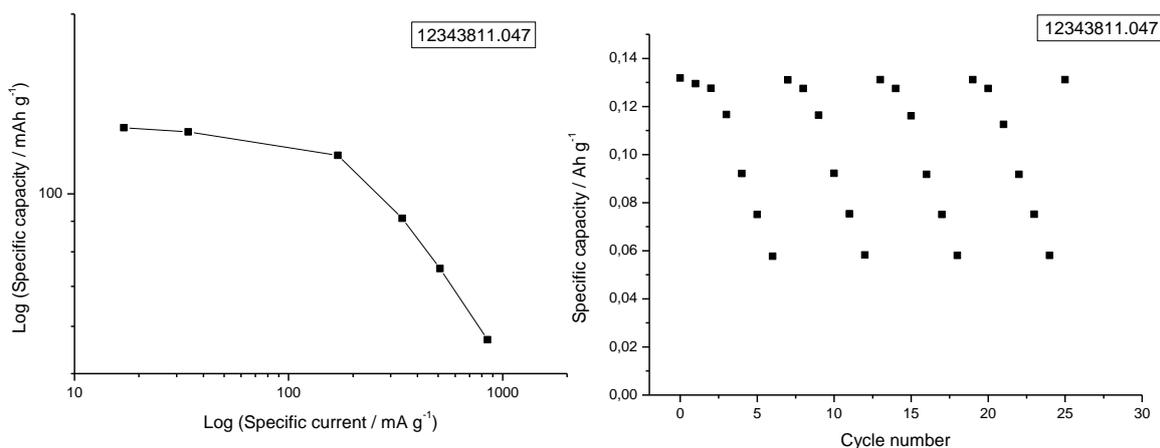


Figura 29. A sinistra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica per la cella contenente LiFePO₄ ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO₄ è stato scaldato a 280°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a 400°C/15' e 550°C/15'.

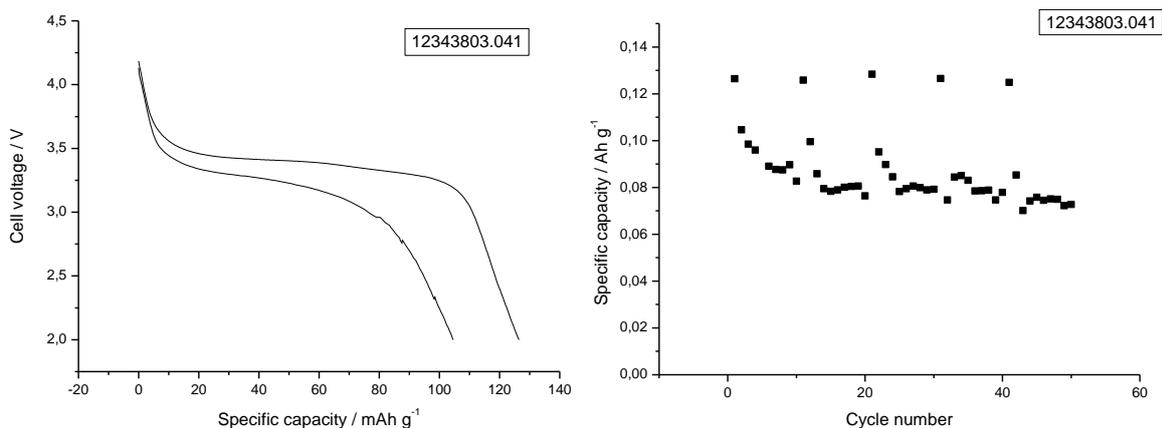


Figura 30. A sinistra: profili di tensione per i primi due cicli per la cella contenente LiFePO₄ ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate e C/ rate. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C rate. Ogni 10 cicli è stato effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10). Il FePO₄ è stato scaldato a 280°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a 400°C/15' e 550°C/15'.

La figura 29 mostra la capacità in funzione della corrente di scarica (sinistra) e del numero dei cicli (destra). Un'altra cella è fatta partire con un ciclo a C/10 e 10 cicli a C/rate (12343803.041, figura 30).

3.6 $FePO_4$ da ferro (III) prodotto a 280°C per 0.75 ore e litio ioduro scaldato a 400°C/15'e 550°C/15'

1.00 grammi del materiale A ($FePO_4 \cdot H_2O$, MW = 168.8, 5.9 mn) sono pestati in mortaio e scaldati a 280°C per 45 minuti sotto atmosfera idrogeno/azoto. Dopo raffreddamento si ottengono 0.86 grammi di prodotto sottoforma di polvere grigio chiaro ($HFePO_4$, MW 151.8, 5.66 mn). Il materiale è macinato ed addizionato con 0.76 grammi di litio ioduro (LiI, MW = 134, 5.7 mn, rapporto Li/Fe = 1.01). 1.56 grammi della miscela (pari a 5.46 mn) sono quindi scaldati sotto atmosfera idrogeno/azoto a 400°C per 15 minuti e a 550°C per 15 minuti. Dopo raffreddamento si ottengono 0.73 grammi di prodotto ($LiFePO_4$, MW 157.8, 5.2 mn, resa = 95%) di colore grigio.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 0.461 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 104 mg di carbone KJB (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 49 mg di Teflon (8% 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 90 micron. Dal foglio si ritagliano degli elettrodi circolari da 8 mm in diametro e dal peso di 7.95 mg. La capacità degli elettrodi è pari a $7.95 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 1.013$ mAh. Uno degli elettrodi è inserito in una cella al litio (file 12276118.044) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 31, sinistra).

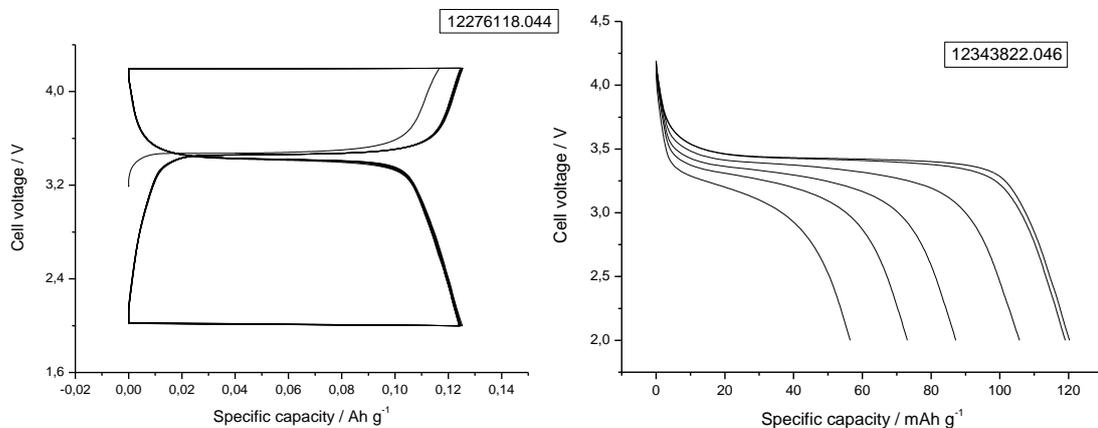


Figura 31: A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente $LiFePO_4$ ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate. A destra: profili di tensione per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il $FePO_4$ è stato scaldato a 280°C per 45 minuti mentre la litiazione è stata condotta a 400°C/15'e 550°C/15'.

Dopo i cicli a C/10 rate la cella è fatta ripartire con cicli a rate variabili C/10, C/5, C/2, C, 3C 5C (12343822.046, figura 31, destra). La figura 32 mostra la capacità in funzione della corrente di scarica (sinistra) e del numero dei cicli (destra). Un'altra cella è fatta partire con un ciclo a C/10 e 10 cicli a C/rate (12343829.044, figura 33).

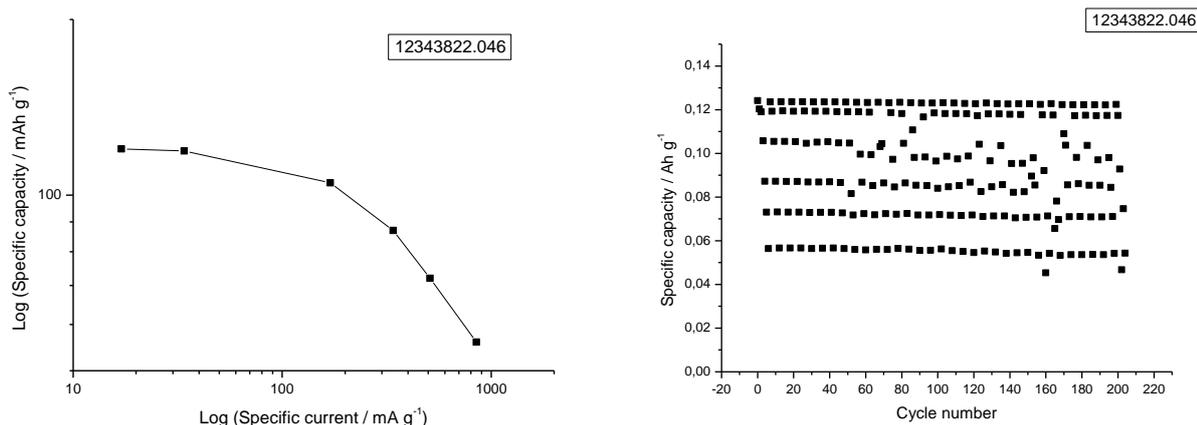


Figura 32. A sinistra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica per la cella contenente LiFePO₄ ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/2, C, 3C e 5C. Il FePO₄ è stato scaldato a 280°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a 400°C/15' e 550°C/15'.

