



Ricerca di Sistema elettrico

## Caratterizzazione elettrochimica di celle litio-ione con materiali catodici innovativi a base di manganese

*C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino,  
S. Monaco, M. Riché*



## CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI CELLE LITIO-IONE CON MATERIALI CATODICI INNOVATIVI A BASE DI MANGANESE

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, S. Monaco, M. Riché (Alma Mater Studiorum, Università di Bologna, Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician")

Settembre 2014

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA  
Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studio di nuovi materiali elettrodici a più alte prestazioni e/o più basso costo

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali catodici per batterie litio-ione di elevata energia"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Bologna Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician": Catia Arbizzani

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 TASK A1. SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI CATODICI, PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI E LORO CARATTERIZZAZIONE .	6
2.1.1 Sintesi (stato solido) e caratterizzazione di 0,9 LiMnPO <sub>4</sub> -0,1 Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /C <sub>4,4%</sub> (SSIB) e preparazione degli elettrodi.....	6
2.1.2 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi da sintesi SSIB (0,9 LiMnPO <sub>4</sub> -0,1 Li <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /C <sub>4,4%</sub> ).....	9
2.1.3 Preparazione degli elettrodi a base di LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> commerciale (NEI Corporation, USA).....	12
2.1.4 Caratterizzazione degli elettrodi a base di LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> commerciale (NEI Corporation, USA).....	12
2.2 TASK A2. STUDIO ELETTROCHIMICO DI CELLE COMPLETE IN SCALA DI LABORATORIO .....	16
2.2.1 Caratterizzazione elettrochimica in EC: DMC- LiPF <sub>6</sub> 1M di celle litio-ione con catodi di UNIBO a base di LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> /C65 e anodi di nanocomposito di silicio e di grafene ossido ridotto.....	16
2.2.2 Caratterizzazione elettrochimica in EC: DMC- LiPF <sub>6</sub> 1M di celle litio-ione con catodi di UNIBO a base di LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> /pRGO-C65 ed anodi di grafite. ....	19
3 CONCLUSIONI.....	22
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	23
5 ALLEGATO – CURRICULUM ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA.....	24

## Sommario

Nel presente Rapporto Tecnico sono descritte le attività svolte a completamento del Task a1 (Sintesi e caratterizzazione dei materiali catodici) relative sia alla nuova sintesi di un materiale a base di  $\text{LiMnPO}_4$  e  $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$  seguita da test di caratterizzazione del materiale (XRD, TGA, SEM-EDS) e da test elettrochimici degli elettrodi con esso preparati, che alla preparazione di elettrodi a base di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  con diversi additivi conduttori, compreso il grafene ossido parzialmente ridotto. Anche questi ultimi elettrodi sono stati caratterizzati elettrochimicamente, come i precedenti, in semicelle vs. litio per valutarne la capacità di scarica e la stabilità a ripetuti cicli.

Sono inoltre descritte le attività svolte nel Task a2 (Studio elettrochimico di celle complete in scala di laboratorio) che hanno previsto la collaborazione con ENEA e con l'Università di Camerino per la realizzazione di batterie litio-ione ad elevata energia specifica, operanti in elettroliti a base di carbonati organici e sali di litio, con catodi a base di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  e anodi a base di silicio o di grafite. Le batterie sono state testate mediante cicli profondi di carica/scarica galvanostatica per valutarne le prestazioni elettrochimiche.

## 1 Introduzione

L'attività dell'Università di Bologna ha come obiettivo lo sviluppo di batterie litio-ione ad alta energia specifica operanti con elettroliti convenzionali a base di carbonati organici e sali di litio.

Per raggiungere tale obiettivo, l'attività di Bologna si è incentrata sullo studio di catodi ad elevato potenziale di deintercalazione/intercalazione degli ioni litio. In particolare, nell'ambito del Task a1 (Sintesi e caratterizzazione dei materiali catodici) sono stati studiati materiali a base di  $\text{LiMnPO}_4$  e  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

Lo studio di tali materiali, descritto nel 1° Rapporto Tecnico, è stato qui proseguito continuando a lavorare sull'ottimizzazione sia delle condizioni di sintesi dei materiali a base di  $\text{LiMnPO}_4$  e  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  sia della composizione degli elettrodi a base di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  commerciale.

Tali materiali sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e strutturale e dal punto di vista elettrochimico, testando gli elettrodi a base di tali materiali in semicelle vs. litio in elettrolita convenzionale, etilene carbonato (EC)- dimetilcarbonato (DMC), EC:DMC e sale di litio  $\text{LiPF}_6$ , mediante cicli di carica (CC-CV oppure CC) –scarica (CC) a diverse C-rate, fino a 2C, e test per la valutazione della capacità di scarica e della stabilità delle celle a ripetuti cicli.

Inoltre, sulla base dei risultati ottenuti dallo studio sui materiali catodici esaminati all'interno del Task a1, è stato selezionato il  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  commerciale come catodo da abbinare con agli anodi sviluppati dall'Università di Camerino, o con anodi di grafite, per lo studio di batterie litio-ione previsto dal Task a2.

All'interno di questo task, è stato affrontato uno dei problemi più critici per lo sviluppo di una batteria litio-ione, ovvero il bilanciamento delle masse elettrodiche, particolarmente cruciale quando si lavora con elettrodi realizzati in scala di laboratorio e con anodi che mostrano elevate capacità irreversibili. Questo infatti comporta il dover condizionare gli elettrodi prima dell'assemblaggio di una cella completa, preciclandoli in semicelle vs. Li, con lo scopo di prevenire lo sbilanciamento della capacità degli elettrodi con la conseguente perdita di capacità specifica della batteria durante il ciclaggio.

Le celle complete sono state caratterizzate mediante cicli profondi di carica/scarica galvanostatica a 30°C in elettrolita convenzionale EC:DMC -  $\text{LiPF}_6$ , anche in presenza di monofluoroetilen carbonato ( $\text{F}_1\text{EC}$ ), come additivo protettivo per l'anodo di silicio e grafene ossido ridotto.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Task a1. Sintesi e caratterizzazione dei materiali catodici, preparazione degli elettrodi e loro caratterizzazione

Si è continuato a lavorare sulla sintesi dei materiali a base di  $\text{LiMnPO}_4$  e  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , cercando di ottimizzare ulteriormente le condizioni di sintesi e di preparazione degli elettrodi già presentate nel 1° Rapporto Tecnico, e si è lavorato sulla preparazione degli elettrodi a base di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  commerciale (NEI Corporation), testando diversi tipi di additivo conduttore e diverse modalità di miscelazione.

Per quanto riguarda la caratterizzazione dei materiali sintetizzati, le analisi XRD sono state eseguite con un diffrattometro *Philips X'Ceerator* (sorgente  $\text{Cu K}_\alpha$  con  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$  e filtro di Ni, con acquisizione continua nel range di  $10^\circ$ - $80^\circ$  di  $2\theta$ ) quando non diversamente specificato. Le immagini SEM sono state acquisite con un apparato *Zeiss EVO 50* equipaggiato con un sistema per l'analisi EDS e le TGA sono state eseguite con una apparecchiatura *TA Q50* in Ar (40%, gas di bilanciamento)- $\text{O}_2$  (60%, gas di misura). Sono state poi preparate le *slurry* contenenti i materiali attivi, l'additivo conduttore e il PVdF (Kynar HSV 900) con diverse modalità di omogeneizzazione utilizzando un mulino planetario *Fritsch Pulverisette 6* o un omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax* in una provetta di polipropilene da 15 mL contenente 9 biglie di vetro a 3000 giri/min. Le stese (ca.  $9 \times 15 \text{ cm}$ ) su collettore di Al, precedentemente sottoposto ad etching in KOH al 5% p/p per 1 minuto e successivo lavaggio in acqua milliQ, venivano preparate utilizzando una *Mini Coating machine* (*Hohsen Corp.*) con distanza del rullo di 10 mil ( $250 \mu\text{m}$ ) e velocità  $10 (0,3 \text{ cm s}^{-1})$ . Le stese venivano quindi seccate in stufa a  $60^\circ\text{C}$  per una notte. Da tali stese venivano punzonati gli elettrodi (area  $0,64 \text{ cm}^2$ ), che erano poi pressati mediante pressa idraulica *ICL-E-Z press 12 ton* a 3000 psi per 3 minuti e seccati in forno *Buchi* a  $100$ - $120^\circ\text{C}$  per 2 h sotto vuoto dinamico. Quindi gli elettrodi erano pesati e conservati in dry box fino all'uso.

E' stata condotta quindi la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi in celle a T *BOLA* in Teflon, in configurazione a 3 e a 2 elettrodi, con elettrodo di riferimento di litio e contro elettrodo di litio in eccesso e in presenza di etilcarbonato (EC): dimetil carbonato (DMC)- $\text{LiPF}_6$  1M utilizzando come separatore sia Whatman GF/D. La caratterizzazione è stata condotta mediante voltammetrie cicliche, cicli galvanostatici di carica/scarica a diverse C-rate e misure di impedenza alla temperatura di  $50^\circ\text{C}$  per gli elettrodi a base di  $\text{LiMnPO}_4$  e di  $30^\circ\text{C}$  per gli elettrodi a base di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .

#### 2.1.1 Sintesi (stato solido) e caratterizzazione di $0,9 \text{ LiMnPO}_4$ - $0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_{4,4\%}$ (SSIB) e preparazione degli elettrodi

Poiché il  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  possiede una buona conducibilità elettronica e intercala ioni litio, si è pensato di sintetizzare il materiale composito in due step in modo tale da formare un ricoprimento di  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  sul  $\text{LiMnPO}_4$ . Si è preparato prima il  $\text{LiMnPO}_4$  e poi si è proceduto alla sintesi del  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  contestualmente al ricoprimento di carbone.

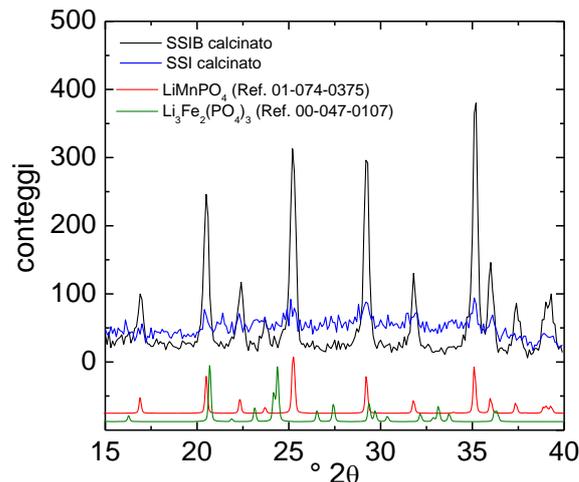
La sintesi di  $0,9 \text{ LiMnPO}_4$ - $0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  è stata condotta partendo da precursori commerciali in rapporto stechiometrico; le masse dei diversi reagenti utilizzati nelle due sintesi sono riportate nelle Tabelle 1 e 2.

**Tabella 1. Caratteristiche dei reagenti usati per la sintesi**

Reagenti	PM	Purezza	mmoli	Massa (g)
$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	103,93	$\geq 99,99\%$	50	5,1965
$\text{MnCO}_3$	114,95	$\geq 99,9\%$	50	5,7475

Supponendo una resa del 100%, si sarebbero dovuti ottenere alla fine della sintesi circa 7,8 g di  $\text{LiMnPO}_4$  (72% rispetto al peso dei precursori). Dopo macinazione dei precursori mediante *ball-milling* per 3 h a secco a 350 rpm in giara di agata 80 mL con 5 biglie di diametro 20 mm, sono stati prelevati 5,00 g di prodotto e sono stati calcinati a  $350^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) per 8 h in flusso ( $200 \text{ cc}/\text{min}$ ) di  $\text{Ar}/\text{H}_2$ . Si sono ottenuti 3,77 g di

LiMnPO<sub>4</sub> sotto forma di polvere finissima e omogenea, di colore beige chiaro (75% rispetto ai precursori). Sul prodotto calcinato sono stati eseguiti XRD con il diffrattometro Philips PW1710 (0,05 °2theta/s, step size 0,1 °2theta, time per step 2 s), che sono stati confrontati con il prodotto calcinato della sintesi SSI (relazionata nel 1° Rapporto Tecnico). Come si può vedere, nel materiale calcinato sono presenti tutti i picchi di LiMnPO<sub>4</sub>. Ovviamente il prodotto calcinato proveniente dalla sintesi SSI, presenta anche i picchi di Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, il tutto reso meno evidente dal fatto che in questo caso la calcinazione è stata eseguita in presenza di glucosio.



**Figura 1. XRD della polvere di LiMnPO<sub>4</sub> dopo calcinazione (nero) e di 0,9 LiMnPO<sub>4</sub>·0,1 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C<sub>4,4%</sub> da sintesi SSI (blu). In rosso e in verde sono riportati, rispettivamente, gli spettri simulati dei riferimenti LiMnPO<sub>4</sub> (rif. 01-0740375) e Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (rif. 00-0470107).**

Sono stati prelevati 2 g di LiMnPO<sub>4</sub> calcinato e sono stati aggiunti i precursori per la formazione di Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e 0,5 g di glucosio, corrispondente al 20% in peso (vedi Tabella 2). Il tutto veniva macinato in giara di agata 80 mL con 5 biglie di diametro 20 mm mediante *ball-milling* per 3 h a secco a 350 rpm ottenendo 2,82 g di una polvere molto fine di colorazione marrone chiaro. La polvere è stata poi portata in calcinazione a 350°C (10°C/min) per 10 h in flusso (200 cc/min) di Ar/H<sub>2</sub> e si sono ottenuti 2,28 g di materiale marrone scuro, omogeneo, molto fine, che è stato successivamente pirolizzato a 700°C (10°C/min) per 2 h in flusso (200 cc/min) di Ar/H<sub>2</sub>, ottenendo 1,55 g di polvere nera.

**Tabella 2. Caratteristiche dei reagenti usati per la sintesi**

Reagenti	PM	Purezza	mmoli	Massa (g)
LiMnPO <sub>4</sub>	156,85	100%	12,8	2,0000
LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	103,93	≥99,99%	4,26	0,4427
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	116,98	>99%	2,84	0,3322
glucosio	180,16	ACS		0,5000

Dall'analisi XRD di Figura 2a (0,008° di 2θ s<sup>-1</sup>, 25,8 s step) sono stati individuati i riflessi caratteristici di LiMnPO<sub>4</sub> e Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Il composto sintetizzato mostra solo le due fasi senza altre impurezze, come nel caso del composto SSI, riportato per confronto nella Figura, e l'assenza di riflessi del carbonio sta ad indicare che anche in questo caso siamo in presenza di carbonio di ricoprimento amorfo o di uno strato molto sottile non rilevabile con XRD. I cristalliti delle due fasi mostrano dimensioni di circa 70 nm per il LiMnPO<sub>4</sub> e da 20 a 40 nm per il Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, invariate rispetto a SSI (sintesi in un unico step già relazionata).

Dall'analisi TGA, riportata in Figura 2b, si è potuto valutare che il ricoprimento di carbone era del 4,4% p/p, pertanto, anche in base alle misure EDS, riportate in Figura 3 assieme all'immagine SEM del materiale, il materiale sintetizzato si è ipotizzato essere 0,8 LiMnPO<sub>4</sub> 0,09·Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C<sub>4,4%</sub>. Per motivi di semplicità si continuerà a indicare tale materiale con la composizione teorica.

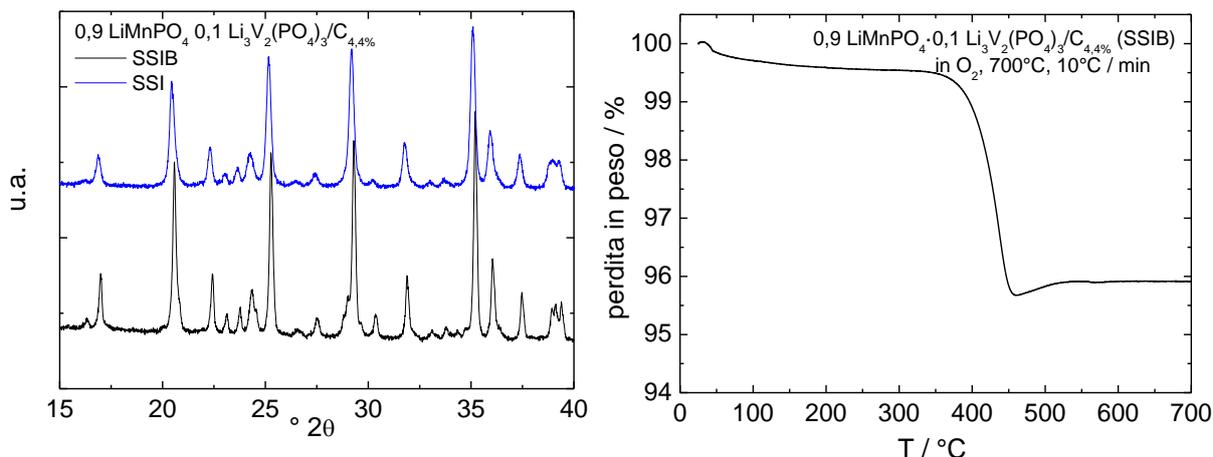


Figura 2. a) XRD della polvere 0,9 LiMnPO<sub>4</sub>·0,1 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C<sub>4,4%</sub> da sintesi SSIB (nero) e SSI (blu) dopo pirolisi. b) TGA della polvere 0,9 LiMnPO<sub>4</sub>·0,1 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C<sub>4,4%</sub> da sintesi SSIB.