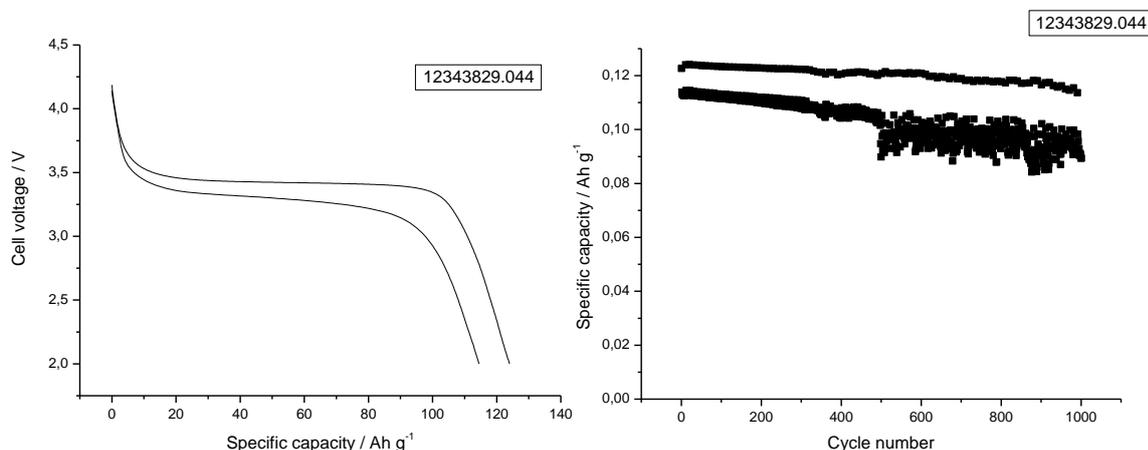


Figura 33. A sinistra: profili di tensione per i primi due cicli per la cella contenente LiFePO₄ ottenuto utilizzando il litio ioduro come agente litiante e ciclata a C/10 rate e C/ rate. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C rate. Ogni 10 cicli è stato effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10). Il FePO₄ è stato scaldato a 280°C per 30 minuti mentre la litiazione è stata condotta a 400°C/15' e 550°C/15'.

4 Caratterizzazione elettrochimica del titanio ossido Degussa

Il materiale Degussa (Evonik) P25, Aeroxide TiO₂ P 25, è un fotocatalizzatore a base di biossido di titanio che viene ampiamente utilizzato a causa della suoi livelli relativamente alti di attività in molti sistemi di reazione fotocatalitica. A partire dal 1990 [25] sono stati riportati in più di mille articoli scientifici su questo materiale. Le caratteristiche del materiale (riportate dalla casa produttrice) sono una purezza superiore al 99.5%, una taglia del particolato media di 20 nm ed una superficie specifica di circa 50 m² per grammo [26]. Il materiale è stato caratterizzato mediante analisi cristallografica ai raggi X. Quindi si è provveduto a preparare degli elettrodi per la caratterizzazione elettrochimica. Gli elettrodi sono stati preparati nel modo seguente: 300 mg di titanio ossido Degussa P25 (70% in peso) sono stati pesati e mescolati con 92 mg di carbone KJB (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 38 mg di Teflon (8% 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 80 micron. La capacità degli elettrodi è pari a circa $7.7 \cdot 0.70 \cdot 0.160 = 0.86$ mAh. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari da 8 mm dal peso di circa 7.6 mg uno dei quali è inserito in una cella al litio (file 4135-84-6991.031 [7.6 mg]) e ciclato galvanostaticamente a C/10.

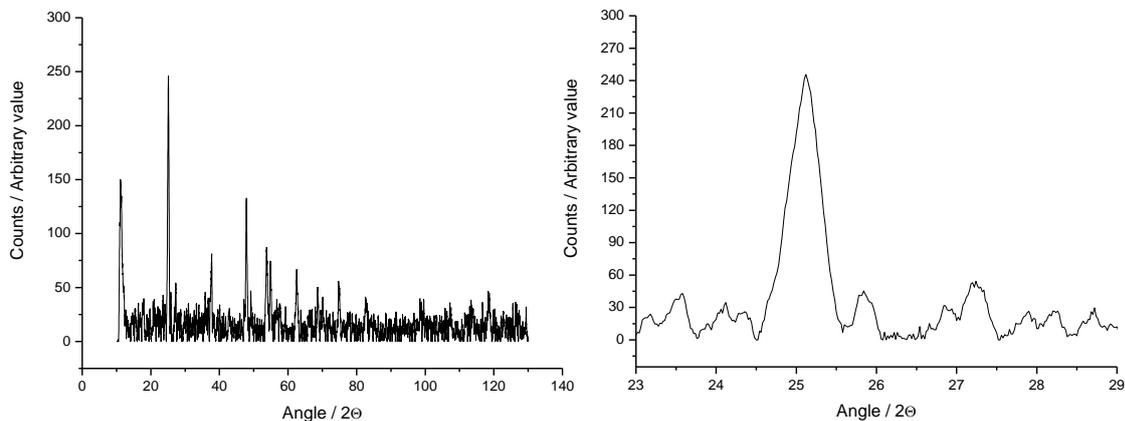


Figura 34. A sinistra: diffattogramma ai raggi X del campione di TiO₂ P 25 della Degussa. A destra: allargamento del diffattogramma di sinistra nel range 23-29 gradi.

Le celle sono fatte ripartire con cicli a vario rate (file 4135-94-7525-0.44) e C/rate (4135-94-7470.031). La figura 34 mostra il diffattogramma del materiale. Il materiale è stato identificato come TiO₂ con struttura anatase (card N° 21-1272). Nella struttura ai raggi X è possibile evidenziare, oltre ai picchi tipici della fase anatase, anche un picco a 27.4 tipico della fase rutilo. Alcuni lavori hanno anche dimostrato che il Degussa P 25 contiene anche una fase amorfa (e quindi non individuabile ai raggi X) di TiO₂. La composizione tipica cristallina del P25 è stata valutata essere 78% anatasio e 14% rutilo. Assumendo la parte restante 8% corrisponde alla fase amorfa, il rapporto anatasio-rutilo-amorfo è stato determinato pari a 78:14:8 [27].

La Figura 35 mostra i risultati della caratterizzazione elettrochimica eseguita su un elettrodo a base di P25 ciclato tra 1,4 e 2,5 V a C/10 rate. Sulla sinistra è possibile osservare i profili di tensione in funzione della capacità, mentre sulla destra sono riportati la capacità specifica (riferito al peso del materiale attivo) e il coefficiente di carica (definito come il rapporto tra la quantità di elettricità che deve essere immessa nella batteria per compensare la capacità precedentemente scaricata) in funzione del numero dei cicli. Il profilo di tensione registrato durante la prima scarica è diverso dai seguenti cicli. La tensione iniziale dell'elettrodo appena preparato era di 3,2 V. Dopo aver iniziato la scarica, la tensione dell'elettrodo diminuisce per raggiungere un plateau a 1.75 V vs. Li. Al termine del primo ciclo di scarica l'elettrodo è stato in grado di intercalare 190 mAh per grammo di materiale attivo. Durante la carica la tensione raggiunge rapidamente un plateau localizzato a 1,89 V vs Li. Al termine della carica l'elettrodo riesce a de-intercalare circa 150 mAh per grammo di materiale attivo prima di raggiungere la tensione di fine carica. Il materiale presenta un irreversibile al primo ciclo capacità di circa il 21% della capacità iniziale scaricata. Il coefficiente di carica al primo ciclo è pari a 1.22. A partire dal secondo ciclo, il coefficiente di carica diminuisce sensibilmente raggiungendo un valore di poco superiore all'unità.

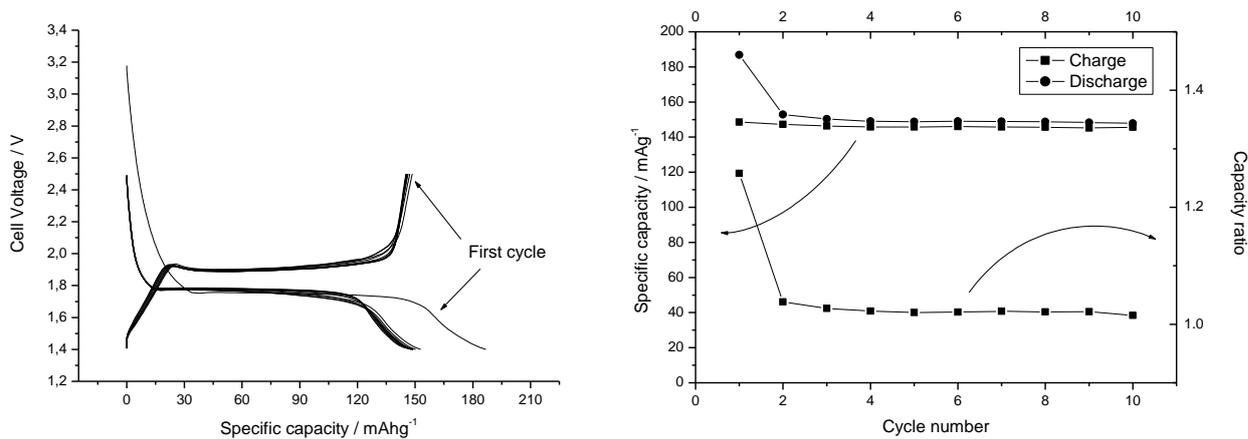


Figura 35. A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente il TiO₂ Degussa P 25 e ciclata a C/10 rate. A destra: Capacità specifica in carica e scarica e coefficiente di carica.