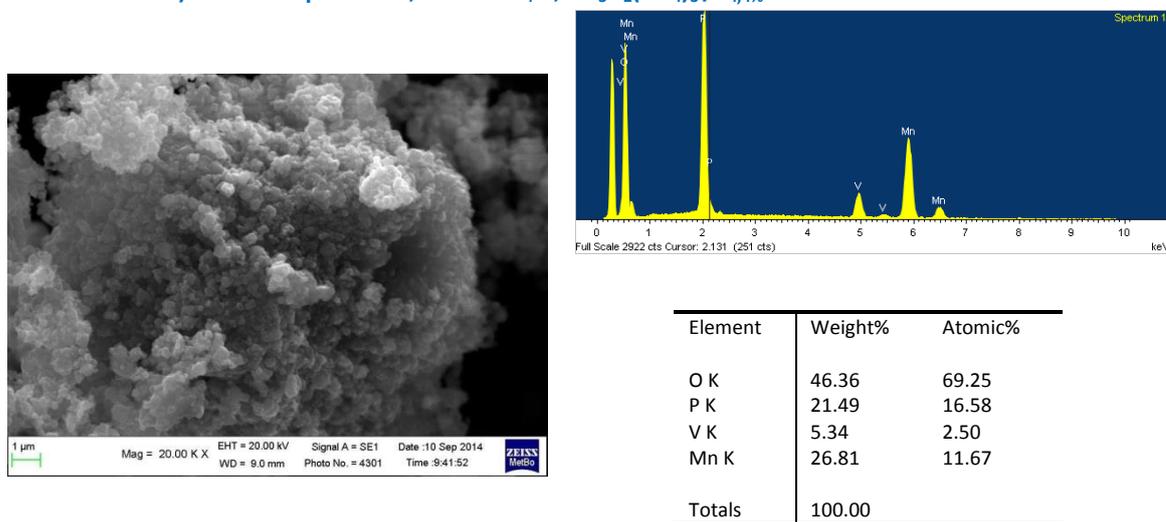


Figura 3. SEM e EDS della polvere 0,9 LiMnPO<sub>4</sub>·0,1 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C<sub>4,4%</sub> da sintesi SSIB.

Le *slurry* per la preparazione delle stese all'85% di materiale attivo sono state preparate secondo la seguente procedura mediante omogeneizzatore: 0,9 g di 0,9 LiMnPO<sub>4</sub> 0,1 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> /C<sub>4,4%</sub> venivano mescolati con il 10% p/p (sul totale di composito) di Super C 65 per 30 minuti e poi con due aggiunte successive di una soluzione di PVdF in 1,5 mL NMP (in modo che il PVdF sia 5% sul materiale elettrodico totale). La Tabella 3 riporta i codici e i carichi degli elettrodi (0,64 cm<sup>2</sup>) ottenuti dalla stesa della sintesi SSIB.

Tabella 3. Elettrodi punzonati dalle stese della ottenute con il particolato della sintesi SSIB. Composizione: 85% 0,9 LiMnPO<sub>4</sub>·0,1 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C<sub>4,4%</sub>, 10% Super C 65, 5% PVdF (attivo 81,3%)

Codice Elettrodo	Composito	Attivo	Composito/cm <sup>2</sup>	Attivo/cm <sup>2</sup>
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup>
SSIB_a1	6,89	5,60	10,77	8,75
SSIB_a2	8,39	6,82	13,11	10,66
SSIB_a3	6,17	5,02	9,64	7,84
SSIB_a4	8,51	6,92	13,30	10,81
SSIB_a5	8,00	6,50	12,50	10,61
SSIB_a6	6,88	5,59	10,75	8,73
SSIB_a7	6,43	5,23	10,05	8,17
SSIB_a8	7,78	6,33	12,16	9,89

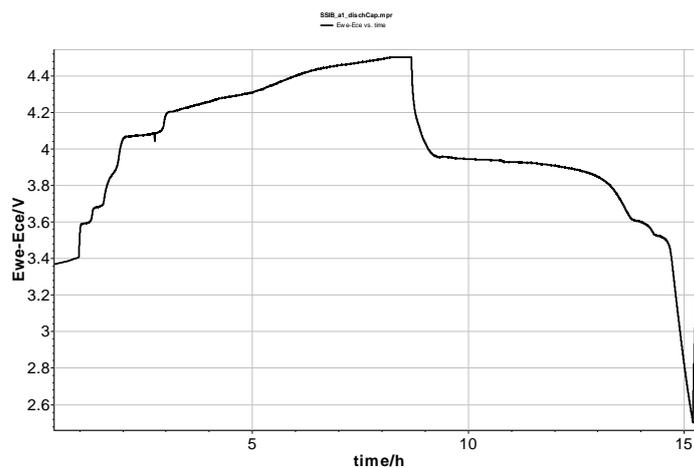
### 2.1.2 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi da sintesi SSIB (0,9 LiMnPO<sub>4</sub>·0,1 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C<sub>4,4%</sub>).

La caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi è stata condotta a 50°C mediante:

- cicli di carica/scarica galvanostatica tra 2,5 V e 4,5 V a C/10 e a C/5, con cariche seguite da step a potenziale costante (CV) fino al raggiungimento di una corrente corrispondente a C/20 o al massimo della durata di 30 minuti;
- carica CC(C/5)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC (a varie C-rate: C/5, C/2, 1C e 2C, con 3 cicli ad ogni C-rate) per valutare la capacità di scarica degli elettrodi fino ad elevate C-rate tra 2,5 V e 4,5 V;
- ripetuti cicli di carica CC(C/3)-CV(C/20, 30 min)/scarica CC(C/3) per valutare la capacità di carica e scarica degli elettrodi a media C-rate e la loro stabilità a cicli profondi tra 2,5 V e 4,5 V;
- stabilità a ripetuti cicli di carica scarica a 1C tra 2,5 V e 4,5 V.

Le celle sono state assemblate con separatore Whatman GF/D. Le correnti corrispondenti alle diverse C-rate, se non diversamente indicato, sono state calcolate considerando una capacità teorica per 0,9 LiMnPO<sub>4</sub> 0,1·Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> di 160 mAh g<sup>-1</sup>.

La Figura 4 riporta il profilo di potenziale della semicella relativo al 1° ciclo di carica e scarica dell'elettrodo SSIB\_a1, con correnti di carica/scarica di 0,09 mA (0,140 mA cm<sup>-2</sup>) nel quale sono ben evidenti i processi elettrochimici di deinserzione/inserzione del Li<sup>+</sup> in Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a circa 3,6 V, 3,7 V, 4,1 V e 4,5 V, assieme a quello del LiMnPO<sub>4</sub> a circa 4,3 V.



**Figura 4. 1° ciclo di carica e scarica a C/10 dell'elettrodo SSIB\_a1 (attivo 8,75 mg cm<sup>-2</sup>) a 50°C.**

La Figura 5 mostra i valori di capacità specifica di carica e scarica per massa di attivo e per area geometrica unitaria vs. numero di cicli galvanostatici a diverse C-rate per la valutazione della *discharge capability* a diverse temperature degli elettrodi SSIB\_a1 e SSIB\_a6. Quest'ultimo ha proseguito il ciclaggio a C/3 per circa 40 cicli. La Figura 6 mostra i risultati del test condotto sull'elettrodo SSIB\_a6 a C/3 confrontati con quelli ottenuti con elettrodi della sintesi SSI. Si può notare che in termini di capacità specifica le prestazioni dell'elettrodo SSIB\_a6 sono leggermente inferiori solo all'elettrodo più sottile della sintesi SSI, con un grosso guadagno invece in termini di capacità per unità di superficie.

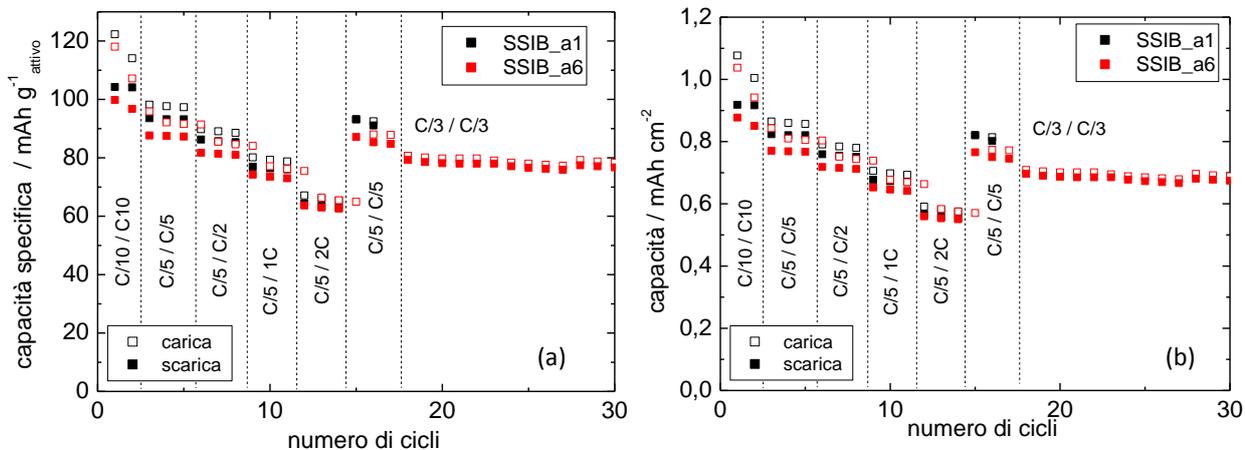


Figura 5. (a) Capacità specifica di carica e scarica e (b) capacità su  $\text{cm}^2$  vs. numero di cicli di carica/scarica (carica CC-CV (C/20, 30 min) e scarica a diverse C-rate a 50°C fra 2,5 e 4,5 V di elettrodi da sintesi SSIB.

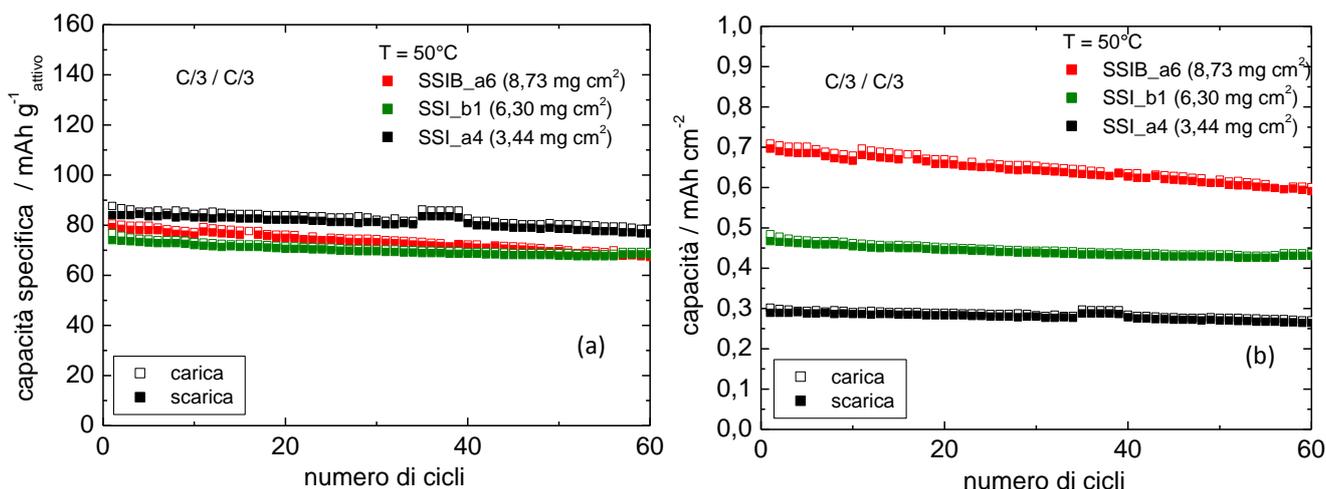
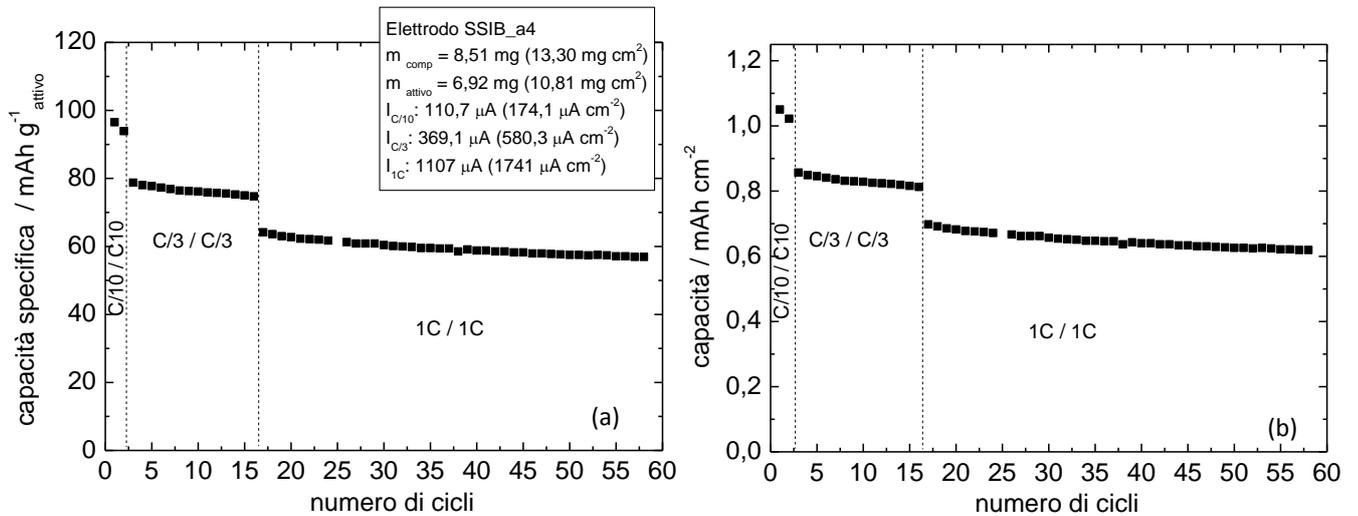


Figura 6. (a) Capacità specifica e (b) capacità su  $\text{cm}^2$  vs. numero di cicli di carica/scarica (carica CC (C/3)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/3)) a 50°C fra 2,5 e 4,5 V di elettrodi da sintesi SSI e SSIB.

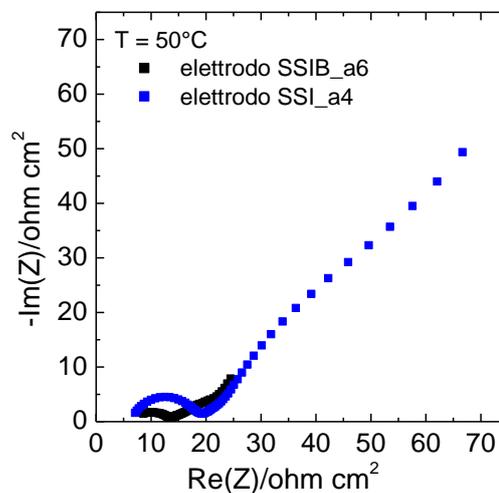
In Figura 7 sono riportati per l'elettrodo SSIB\_a4 i valori di capacità specifica di scarica relativa a test eseguiti a 1C (valutata sulla capacità teorica), dopo alcuni cicli di carica/scarica a C/10 e C/3. La corrente impostata, corrispondente a 1C, era di  $1,74 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $0,16 \text{ A/g}$ ), un valore piuttosto elevato.



**Figura 7. (a) Capacità specifica di scarica e (b) capacità su  $\text{cm}^2$  vs. numero di cicli di carica (CC- CV C/20, 30 min) /scarica a 1C a  $50^\circ\text{C}$ , tra 2,5 e 4,5 V dell'elettrodo SSIB\_a4.**

La Figura 8 riporta gli spettri di impedenza (condotti a 5 mV ac da 100 kHz a 100 mHz, 10 punti/decade, configurazione a 2 elettrodi vs. Li) della cella con l'elettrodo SSIB\_a6 nello stato carico dopo carica a C/3, alla fine della discharge capability (4,17 V vs. Li) e della cella con l'elettrodo SSI\_a4 sempre nello stato carico dopo i cicli ad alta C/rate (4,325 V vs. Li). Dalla misura è evidente che la cella con l'elettrodo SSIB presenta una resistenza totale inferiore rispetto a quella della cella con l'elettrodo SSI. Questo fatto supporta l'ipotesi che il materiale SSIB sia più conduttore rispetto all'SSI, dato che l'impedenza osservata è principalmente attribuibile al catodo in base a misure di impedenza effettuate in configurazione a tre elettrodi, qui non riportate.

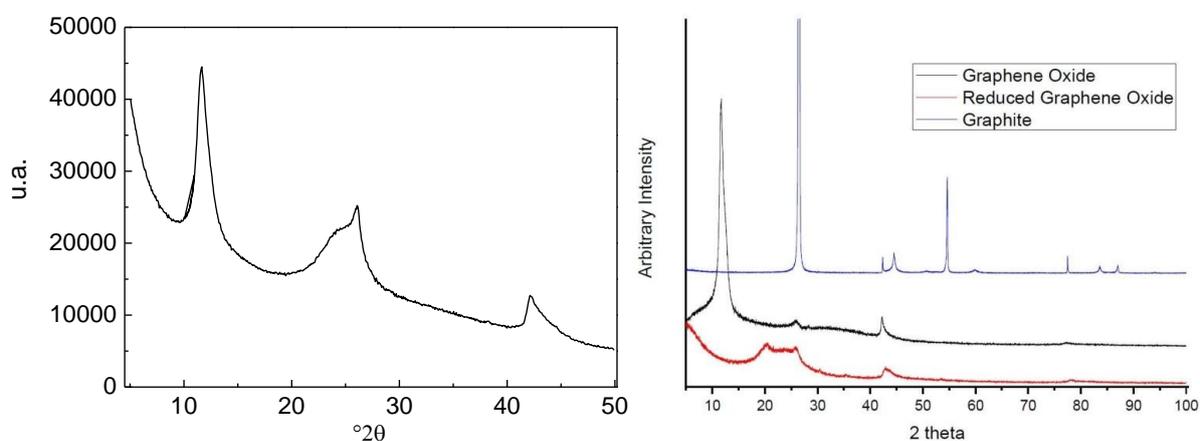
Dai risultati della caratterizzazione degli elettrodi emerge che SSIB, sintetizzato in due step potrebbe essere più interessante di SSI (sintetizzato in un unico step) in quanto anche gli elettrodi con carico elevato riescono a lavorare con una buona efficienza (cfr. Figura 23 del 1RT). Probabilmente la sintesi di  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  in uno step successivo è più efficace per l'ottenimento di un materiale più conduttore anche se, dal punto di vista economico in termini di tempo ed energia, la sintesi SSI è sicuramente più vantaggiosa.