Per valutare la ciclabilità del P25 a differenti rate di scarica, l'elettrodo è stato caricato con differenti correnti, corrispondenti a rate di carica di C/10, C/5, C/2, 1C, 2C e 3C. I profili di tensione in funzione della capacità specifica alle varie velocità di scarica/ricarica sono mostrati nella figura 36 a sinistra. Alla corrente massima di carica (3C) l'elettrodo è stato in grado di fornire 40 mAh g⁻¹ (circa il 27% della capacità liberata a C/10) con una tensione media di carica di 2,18 V. I risultati di tale sperimentazione sono riportati in figura 36 a destra, dove la capacità specifica è mostrata in funzione della corrente di scarica in un grafico doppio logaritmico. La capacità di ritenzione in funzione del ciclo di vita è illustrata in figura 37 dove la capacità specifica è riportata in funzione del numero di cicli. La cella è stata scaricata a velocità pari a C rate. Ogni 100 cicli è stato effettuato un ciclo di test condotto a corrente ridotta (C/10) per valutare la capacità specifica a basso rate di scarica. La figura 37 a sinistra mostra i profili di potenziale in carica e scarica registrati durante il ciclo di test a corrente ridotta ed il ciclo veloce. Il materiale ha mostrato una buona capacità di ritenzione della capacità in funzione del numero dei cicli sia durante la prova con i cicli veloci che quelli lenti. La figura 37 a destra mostra la variazione di capacità con il numero dei cicli. La capacità di ritenzione dopo 900 cicli è stata dello 89% durante il ciclo di prova e il 66% durante i cicli veloci.

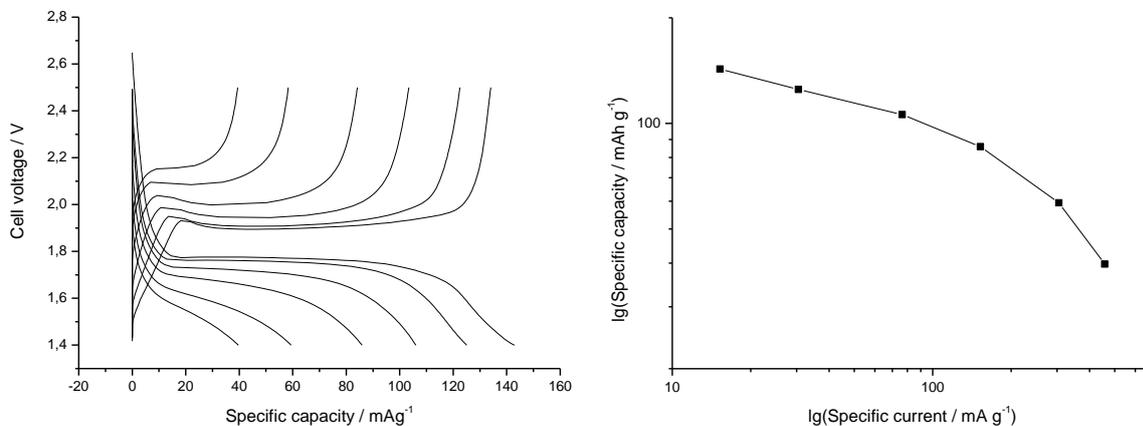


Figura 36. A sinistra: profili di tensione per la cella contenente il TiO₂ Degussa P 25 ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/3, C, 2C e 3C. A destra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica.

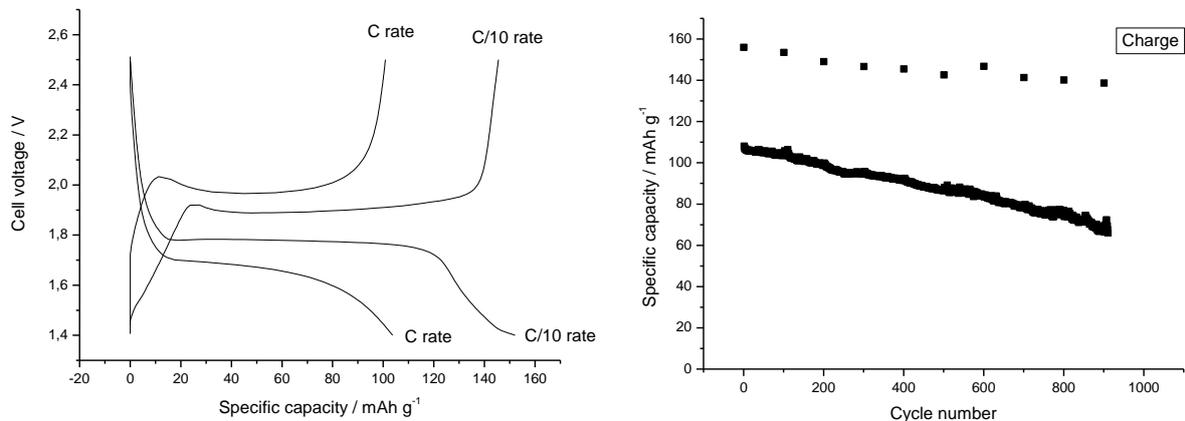


Figura 37. A sinistra: profili di tensione per i primi due cicli per la cella il TiO₂ Degussa P 25 e ciclata a C/10 rate e C/ rate. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C rate. Ogni 100 cicli è stato effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10).

5 Preparazione e caratterizzazione di nano tubi di titanio ossido

Per la crescita dei nanotubi di titanio ossido (NTO) sono stati utilizzati come substrato dei sottili fogli commerciali di titanio puro di grado 3 (Titania, Italia). I fogli di titanio avevano dimensioni di 55 millimetri × 15 millimetri con uno spessore di 0,5 mm, e sono stati rivestiti superficialmente di un materiale non conduttore al fine di mostrare un'area attiva di 1 cm². I fogli di titanio sono stati decappati in superficie tramite immersione per 3 minuti in una soluzione preparata solubilizzando 10 di una miscela di acido fluoridrico (Carlo Erba) ed acido nitrico (Carlo Erba) con rapporto volumetrico di HF/HNO₃ pari 1:3 in acqua deionizzata e portando il volume finale a 100 ml. Prima che la crescita dei NTO, i fogli di titanio sono stati anodizzati in una cella a tre elettrodi contenente una soluzione di KOH 1M (Carlo Erba). Il contro-elettrodo era un foglio di platino, mentre il riferimento era un elettrodo a calomelano standard. Una corrente (1 mA/cm²) generata da un potenziostato/galvanostato (Solartron 1286) è stata fatta scorrere nella cella per 3 min, per generare sui fogli di titanio uno strato di ossido compatto. La crescita delle NTO è stata effettuata potentiostaticamente utilizzando la stessa cella e rimpiazzando l'elettrolita con una soluzione di glicole etilenico (EG) contenente 1% in peso H₂O e lo 0,20% in peso di NH₄F. L'anodizzazione è stata effettuata facendo scorrere la corrente per 3 ore con una differenza di potenziale di 60 V. Dopo l'anodizzazione, i campioni sono stati lavati in glicole etilenico e lasciati tutta la notte in un locale asciutto. I NTO così ottenuti risultavano privi di qualsiasi struttura cristallina. Al fine di cristallizzare i NTO amorfi ottenuti i campioni sono stati posti in un forno tubolare (Lenton) e riscaldati in aria per 1 ora a 400 °C. I NTO sono stati quindi rimossi graffiando la superficie dei fogli e la polvere ottenuta è stata omogeneizzata macinandola in un mortaio di agata. La morfologia e la composizione del materiale sono state valutate con un microscopio elettronico a scansione (SEM) Jeol JSM-5510LV con spettroscopia di perdita di energia di elettroni (EELS) effettuata tramite il sistema IXRF EDS-2000. I campioni sono stati montati direttamente su un supporto conduttivo di carbonio a doppia faccia, precedentemente montato su una lastra conduttiva. Le condizioni erano: tensione di accelerazione tra 25 kV, formato di punto 31 e la distanza di lavoro da 21 mm. La struttura del materiale è stata caratterizzata mediante analisi di diffrazione di raggi X da polveri (Rigaku Miniflex) utilizzando la radiazione Cu-K α . Per la

preparazione degli elettrodi, i NTO e il carbone sono stati miscelati in un mortaio per 5 min. Il legante (Teflon, DuPont) è stata aggiunta e la miscela è stata mescolata per ottenere un materiale plastico. Le quantità di legante e carbonio sono stati mantenuti costanti (8% in peso e il 17% in peso, rispettivamente). Nastri di elettrodi compositi sono stati ottenuti tramite calandratura a rullo delle miscele così ottenute. Gli elettrodi sono stati punzonati in forma di dischi, tipicamente con un diametro di 8-10 mm. Gli elettrodi sono stati montati su raccordi per tubi di tipo T in polipropilene usati come celle elettrochimiche equipaggiate con tre collettori di corrente cilindrici in acciaio inox (SS316). Per valutare le proprietà degli elettrodi, del litio metallico è stato utilizzato sia come anodo che come elettrodo di riferimento mentre come separatore è stato utilizzato un setto in fibra di vetro.

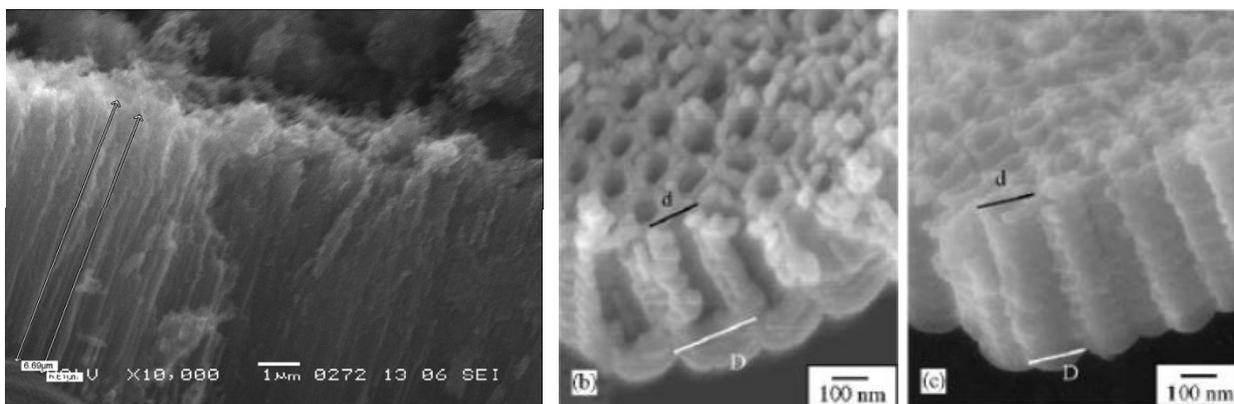


Figura 38. Immagine al microscopio elettronico a scansione dei nanotubi di TiO_2 .