**Figura 8. Spettri di impedenza (a due elettrodi) delle celle con l'elettrodo SSIB\_a6 e con l'elettrodo SSI\_a4**

### 2.1.3 Preparazione degli elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ commerciale (NEI Corporation, USA)

I buoni risultati ottenuti con gli elettrodi a base di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  commerciale di formulazione 85% p/p di LNMO, 5% di legante (PVdF-Kynar HSV 900) e 10% di carbone Super C 65, già relazionati nel 1° Rapporto Tecnico, hanno suggerito di continuare lo studio su tale materiale, preparando elettrodi con la stessa formulazione percentuale in peso dei componenti del composito elettrodico, ma utilizzando diversi tipi di carbone conduttore, carbone Super P (SP, Erachem), carbone Super C 65 (C65, Timcal) e grafene ossido parzialmente ridotto (pRGO). Quest'ultimo è stato preparato per irraggiamento con microonde in un forno scientifico (CEM Discover) di grafene ossido (GO) commerciale (NanoInnova). Gli elettrodi composti con pRGO contenevano anche carbone C65 o SP in rapporto in peso 1:1 e la polvere di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (LNMO) era ricoperta da pRGO prima del suo mescolamento con gli altri componenti. Il ricoprimento con pRGO veniva condotto, seguendo la letteratura, per moderata agitazione di una sospensione di LNMO e polvere di pRGO in soluzione alcolica. La Figura 9 mette a confronto lo spettro XRD del pRGO da noi preparato con gli spettri di grafene ossido, grafene ossido ridotto e grafite dai datasheet della NanoInnova. Il pRGO a causa dei gruppi ossigenati ancora parzialmente presenti sulla sua superficie dovrebbe fornire un miglior ricoprimento delle particelle di LNMO rispetto all'uso del grafene ossido totalmente ridotto (RGO) con un positivo effetto sulle prestazioni elettrochimiche del materiale. Un buon ricoprimento dovrebbe aumentarne la conducibilità elettronica, ridurre la possibile dissoluzione di  $\text{Mn}^{2+}$  e proteggere l'elettrodo dalle reazioni parassite con l'elettrolita. Le stese dei materiali composti a base di LNMO sono state preparate con un Mini Coating Machine come quelle a base di  $\text{LiMnPO}_4$ ; elettrodi circolari di area  $0,636 \text{ cm}^2$ , aventi un carico di LNMO di  $7 - 8 \text{ mg cm}^{-2}$  (con esclusione di quando è espressamente indicato un carico di  $12 \text{ mg cm}^{-2}$ ) sono stati ritagliati con un puncher, pressati a 5 tons per un minuto e seccati. I codici degli elettrodi composti, preparati e caratterizzati, LNMO/C65, LNMO/SP, LNMO/pRGO-C65 e LNMO/pRGO-SP, indicano i diversi tipi di carbone utilizzati.

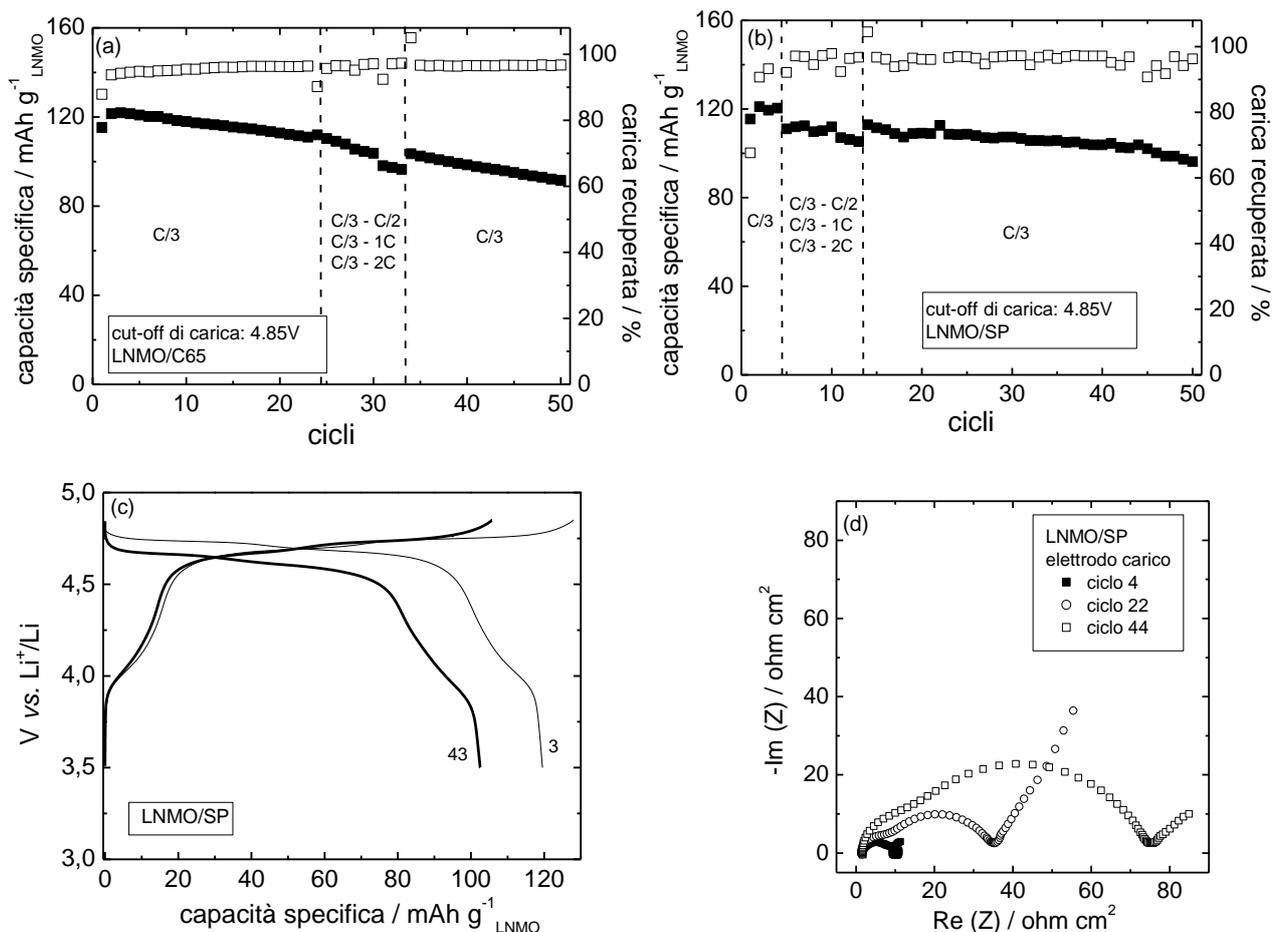


**Figura 9. XRD della polvere di pRGO preparata per trattamento a microonde del GO (a sinistra) e delle polveri commerciali di GO, RGO (NanoInnova) e di grafite (a destra).**

### 2.1.4 Caratterizzazione degli elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ commerciale (NEI Corporation, USA)

Lo studio delle quattro tipologie di elettrodi composti a base del LNMO commerciale, uno spinello disordinato con il 15% di capacità di accumulo dovuta al  $\text{Mn}^{3+}$ , ha dimostrato che non vi sono effetti di dissoluzione del  $\text{Mn}^{2+}$  indipendentemente dalla presenza di pRGO, come evidenziato dai risultati di Figura 10. Tale Figura riporta la capacità di scarica e la percentuale di carica recuperata durante 50 cicli galvanostatici di carica/scarica fra 4,85 e 3,5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  dagli elettrodi LNMO/C65 (Figura 10a) e LNMO/SP (Figura 10b), caricati a C/3 e scaricati a C/3 o a C/2, 1C e 2C per tre cicli, come indicato nelle figure. I due elettrodi composti si comportano in modo simile e la loro perdita di capacità su 50 cicli è circa del 23%.

Figura 10c che mostra il profilo di potenziale di carica/scarica del 3° e del 43° ciclo dell'elettrodo LNMO/SP, riportato come esempio, evidenzia che all'aumentare del numero dei cicli il contributo del manganese alla capacità di scarica rimane invariato a ca. 18 mAh g<sup>-1</sup> LNMO, mentre aumenta la sovratensione a causa dell'aumento della resistenza totale dell'elettrodo. Dalla caduta ohmica iniziale durante la scarica si può valutare un aumento della resistenza totale dell'elettrodo carico da 12 a 60 ohm cm<sup>2</sup> in buon accordo con i dati di impedenza dell'elettrodo carico a 4,78 V a differente numero di cicli, mostrati dalla Figura 10d. Pertanto tutti questi risultati dimostrano che la causa della perdita di capacità dell'elettrodo con il ciclaggio non è la dissoluzione di Mn<sup>2+</sup> ma l'aumento dello spessore di un film di passivazione dovuto a reazioni collaterali fra l'elettrodo carico e l'elettrolita, di bassa conducibilità elettrica, in quanto a sua volta condiziona la velocità del trasferimento di carica.



**Figura 10. Capacità di scarica e % di carica recuperata durante i cicli dagli elettrodi LNMO/C65 (a) e LNMO/SP (b); profili di potenziale di carica/scarica a C/3 del 3° e del 43° ciclo dell'elettrodo LNMO/SP (c) e i corrispondenti spettri di impedenza dell'elettrodo carico a 4,78 V a differente numero di cicli (d).**

I valori del cut-off di potenziale di carica (4,80 o 4,85 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) e delle C-rate (calcolate rispetto alla capacità teorica di 146,7 mAh g<sup>-1</sup>) hanno dimostrato avere un significativo effetto sulla quantità di carica ciclata e sulla stabilità al ciclaggio degli elettrodi in LP30, come evidenziato dai risultati di Figura 11 per gli elettrodi LNMO/SP ciclati a 1C fra 3,5 e 4,85 V (Figura 11a) e di 4,80 V (Figura 11b) vs. Li/Li<sup>+</sup>. I valori di capacità inizialmente forniti a 1C dall'elettrodo caricato fino a 4,85 V sono leggermente maggiori rispetto a quelli forniti dall'elettrodo caricato fino a 4,80 V, ma quest'ultimo recupera capacità con i cicli di carica CC-CV, come atteso, e mostra una maggiore stabilità della carica fornita durante il ciclaggio. D'altra parte, dopo 50 cicli a 1C, l'elettrodo ciclato fino a 4,85 V ha una perdita di capacità che è la metà rispetto a quella di un elettrodo principalmente ciclato a C/3 nello stesso intervallo di potenziale (confrontare i risultati di Figura 11a con quelli di Figura 10a).

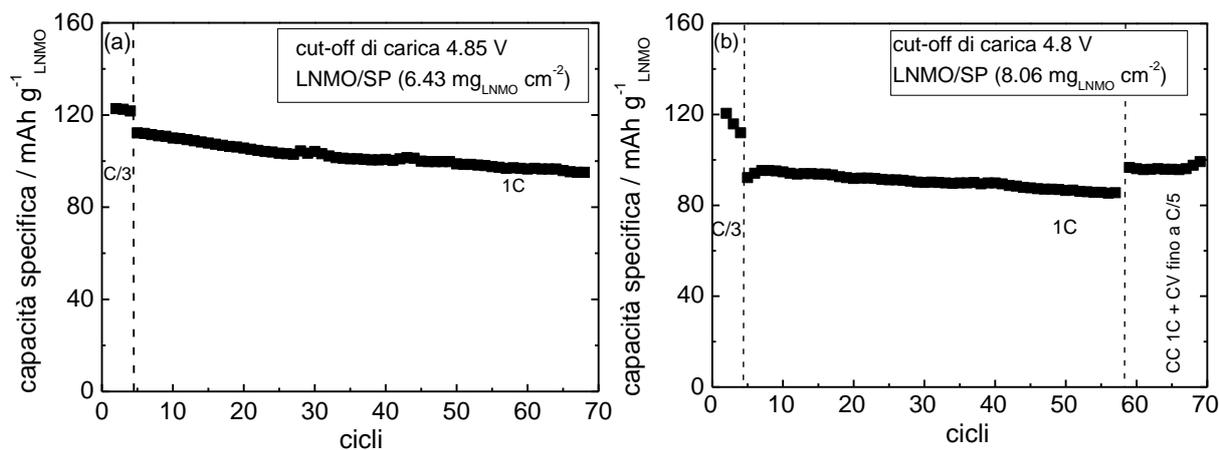


Figura 11. Capacità di scarica durante i cicli di carica/scarica degli elettrodi LNMO/SP caricati a 1C fino a 4,85 (a) e 4,8 V con 10 cicli a CC-CV (b).

Gli elettrodi composti con LNMO ricoperto di pRGO, indipendentemente dalla presenza di C65 o di SP, hanno fornito risultati significativamente migliori sia in termini di carica ciclata ad ogni C-rate che di stabilità al ciclaggio, come mostrato in Figura 12. Presumibilmente, la maggior carica ciclata è dovuta ad una maggior dispersione delle particelle di LNMO ad opera del pRGO ed anche ad una maggiore conducibilità del composito, mentre la maggior stabilità al ciclaggio è dovuta ad un rallentamento delle reazioni collaterali con l'elettrolita ad opera del ricoprimento protettivo di pRGO, come anche evidenziato dalle misure di impedenza di Figura 13. Quest'ultima riporta gli spettri dell'elettrodo LNMO/pRGO-C65 (11,9 mg cm<sup>-2</sup> di LNMO) nello stato carico (4,76 V) a diverso numero di cicli durante il protocollo di Figura 12 e Tabella 4 i valori dei parametri ricavati dall'analisi degli spettri sulla base di un circuito equivalente costituito da una resistenza in serie ( $R_u$ , resistenza non compensata), con due elementi R/Q in parallelo (Q elemento a fase costante), attribuiti al SEI ( $R_{SEI}/Q_{SEI}$ ) e al trasferimento di carica ( $R_{ct}/Q_{ct}$ ) ed in serie con un elemento a fase costante ( $Q_w$ ) per il processo di diffusione di  $Li^+$  in LNMO. L'impedenza totale, pur essendo contenuta, aumenta con il numero di cicli, ma l'aumento rallenta negli ultimi 30 cicli, dimostrando la stabilità del SEI che si riflette anche sulla resistenza al trasferimento di carica.

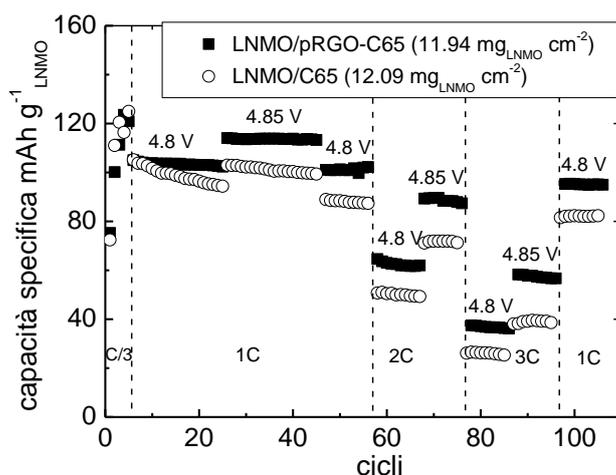


Figura 12. Capacità specifica di scarica vs. numero di cicli di carica/scarica ad alte C-rate ( 1C, 2C e 3C) dopo 5 cicli di condizionamento a C/3, a 30°C, tra 3,5 e 4,80 o 4,85 V degli elettrodi LNMO/pRGO-C65 (quadrato pieno) e LNMO/C65 (cerchio vuoto).

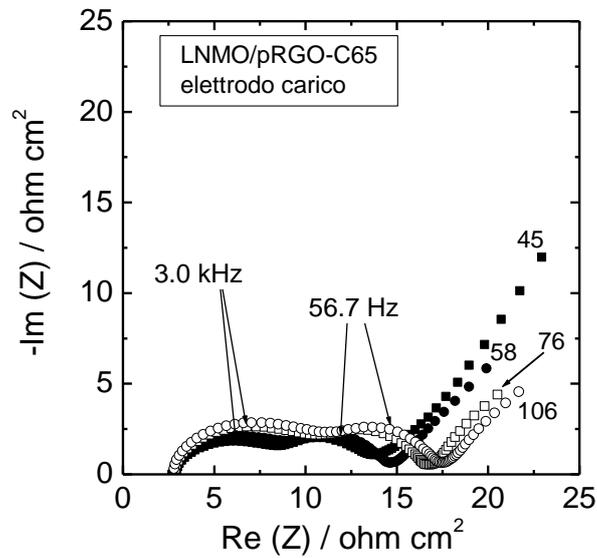


Figura 13. Spettri di impedenza (a tre elettrodi) dell'elettrodo LNMO/pRGO-C65 nell'intervallo di frequenza 100 kHz – 10 mHz (5 mV, 10 p/d) a diverso numero di cicli nello stato carico a 4,76 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

Tabella 4. Parametri ricavati dal fitting al circuito equivalente degli spettri di impedenza al diverso numero di cicli dell'elettrodo LNMO/pRGO-C65 nello stato carico; in parentesi sono riportati i valori dell'esponente degli elementi a fase costante.

ciclo	$R_u$	$R_{SEI}$	$R_{ct}$	$Q_{SEI}$	$Q_{ct}$	$Q_w$	$\chi^2$
	ohm cm <sup>2</sup>			F s <sup>(a-1)</sup> cm <sup>-2</sup>			
45	2,8	4,6	6,7	6,4E-05 (0,77)	4,0E-3 (0,62)	3,8E-01 (0,59)	0,033
58	2,6	5,3	6,8	4,9E-05 (0,80)	2,4E-3 (0,68)	7,0E-01 (0,57)	0,035
76	2,7	6,4	7,7	3,5E-5 (0,80)	2,0E-3 (0,67)	9,7E-01 (0,59)	0,032
106	2,6	6,6	8,3	2,6E-05 (0,83)	1,9E-3 (0,66)	8,5E-01 (0,57)	0,035

## 2.2 Task a2. Studio elettrochimico di celle complete in scala di laboratorio

### 2.2.1 Caratterizzazione elettrochimica in EC: DMC- LiPF<sub>6</sub> 1M di celle litio-ione con catodi di UNIBO a base di LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/C65 e anodi di nanocomposito di silicio e di grafene ossido ridotto

UNIBO ha ricevuto a Luglio 2014 dall'Università di Camerino (UNICAM) due stese di materiale anodico, su collettori di Cu, a base di nanocomposito di silicio e di grafene ossido ridotto (Si/RGO): la stesa #1 con carico medio di 0,53 mg cm<sup>-2</sup> e la stesa #2 con carico medio di 1,20 mg cm<sup>-2</sup>. Da ogni stesa sono stati ritagliati con il puncher elettrodi circolari di diametro 0,9 cm (area 0,636 cm<sup>2</sup>) e pressati a 10 tons cm<sup>-2</sup>, come indicato da UNICAM. Nelle Tabelle 5 e 6 sono riportati i pesi degli elettrodi rispettivamente della stesa #1 e #2; il carico di materiale attivo è stato valutato in base alla composizione indicata da UNICAM.