La Figura 38 mostra la micrografia SEM dei NTO. Dalle immagini SEM è possibile valutare i parametri geometrici NTO quali la lunghezza media ed i diametri esterni ed interni medi, che sono intorno a $7 \mu\text{m}$ (figura 38a), 200nm (figura 38b) e 100 nm (figura 38c), rispettivamente. La superficie del nanotubo è liscia, ma non lucida (figura 1a). La Figura 39 mostra i risultati dell'analisi XRD. Mentre i NTO formati dopo il processo di anodizzazione sono amorfi (dato non mostrato), il campione riscaldato a 400°C per 1 h è cristallizzato nella fase anatase. La presenza di TiO_2 fase rutilo è esclusa dal fatto che il picco caratteristico situato a 27.4° , appartenente alla fase rutilo, è assente.

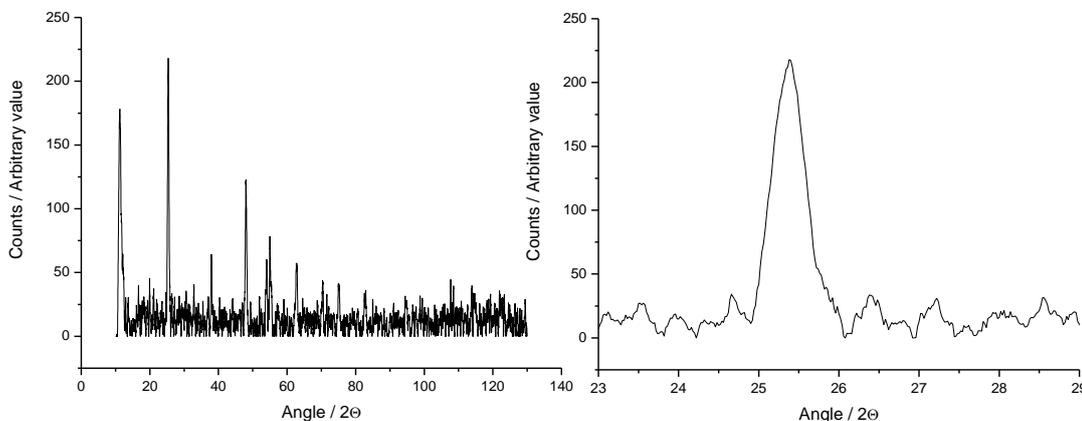


Figura 39. A sinistra: diffrattogramma ai raggi X del campione di nanotubi di TiO_2 . A destra: allargamento del diffrattogramma di sinistra nel range 23-29 gradi.

La preparazione degli elettrodi è stata condotta pesando 43 mg di NTO (75% in peso) i quali sono stati mescolati con 9.7 mg di carbone KJB (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione sono stati aggiunti 4.6 mg di Teflon (8% 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 60 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari da 8 mm dal peso di 5.1 e 5.4 mg. La capacità degli elettrodi è pari a circa $5 \cdot 0.75 \cdot 0.160 = 0.6$ mAh. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio (file 4132-05-0451.036 [5.1 mg] e 4132-05-0451.043 [5.4 mg]) e ciclati galvanostaticamente a C/10. Le celle sono fatte ripartire con cicli a vario rate e C/rate (file 4134-14-2642.036 e 4134-14-2593.043)

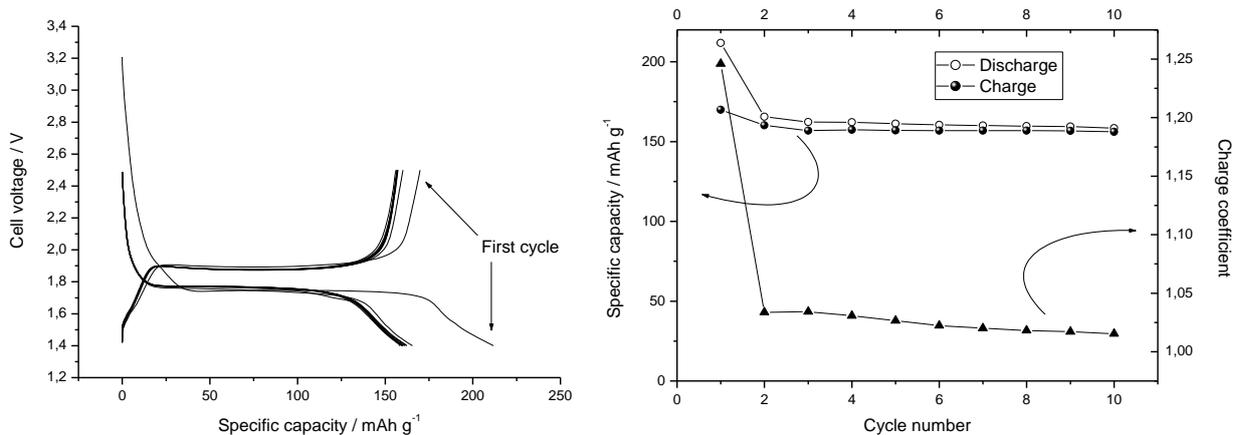


Figura 40. A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente i nanotubi di TiO₂ e ciclata a C/10 rate. A destra: Capacità specifica in carica e scarica e coefficiente di carica.

La figura 40 mostra i risultati della caratterizzazione elettrochimica eseguita su un elettrodo di NTO ciclato tra 1,4 e 2,5 V a C/10 rate. Sulla sinistra è possibile osservare i profili di tensione in funzione della capacità, mentre sulla destra sono riportati la capacità specifica (riferito al peso del materiale attivo) e il coefficiente di carica in funzione del numero dei cicli. Il profilo di tensione registrato durante la prima scarica/carica è molto diverso dai seguenti cicli. La tensione iniziale dell'elettrodo appena preparato era di 3,2 V. Dopo aver iniziato la scarica, la tensione dell'elettrodo diminuisce per raggiungere un plateau a 1.75 V vs. Li. Al termine del primo ciclo di scarica dell'elettrodo è stato in grado di intercalare 212 mAh per grammo di materiale attivo. Durante la carica la tensione raggiunge rapidamente un plateau localizzato a 1,89 V vs Li. Al termine della carica l'elettrodo riesce a de-intercalare circa 170 mAh per grammo di materiale attivo prima di raggiungere la tensione di fine carica. Il materiale presenta un irreversibile al primo ciclo capacità di circa il 20% della capacità iniziale scaricata. Il coefficiente di carica al primo ciclo è pari a 1.246. A partire dal secondo ciclo, il coefficiente di carica diminuisce sensibilmente raggiungendo un valore molto vicino, ma sempre superiore, all'unità. Il valore minimo raggiunto al 10 ° ciclo è di 1.015.

Per valutare la ciclabilità dei TNO a differenti rate di scarica, l'elettrodo è stato caricato con differenti correnti, corrispondenti a rate di carica di C/10, C/5, C/2, 1C, 2C e 3C. I profili di tensione in funzione della capacità specifica alle varie velocità di scarica/ricarica sono mostrati nella figura 41 a sinistra. Alla corrente massima di carica (3C) l'elettrodo è stato in grado di fornire 23 mAh g⁻¹ (circa il 15% della capacità liberata a C/10) con una tensione media di carica di 2,16 V. I risultati di

tale sperimentazione sono riportati in figura 41 a destra dove la capacità specifica è mostrata in funzione della corrente di scarica in un grafico doppio logaritmico.

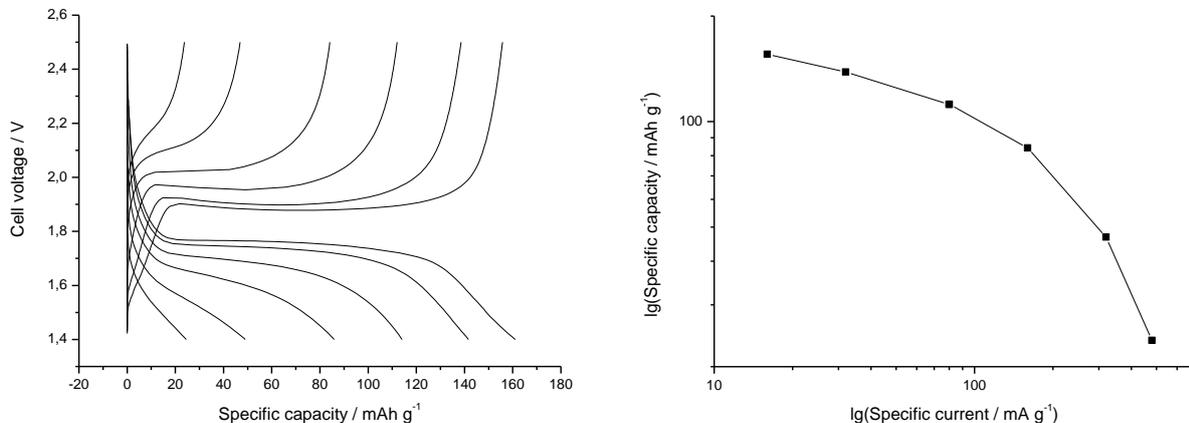


Figura 41. A sinistra: profili di tensione per la cella contenente i nanotubi di TiO₂ e ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/3, C, 2C e 3C. A destra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica.