**Tabella 5. Elettrodi a base di nanocomposito di silicio e di Si/RGO. Stesa #1**

Codice Elettrodo	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>
SiRGO_a1	0,65	0,46	0,72
SiRGO_a2	0,53	0,37	0,58
SiRGO_a3	0,39	0,27	0,42
SiRGO_a4	0,62	0,43	0,68
SiRGO_a5	0,51	0,36	0,57
SiRGO_a6	0,42	0,29	0,46
SiRGO_a7	0,57	0,40	0,63
SiRGO_a8	0,41	0,29	0,45
SiRGO_a9	0,42	0,29	0,46
SiRGO_a10	0,39	0,27	0,42

**Tabella 6. Elettrodi a base di nanocomposito di silicio e Si/RGO. Stesa #2**

Codice Elettrodo	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>
SiRGO_b1	1,08	0,76	1,19
SiRGO_b2	0,95	0,67	1,05
SiRGO_b3	0,90	0,63	0,99
SiRGO_b4	0,90	0,63	0,99
SiRGO_b5	1,03	0,72	1,13
SiRGO_b6	0,97	0,68	1,07
SiRGO_b7	0,96	0,67	1,05
SiRGO_b8	0,94	0,66	1,04
SiRGO_b9	0,91	0,64	1,01
SiRGO_b10	1,09	0,76	1,19

Tali anodi sono stati abbinati a catodi di LNMO/C65 per l'assemblaggio e la caratterizzazione elettrochimica di celle litio-ione.

Prima dell'assemblaggio delle celle, entrambi gli elettrodi sono stati condizionati in celle a T BOLA, con contro elettrodo ed elettrodo di riferimento di Li, con doppio separatore Whatman GF/D, a 30°C in EC: DMC - LiPF<sub>6</sub> 1M con 1,5% p/p di monofluoroetilen carbonato (F<sub>1</sub>EC) come additivo per favorire la formazione di un buono strato di passivazione (SEI) sulla superficie dell'anodo. Dal momento che questi anodi devono essere abbinati a catodi ad alto potenziale, è stato necessario utilizzare come additivo il F<sub>1</sub>EC piuttosto che il vinilen carbonato in quanto quest'ultimo, come ben noto, non è stabile ad elevati potenziali.

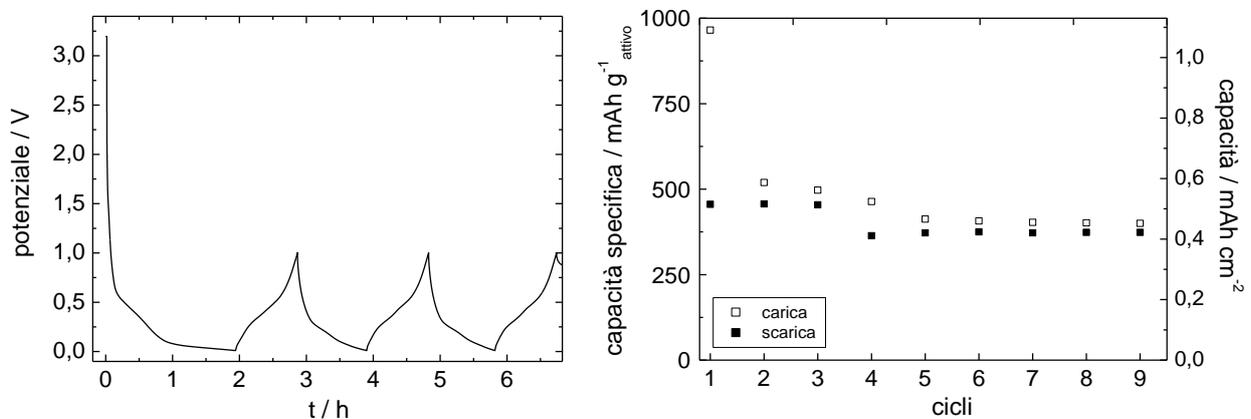
Sulla base dei risultati elettrochimici trasmessi da UNICAM, gli elettrodi di Si/RGO sono stati preciclati a  $500 \text{ mA g}^{-1}$ , corrispondente a  $C/2$ , in modo da minimizzare il forte calo di capacità, mentre gli elettrodi di LNMO/C65 sono stati preciclati a  $C/3$  (calcolata rispetto alla capacità teorica di  $146,7 \text{ mAh g}^{-1}$ ) e a  $1C$  effettiva.

La Tabella 7 riporta le composizioni elettrodiche e i carichi degli elettrodi Si/RGO e LNMO/C65 selezionati per l'assemblaggio della cella litio-ione.

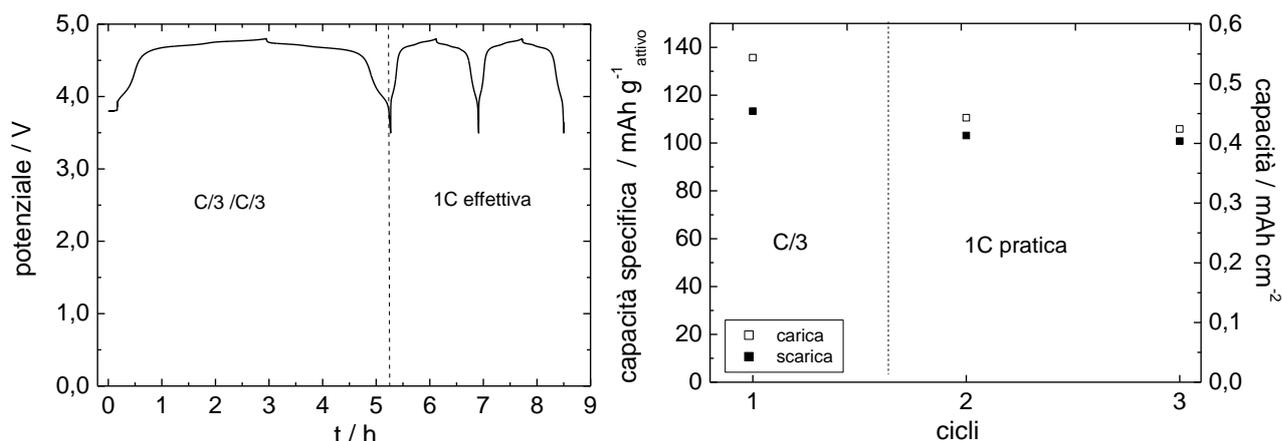
**Tabella 7. Elettrodi di grafene ossido ridotto e di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$**

elettrodo composito	composizione elettrodica	massa composito	carico composito	massa attivo	carico attivo
		mg	$\text{mg/cm}^2$	Mg	$\text{mg/cm}^2$
Si/RGO (stesa #2)	70% – Si/RGO 10% – Super P 20% – PAA	1,03	1,62	0,72	1,13
LNMO/C65	85% – LNMO 10% – C65 4,3% – PVdF Kynar HSV 900	3,01	4,73	2,55	4,01

I profili di potenziale e le capacità di entrambi gli elettrodi sono riportati nelle Figure 14 e 15, rispettivamente.