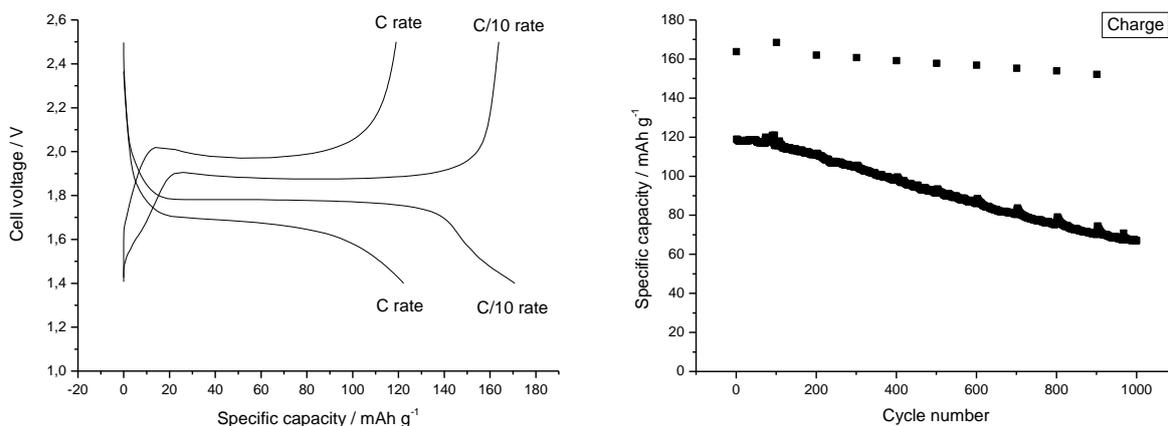


Figura 42. A sinistra: profili di tensione per i primi due cicli per la cella i nanotubi di TiO₂ e ciclata a C/10 rate e C/ rate. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C rate. Ogni 100 cicli è stato effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10).

Per avere una capacità di ritenzione del 50% rispetto alla capacità C/10, la corrente specifica deve essere limitata a 200 mAh g⁻¹. La capacità di ritenzione in funzione del ciclo di vita è illustrata in figura 42 dove la capacità specifica è riportata in funzione del numero di cicli. La cella è stata scaricata a velocità pari a C rate. Ogni 100 cicli è stato effettuato un ciclo di test condotto a corrente ridotta (C/10) per valutare la capacità specifica a basso rate di scarica. La figura 42 a sinistra mostra i profili di potenziale in carica e scarica registrati durante il ciclo di test a corrente ridotta ed il ciclo veloce. La figura 42 a destra mostra la variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli. Il materiale ha mostrato una buona capacità di ritenzione della

capacità sia durante il ciclo di prova sia durante i cicli veloci. La capacità di ritenzione dopo 1000 cicli è stata dello 99% durante il ciclo di prova e del 77% durante i cicli veloci.

6 Preparazione e caratterizzazione di titanio ossido da lattato

Il TYZOR[®]-LA è un titanato organico solubile in acqua e stabile a pH intorno a 7~8. Il TYZOR[®]-LA è un prodotto commerciale prodotto dalla DuPont. Chimicamente si tratta di un chelato di titanio e ammonio. Il TYZOR[®]-LA è utilizzato come catalizzatore nelle applicazioni quale la esterificazione, la transesterificazione, e la condensazione. Il TYZOR[®]-LA promuove inoltre la formazione di legami atomici incrociati nelle reazioni di polimerizzazione, la promozione di reazione di adesione e la formazione di diossido di titanio polimerico su vari substrati per aumentare ad esempio l'adesione, la durezza di superficie, la riflessione della luce e di calore, la resistenza alla corrosione e alla graffiatura. Le principali caratteristiche del prodotto commerciale sono riportate in tabella 1.

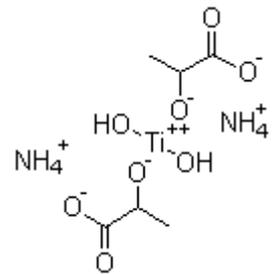


Tabella1. Caratteristiche del TYZOR[®]-LA.

Tyzor [®]	% Solvent(s)	% TiO ₂ Content	Pour Point, °C	Density, g/cm ²	Viscosity, MPa·s	Flash Point, °C
LA	50% Water	13.6	-10	1.21	N/A	None

6.1 Preparazione e caratterizzazione di titanio ossido lattato contenente carbone (TOL-C)

Uno dei maggiori problemi incontrati con l'uso del titanio ossido è legato alla bassa conducibilità del materiale che risulta essere un forte isolante. Il TYZOR[®]-LA si presenta particolarmente adatto per essere mescolato con carbone al fine di aumentare la conducibilità elettrica. Il materiale TOL-C è stato preparato aggiungendo il carbone (Super P) alla soluzione di TYZOR[®]-LA e sonicando per diverse ore per determinare la dispersione del carbone all'interno della soluzione. Sono stati preparati 0.534 mg di titanio ossido da lattato contenente 0.47 g di titanio ossido (88% in peso) e 0.064 grammi di carbone (12% in peso). La soluzione contenente carbone è stata trattata come descritto in precedenza al fine di ottenere il materiale attivo. In particolare la soluzione di TYZOR[®]-LA/Super P è stata evaporata sotto vuoto ed il residuo è stato calcinato sotto azoto a 400°C per 1 ora. Con il materiale così ottenuto sono stati preparati degli elettrodi. Si pesano 523 grammi della miscela e si mescolano con 45 mg di Teflon. Le percentuali di materiale sono TiO₂ = 81%, C = 11% e T = 8%. 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 100 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari da 8 mm dal peso di 15 e 15.3 mg. La capacità degli elettrodi è pari a circa 15*0.81*0.160 = 1.94 mAh. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio (file 4136-94-6892.017 [15.0 mg] e 4136-94-6892.020[15.3 mg]) e ciclati galvanostaticamente a C/10.

La figura 43 mostra i risultati della caratterizzazione elettrochimica eseguita su un elettrodo a base TOL-C ciclato tra 1,4 e 2,5 V a C/10 rate. Sulla sinistra è possibile osservare i profili di tensione in funzione della capacità, mentre sulla destra sono riportati la capacità specifica (riferito al peso del materiale attivo) e il coefficiente di carica in funzione del numero dei cicli. In questo caso il profilo di tensione registrato durante i primi tre cicli di scarica/carica differisce dai seguenti

cicli. La tensione iniziale dell'elettrodo appena preparato era di 2.25 V. Dopo aver iniziato la scarica, la tensione dell'elettrodo diminuisce per raggiungere un plateau a 1.75 V vs. Li. Al termine del primo ciclo di scarica dell'elettrodo è stato in grado di intercalare 225 mAh per grammo di materiale attivo. Durante la carica la tensione raggiunge rapidamente un plateau localizzato ad oltre 2.00 V vs Li. Al termine della carica l'elettrodo riesce a de-intercalare circa 183 mAh per grammo di materiale attivo prima di raggiungere la tensione di fine carica. Il materiale presenta un irreversibile al primo ciclo capacità di circa il 18% della capacità iniziale scaricata. Il coefficiente di carica al primo ciclo è pari a 1.283.

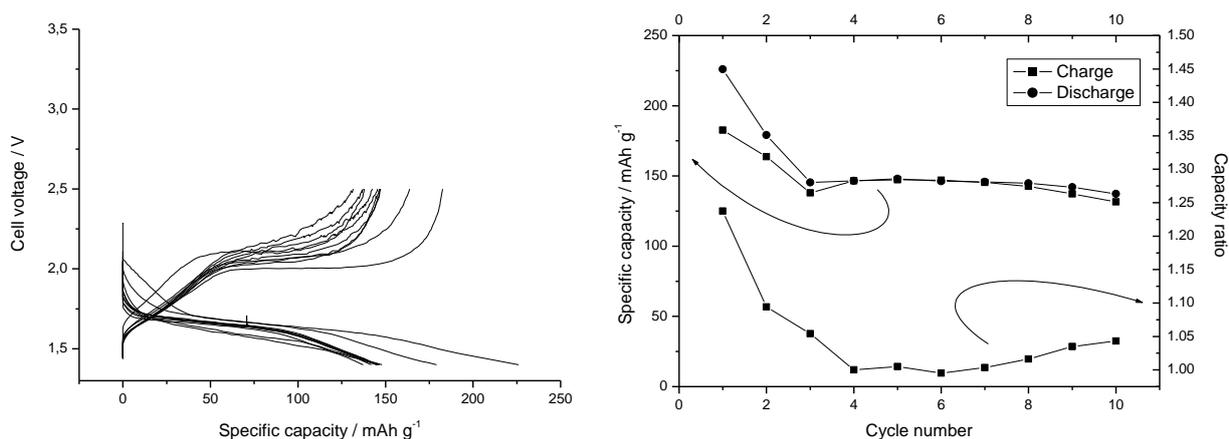


Figura 43. A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente il TiO₂ TYZOR[®]-LA aggiunto di carbone Super P e ciclata a C/10 rate. A destra: Capacità specifica in carica e scarica e coefficiente di carica.

Al termine del secondo ciclo di scarica la capacità specifica dell'elettrodo è pari a 180 mAh per grammo di materiale attivo. Al termine del secondo ciclo di carica l'elettrodo riesce a de-intercalare circa 165 mAh per grammo. Il coefficiente di carica al secondo ciclo scende a 1.09. Al termine del terzo ciclo di scarica la capacità specifica dell'elettrodo è pari a 147 mAh per grammo di materiale attivo. Al termine del terzo ciclo di carica l'elettrodo riesce a de-intercalare circa 138 mAh per grammo. Il coefficiente di carica al terzo ciclo scende a 1.05. A partire dal quarto ciclo, il coefficiente di carica raggiunge un valore di poco superiore, all'unità (1.003) per poi aumentare nuovamente nei cicli successivi. Il valore raggiunto al 10° ciclo è di 1.044.

6.2 Preparazione e caratterizzazione di titanio ossido lattato contenente carbone modificato (TOL-CM)

Oltre ad utilizzare il carbone tal quale è stata apportata una variazione modificando il carbone tramite una ossidazione superficiale in modo da trasformare i residui ossidrilici, normalmente presenti sulla superficie del carbone, in residui carbossilici. Si è ipotizzato che grazie alla presenza di tali residui il carbone possa legarsi chimicamente al titanio ossido ed in tal modo assicurare una maggiore conducibilità elettrica al materiale (materiale identificato come TOL-CM). Per la preparazione del carbone ossidato si è seguita la seguente procedura. Il carbone (Super P) è stato trattato con una soluzione 1.0 M di acido nitrico a caldo. Quindi si è filtrato l'eccesso di acido e il carbone è stato lavato ripetutamente con acqua fino a neutralità delle acque di lavaggio. Il materiale TOL-CM è stato preparato aggiungendo il carbone modificato alla soluzione di TYZOR[®] -

LA e sonicando per alcuni minuti per determinare la dispersione del carbone all'interno della soluzione. Sono stati preparati 0.550 mg di titanio ossido da lattato contenente 81.5 % in peso di titanio ossido e 18.5% in peso di carbone modificato. Si pesano 467 grammi della miscela e si mescolano con 40 mg di Teflon.

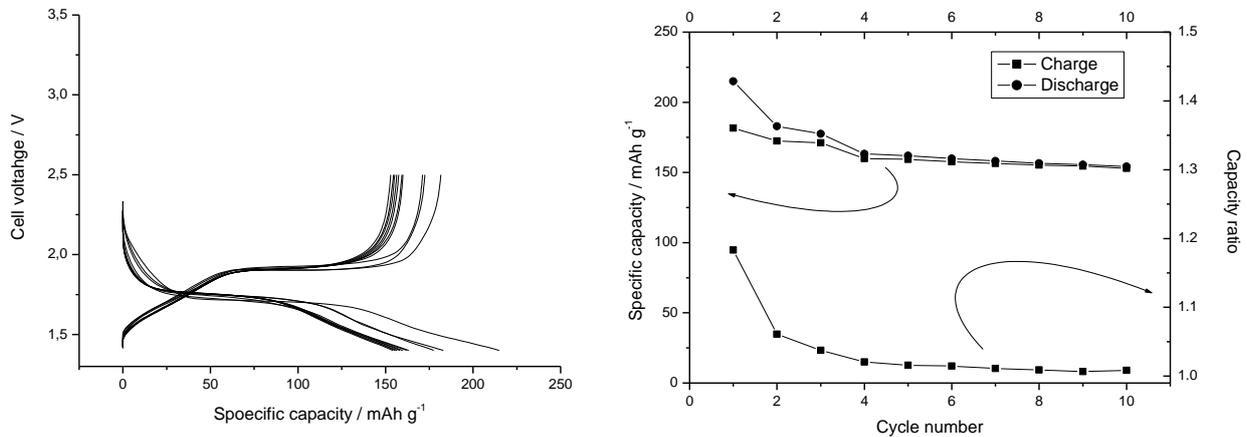


Figura 44. A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella contenente il TiO₂ TYZOR[®]-LA con l'aggiunta di carbone Super P modificato in superficie e ciclata a C/10 rate. A destra: Capacità specifica in carica e scarica e coefficiente di carica.

Le percentuali di materiale sono TiO₂ = 75%, C = 17% e T = 8%. 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 100 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari da 10 mm dal peso di 15 e 14.1 mg. La capacità degli elettrodi è pari a circa 15*0.81*0.160 = 1.8 mAh e 14.1*0.81*0.160 = 1.7 mAh. Gli elettrodi sono inseriti in celle al litio (file 4138-24-7359.040 [15.0 mg] e 4138-24-7405.041 [14.1 mg]) e ciclati galvanostaticamente a C/10. Le celle sono fatte ripartire con cicli a vario rate (file 4139-65-9137.041).

La figura 44 mostra i risultati della caratterizzazione elettrochimica eseguita su un elettrodo a base TOL-CM ciclato tra 1,4 e 2,5 V a C/10 rate. Sulla sinistra è possibile osservare i profili di tensione in funzione della capacità, mentre sulla destra sono riportati la capacità specifica (riferito al peso del materiale attivo) e il coefficiente di carica in funzione del numero dei cicli. In questo caso il profilo di tensione registrato durante i primi tre cicli di scarica/carica differisce dai seguenti cicli. La tensione iniziale dell'elettrodo appena preparato era di 2.25 V. Dopo aver iniziato la scarica, la tensione dell'elettrodo diminuisce per raggiungere un plateau a 1.75 V vs. Li. Al termine del primo ciclo di scarica dell'elettrodo è stato in grado di intercalare 216 mAh per grammo di materiale attivo. Durante la carica la tensione raggiunge rapidamente un plateau localizzato ad circa 1.95 V vs Li. Al termine della carica l'elettrodo riesce a de-intercalare circa 181 mAh per grammo di materiale attivo prima di raggiungere la tensione di fine carica. Il materiale presenta un irreversibile al primo ciclo capacità di circa il 16% della capacità iniziale scaricata. Il coefficiente di carica al primo ciclo è pari a 1.183. Al termine del secondo ciclo di scarica la capacità specifica dell'elettrodo è pari a 183 mAh per grammo di materiale attivo. Al termine del secondo ciclo di carica l'elettrodo riesce a de-intercalare circa 173 mAh per grammo. Il coefficiente di carica al secondo ciclo scende a 1.06. Al termine del terzo ciclo di scarica la capacità specifica dell'elettrodo è pari a 178 mAh per grammo di materiale attivo. Al termine del terzo ciclo di carica l'elettrodo riesce a de-intercalare circa 170 mAh per grammo. Il coefficiente di carica al terzo ciclo scende a

1.04. A partire dal quarto ciclo, il coefficiente di carica raggiunge un valore di poco superiore, all'unità (1.02). Il valore minimo raggiunto al 10° ciclo è di 1.007.

Per valutare la ciclabilità dei TNO a differenti rate di scarica, l'elettrodo è stato caricato con differenti correnti, corrispondenti a rate di carica di C/10, C/5, C/2, 1C, 2C e 3C. I profili di tensione in funzione della capacità specifica alle varie velocità di scarica/ricarica sono mostrati nella figura 49. L'elettrodo ha ciclato quantità apprezzabili di capacità solo per rate di scarica inferiori a 1C. A tale corrente di scarica l'elettrodo è stato in grado di fornire 40 mAh g⁻¹ (circa il 40% della capacità liberata a C/10) con una tensione media di carica di 2,18 V. A correnti più alte l'attività dell'elettrodo è praticamente inesistente (minore di 1 mAh g⁻¹). I risultati di tale sperimentazione sono riportati in figura 45 dove la capacità specifica è mostrata in funzione della corrente di scarica in un grafico doppio logaritmico.

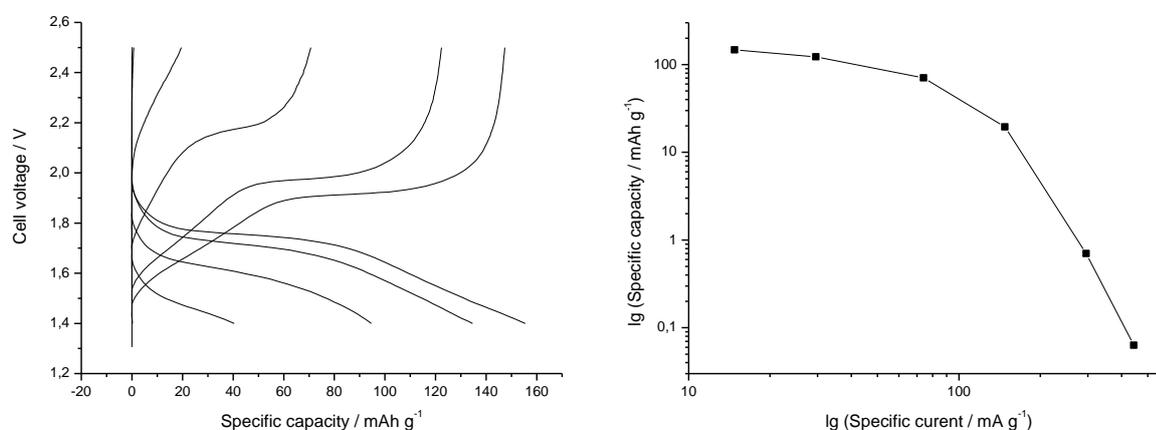


Figura 45. A sinistra: profili di tensione per la cella contenente il TiO₂ TYZOR[®]-LA e carbone Super P modificato in superficie e ciclata a differenti rate di scarica C/10, C/5, C/3, C, 2C e 3C. A destra: grafico in doppio logaritmico riportante la capacità specifica in funzione della corrente specifica.

7 Scale-up di produzione del LiFePO₄

Lo scale up del LiFePO₄, è stato portato avanti utilizzando la ricetta di preparazione messa a punto in precedenza, le quantità di reattivi sono state moltiplicate per 5. Si prepara innanzitutto una soluzione di fosfato di sodio mescolando goccia a goccia 23.05 grammi di acido fosforico all'85% a 8.00 grammi di idrossido di sodio [NaOH, MW = 40, 0.2015 m] sciolto in 700 ml di acqua. Alla soluzione sono aggiunti 55.60 grammi di solfato ferroso eptaidrato [FeSO₄*7H₂O, MW = 278, 0.2003 m] e si porta il volume a 800 ml con acqua demi. Si lascia sciogliere il sale quindi si filtra eliminando la parte indisciolta di colore grigio (dopo una notte all'aria il peso del residuo è pari a 1.9 g). Alla soluzione si aggiungono goccia a goccia 10 ml di acqua ossigenata al 50% d= 1.197 g/ml (pari a 11.97 grammi di soluzione, 5.985 grammi di H₂O₂, MW = 34, 0.176 mn) diluita in 50 ml di acqua in modo da ossidare il ferro (II) a ferro (III) e favorire la precipitazione del fosfato di ferro (III). Quindi si lascia sotto agitazione per 1 ora, quindi si lascia sedimentare. Si filtra ed il solido è ripreso con 300 ml di acqua e posto sotto agitazione per alcuni minuti. Quindi si filtra di nuovo. Il solido pesa circa 150 grammi ed è colorato in bianco ghiaccio (figura 46 a sinistra). Il materiale è scaldato a 300°C per due ore sotto atmosfera idrogeno/azoto ottenendo 30.5 g di materiale sottoforma di un solido color crema. 28.7 grammi del materiale preparato in precedenza (HFePO₄, MW = 151.8, 0.19 m sono pestati in mortaio (figura 46 al centro) con 25.46 grammi di litio ioduro (LiI, MW = 134, 0.19 m, rapporto Li/Fe = 1.0). La miscela è posta nel frullatore meccanico e frullata ad intermittenza per tre volte per 10 secondi ognuna. La miscela è quindi posta in un cristallizzatore di vetro e ben pressata sul fondo del

contenitore. Il recipiente è ricoperto con carta stagnola: si scalda sotto atmosfera idrogeno/azoto a 300°C per 30 minuti e a 550°C per 30 minuti.



Figura 46. Fasi di preparazione del LiFePO_4 . A sinistra: FePO_4 ottenuto dopo filtrazione. Al centro: Il prodotto macinato prima dell'aggiunta del reattivo litante. A destra: LiFePO_4 ottenuto per trattamento a 550°C.

Dopo raffreddamento si ottiene un prodotto di colore grigio scuro (figura 47 a destra). La figura 47 mostra il diffrattogramma del materiale ottenuto che si presenta microcristallino. Anche se il materiale presenta i tratti caratteristici di LiFePO_4 cristallino (scheda n° 40-1499), i picchi sono corte e larghe, il che indica che la struttura cristallina ha una coerenza a corto raggio.

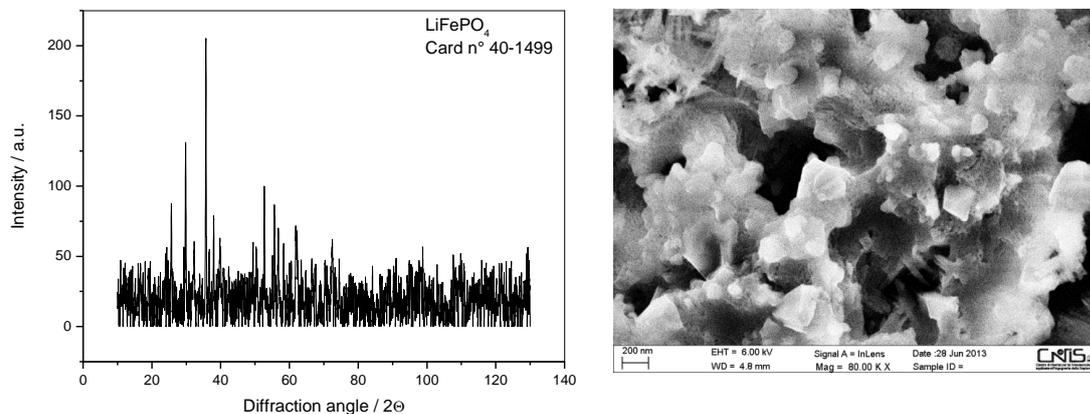


Figura 47. A sinistra: diffrattogramma ai raggi X del campione di LiFePO_4 . A destra: immagine al microscopio elettronico del materiale.

La figura 47 a destra mostra una microfotografia del fosfato di ferro e litio. Questo presenta una texture molto ondulata. La superficie del materiale appare formata da più globuli di dimensioni sub-micrometriche, collegati da una struttura continua. L'analisi EELS (dato non mostrato) ha evidenziato che il campione è ricco di ferro (il fosforo / ferro percentuale atomica media era 0,82). Le principali impurezze nel campione sono il carbonio e zolfo, probabilmente proveniente dal metodo di preparazione.

Il materiale è stato utilizzato per la realizzazione di due batterie al litio. 0.416 mg del materiale (75% in peso) sono stati mescolati con 94 mg di carbone KJB (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione si aggiungono 44 mg di Teflon (8% in peso).

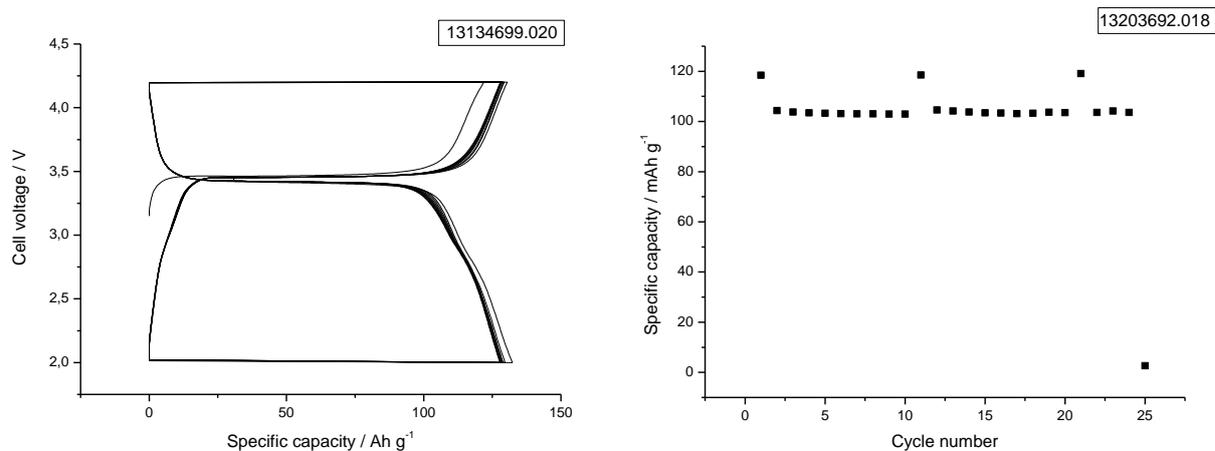


Figura 48. A sinistra: profili di tensione per i primi dieci cicli per la cella ciclata a C/10. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero di cicli per la stessa cella ciclata a C rate. Ogni 10 cicli è stato effettuato un ciclo a corrente ridotta (C/10).

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 90 micron. Dal foglio si ritagliano due elettrodi circolari da 8 mm dal peso di 7.8 mg. La capacità degli elettrodi è pari a $7.8 \cdot 0.75 \cdot 0.170 = 1.00$ mAh. Uno degli elettrodi è inserito in una cella al litio (file 13134699.020) e ciclato galvanostaticamente a C/10 (figura 48 a sinistra). Un'altra cella è fatta partire con un ciclo a C/10 e 10 cicli a C/rate (13203692.018, figura 48 a destra). Il materiale è capace di ciclare reversibilmente circa 130 mAh g⁻¹ con una buona ritenzione della capacità all'aumentare del numero dei cicli.

8 Scale-up di produzione del TOL-C (Titanio ossido da lattato contenente carbone)

Lo scale up del materiale a base di titanio ossido contenente carbone (TOL-C) è stato preparato aggiungendo il carbone (Super P) alla soluzione di TYZOR[®]-LA e sonicando per diverse ore per determinare la dispersione del carbone all'interno della soluzione. Sono stati preparati 5.34 g di titanio ossido da lattato contenente 4.7 g di titanio ossido (88% in peso) e 0.64 grammi di carbone (12% in peso). La soluzione contenente carbone è stata trattata come descritto in precedenza al fine di ottenere il materiale attivo. In particolare la soluzione di TYZOR[®]-LA in cui è stato disperso il carbone Super P è stata posta in ultrasuoni per diverse ore. La figura 48 a sinistra mostra come si presentava la soluzione dopo sonicazione. La soluzione è stata posta in un forno preriscaldato a 80°C e lasciata evaporare. Dopo evaporazione il residuo si presenta come in figura 48 al centro. Il materiale è stato quindi calcinato sotto azoto a 400°C per 2 ore. Dopo tale trattamento il residuo si presentava come mostrato in figura 48 a destra. Il materiale è stato sottoposto ad una analisi di diffrazione ed il risultato è mostrato in figura 49. In analogia con quanto trovato in precedenza il materiale si presenta quasi amorfo anche dopo il processo di riscaldamento a 450 ° C per 2.0h. La presenza di una piccola frazione di una fase cristallina non può essere completamente esclusa per la presenza di due picchi caratteristici appartenenti alla fase anatasio (e situato a 25,30 ° e 48,09). Nella stessa figura a destra è possibile osservare un'immagine al microscopio elettronico del materiale che si presenta molto omogeneo, con una superficie piana su cui è possibile

osservare alcune protuberanze probabilmente formate dal gas che si sviluppa durante la decomposizione del chelato.



Figura 48. A sinistra: soluzione di TYZOR[®]-LA in cui è stato disperso il carbone Super P dopo sonicazione. Al centro: La stessa soluzione dopo evaporazione del solvente. A destra. Materiale ottenuto dopo calcinazione del residuo dell'evaporazione condotto a 400°C per 2 ore.

L'analisi EELS (dato non mostrato) evidenzia che il campione è costituito principalmente da TiO₂ e contiene silicio come principale impurezza. Il silicio può derivare dal recipiente di vetro utilizzato per contenere la soluzione durante il trattamento a ultrasuoni. Diverse scaglie di dimensioni sub-micrometriche sono disperse in superficie, e due di queste possono essere osservati in basso a destra della figura. L'analisi EELS ha mostrato che questi fiocchi hanno la stessa composizione elementare della resto del materiale, ma sono più ricchi in carbonio.

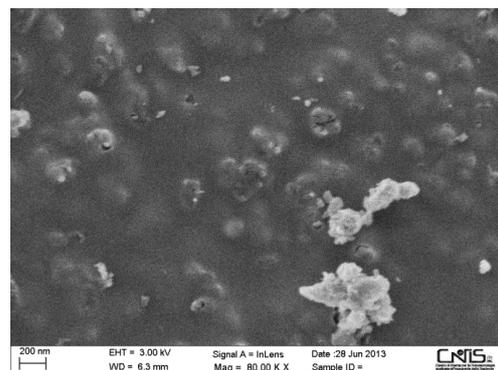
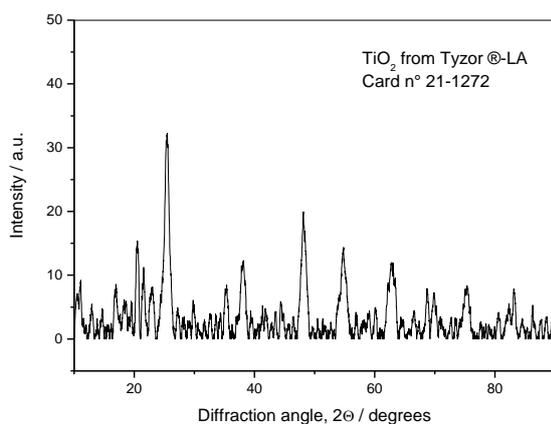


Figura 49. Diffrattogramma ai raggi X del campione di TOL-C. A destra: immagine al microscopio elettronico del materiale.

Con il materiale così ottenuto sono stati preparati degli elettrodi. Si pesano 0.145 grammi della miscela TYZOR[®]-LA/Super P contenente circa l'88% di ossido di titanio e si mescolano con ulteriori 20 mg di

carbone e 15 mg di teflon. La composizione finale della miscela è la seguente: $\text{TiO}_2 = 0.1276 \text{ g}$ (70%), $\text{C} = 0.0374 \text{ g}$ (20%) e $\text{T} = 0.015 \text{ g}$ (10%). 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 da 8 mm dal peso di 10.7 e 11.1 mg. La capacità degli elettrodi è pari a circa $10.7 \cdot 0.75 \cdot 0.160 = 1.28 \text{ mAh}$ e $11.1 \cdot 0.75 \cdot 0.160 = 1.33 \text{ mAh}$. Gli elettrodi sono inseriti in due celle al litio (file 4147-04-0057.007 [10.7 mg] e 4147-04-0057.008 [11.1 mg]) e ciclati galvanostaticamente a C/10. Le celle sono montate su raccordi a T piccolo con due fogli di separatore spesso seccato per un fine settimana a 120°C sotto vuoto.

9 Conclusioni

Il lavoro ha permesso di mettere a punto una metodica di produzione del LiFePO_4 a partire dal FePO_4 per litiazione chimica e contemporanea riduzione. Tale metodo è stato opportunamente scalato per la produzione di batch di materiale da circa 30 grammi ciascuno. Le proprietà chimico fisiche del materiale così ottenuto si sono dimostrate simili a quelle di materiali ottenuti in precedenza in preparazioni da pochi grammi. Analogamente sono state studiate sintesi alternative per la preparazione di TiO_2 nanostrutturato ed elettrochimicamente attivo alternativo all'anodizzazione di lastre di titanio e tali da poter essere facilmente scalate. In particolare la sintesi di TiO_2 contenente carbone a partire da titanio ossido lattato (TOL-C) si è dimostrata una via capace di produrre un materiale dalle capacità elettrochimiche paragonabili ad altri materiali nano strutturati quali nano tubi di ossido di titanio o titanio P25 Degussa e suscettibile di scale-up. Il materiale preparato in quantità maggiori ha dimostrato capacità paragonabili a quello prodotto in piccole quantità. In definitiva è possibile affermare che le due vie sintetiche messe a punto per la preparazione di anodi e catodi per batterie litio ione è un processo scalabile da pochi grammi a decine di grammi. Il passo successivo è quello di operare un'ulteriore scale-up su quantitativi dell'ordine delle centinaia di grammi prima di affrontare preparazioni dell'ordine del chilogrammo. Per effettuare questi passi occorre attrezzarsi con strumentazione differente quali forni rotativi in modo da poter produrre i materiali in continuo minimizzando gli effetti di sovra riscaldamenti locali e uniformando la distribuzione del calore su tutta la massa dei reattivi.

10 Riferimenti bibliografici

1. S. L. Goodale, *Chronology of Iron and Steel*, Penton Publishing Co., Cleveland, O., 1931.
2. Y. Sakurai, H. Arai, J. Yamaki, Preparation of electrochemically active alpha- LiFeO_2 at low temperature, *Solid State Ionics*, 113(1998), pp. 29-34.
3. R. Kanno, T. Shirane, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, M. Ohashi Y. Yamaguchi, Synthesis, structure, and electrochemical properties of a new lithium iron oxide, LiFeO_2 , with a corrugated layer structure, *J. Electrochem. Soc.*, 143, (1996), pp. 2435-2442.
4. J. Kim M. Manthiram, Synthesis and lithium intercalation properties of nanocrystalline lithium iron oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 146, (1999), pp. 4371-4374.
5. K.S. Nanjundaswamy, A.K. Padhi, J.B. Goodenough, S. Okada, H. Ohtsuka, H. Arai, J. Yamaki, Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds, *Solid State Ionics*, 92 (1996), pp. 1-10.
6. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates, *J. Electrochem. Soc.*, 144, (1997), pp. 1609-1613.
7. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation, *J. Electrochem. Soc.*, 144, (1997), pp. 2581-2586.

8. A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 148, (2001), pp. A224-A229.
9. P.P. Prosini, M. Carewska, S Scaccia, P. Wisniewski, S. Passerini, M. Pasquali, A New Synthetic Route for Preparing LiFePO₄ with Enhanced Electrochemical Performance *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002), A886-A898.
10. M. Wagemaker, W.J.H. Borghols, F.M. Mulder, Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions. A Case for Anatase Li_xTiO₂, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007), pp. 4323-4327.
11. T. Prakash, M. Navaneethan, J. Archana, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Y. Hayakawa, Synthesis of TiO₂ nanoparticles with mesoporous spherical morphology by a wet chemical method, *Materials Letters* 82 (2012), pp. 208-210.
12. T. Sasaki, S. Nakano, S. Yamauchi, M. Watanabe, Fabrication of Titanium Dioxide Thin Flakes and Their Porous Aggregate, *Chemistry of Materials*, 9 (1997), pp. 602-608.
13. G. Zhang, B.K. Roy, L.F. Allard, J. Cho, Titanium Oxide Nanoparticles Precipitated from Low-Temperature Aqueous Solutions: II. Thin-Film Formation and Microstructure Developments, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (2010), pp. 1909-1915.
14. J. You, W. Sheng, K. Huang, C. Hou, H. Yue, B. Hu, M. Wang, D. Wei, Q. Li, L. Zhao, W. Dong, Z. Zhao, Y. Li, Novel Cigarlike TiO₂ Nanofibers: Fabrication, Improved Mechanical, and Electrochemical Performances, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(2013), pp. 2278-2282.
15. C. Xu, L. Fang, Q. Huang, B. Yin, H. Ruan, D. Li, Preparation and surface wettability of TiO₂ nanorod films modified with triethoxyoctylsilane, *Thin Solid Films*. 531 (2013) pp. 255-260.
16. X. Zhang, B. Yao, L. Zhao, C. Liang, L. Zhang, Y. Mao, Electrochemical fabrication of single-crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) pp. G398-G400.
17. Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires, *Nano Lett.*, 2 (2002), pp. 717-720.
18. M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, S.J. Yoshikawa, Formation of titania nanotubes and applications for dye-sensitized solar cells, *Electrochem. Soc.*, 150 (2003), pp. G488-G493.
19. S.M. Liu, L.M. Gan, L.H. Liu, W.D. Zhang, H.C. Zeng, Synthesis of single-crystalline TiO₂ nanotubes, *Chem. Mater.*, 14 (2002), pp. 1391-1397.
20. G. S. Zakharova, C. Jahne, A. Popa, Ch. Taschner, Th. Gemming, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler, Anatase Nanotubes as an Electrode Material for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012), pp. 8714-8720.
21. D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 16 (2001), pp. 3331-3334.
22. G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes, A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006), pp. 2011-2075.
23. B.G. Lee, S.-C. Nam, J. Choi Anodic TiO₂ nanotubes as anode electrode in Li-air and Li-ion batteries, *Current Applied Physics*, 12 (2012), pp. 1580-1585.
24. Z. Bi, M.P. Paranthaman, P.A. Menchhofer, R.R. Dehoff, C.A. Bridges, M. Chi, B. Guo, X.-G. Sun, S. Dai, Self-organized amorphous TiO₂ nanotube arrays on porous Ti foam for rechargeable lithium and sodium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 222 (2013), pp. 461-466.
25. ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters
26. <http://www.novochem.ro/letoltes/aerioxide%20tio2%20p25%20en.pdf>
27. B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2010), pp. 179-182.