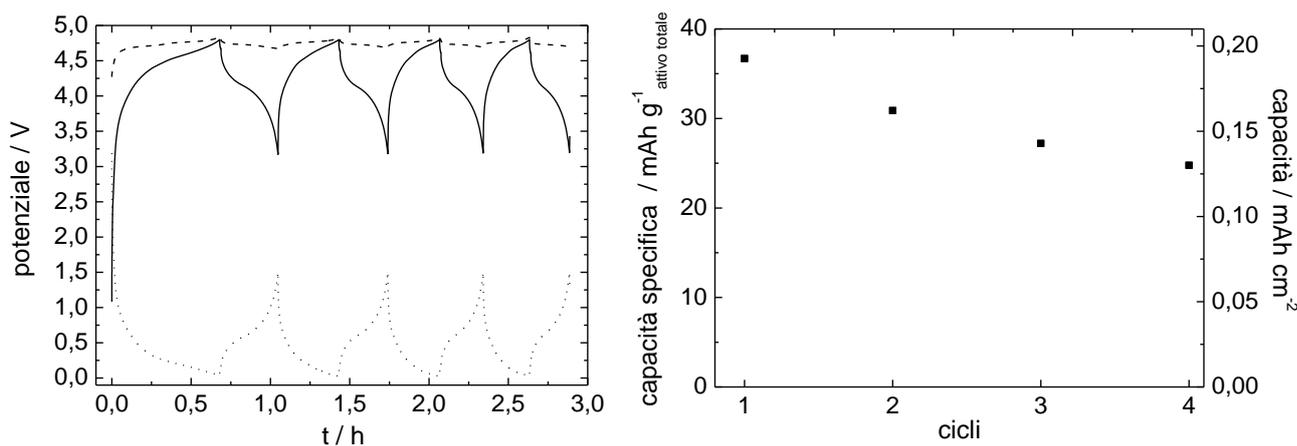
**Figura 14. Profili di potenziale dell'elettrodo di Si/RGO vs. Li e capacità (in  $\text{mAh g}^{-1}$  attivo e in  $\text{mAh cm}^{-2}$ ) dell'elettrodo durante i cicli a  $C/2$  a  $30^\circ\text{C}$  in EC: DMC -  $\text{LiPF}_6$  1M - 1,5% p/p  $\text{F}_1\text{EC}$ . Cut-off di potenziale di carica/scarica di 0,01 e 1,00 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ .**



**Figura 16. Profili di potenziale dell'elettrodo di LNMO/C65 vs. Li e capacità (in mAh g<sup>-1</sup> attivo e in mAh cm<sup>-2</sup>) dell'elettrodo durante i cicli a C/2 a 30°C in EC: DMC - LiPF<sub>6</sub> 1M - 1,5% p/p F<sub>1</sub>EC. Cut-off di potenziale di carica/scarica di 3,5 e 4,8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.**

Come si può osservare dalle figure, alla fine del preciclaggio i due elettrodi erano bilanciati in capacità; il Si/RGO erogava una capacità di 0,42 mAh cm<sup>-2</sup> (0,566 mA cm<sup>-2</sup>), corrispondente a 374 mAh g<sup>-1</sup> a C/2 teorica, e il LNMO/C65 erogava una 0,40 mAh cm<sup>-2</sup> (0,525 mA cm<sup>-2</sup>), corrispondente a 101 mAh g<sup>-1</sup> a 1C effettiva. Con tali elettrodi è stata pertanto assemblata la cella SiRGOLNMO\_Be10 in cella a T BOLA con riferimento di litio (rapporto fra la massa del materiale attivo del catodo e dell'anodo era di 3,54), fissando come cut-off di potenziale di carica e scarica 4,8 e 3,0 V per la cella, 4,85 V e 3,50 V vs. Li per il catodo e di 0,01 V e 1,5 V vs. Li per l'anodo.

La Figura 17 mostra i risultati dei primi quattro cicli profondi di carica/scarica della cella alla corrente di 0,525 mA cm<sup>-2</sup>. In particolare, la Figura mostra i profili di potenziale della cella e di ciascun elettrodo e la capacità della cella riferita alla somma della massa dei materiali attivi dei due elettrodi oltre a quella per area geometrica unitaria.



**Figura 17. Profili di potenziale della cella (linea continua), del catodo (linea tratteggiata) e dell'anodo (linea punteggiata) in EC: DMC - LiPF<sub>6</sub> 1M - 1,5% p/p F<sub>1</sub>EC e la capacità di scarica della batteria (in mAh g<sup>-1</sup> attivo totale e in mAh cm<sup>-2</sup>) durante i cicli di carica-scarica a 0,525 mA cm<sup>-2</sup>.**

Come si può osservare dalla Figura 17, la batteria presenta una forte perdita di capacità con il ciclaggio: durante la carica, mentre il catodo si carica completamente, l'anodo non riesce a caricarsi del tutto sebbene arrivi ad un potenziale di ca. 0,03 V, non di molto inferiore a quello del suo cut-off di carica (0,01 V vs. Li); durante la scarica, invece, il catodo non riesce a scaricarsi (non scende sotto 4,68 V vs. Li) in quanto

l'anodo raggiunge il potenziale di cut-off di 1,5 V e questo è dovuto allo sbilanciamento della capacità ciclabile dai due elettrodi.

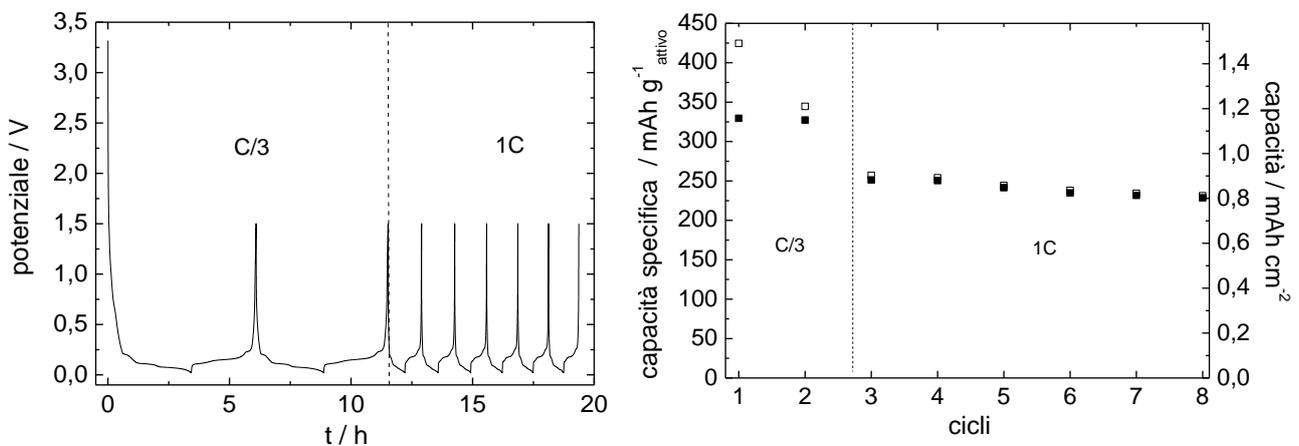
### 2.2.2 Caratterizzazione elettrochimica in EC: DMC- LiPF<sub>6</sub> 1M di celle litio-ione con catodi di UNIBO a base di LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/pRGO-C65 ed anodi di grafite.

UNIBO ha assemblato una cella di area 0,636 cm<sup>2</sup> con elettrodi bilanciati in capacità abbinando al catodo composito LNMO/pRGO-C65 un anodo a base di grafite SLA-1025 (Superior Graphite) già disponibile in laboratorio. La Tabella 8 riporta le composizioni elettrodiche e i carichi dei due elettrodi.

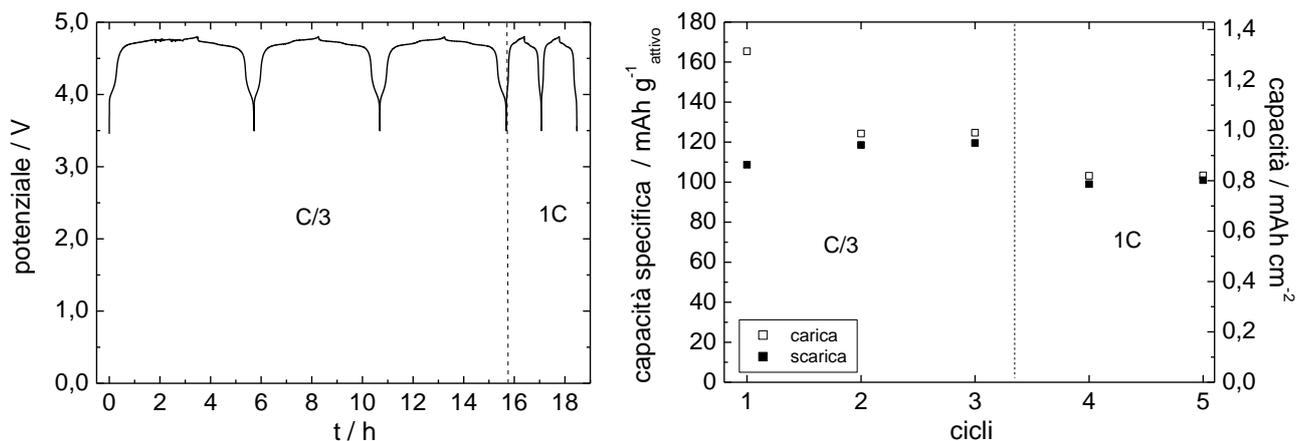
**Tabella 8. Elettrodi di grafite e di LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>**

elettrodo composito	composizione elettrodica	massa composito	carico composito	massa attivo	carico attivo
		mg	mg/cm <sup>2</sup>	mg	mg/cm <sup>2</sup>
grafite	89,0% – grafite 8,0% – PVdF Solef 5320 3,0% – PUREBLACK	2,52	3,96	2,24	3,52
LNMO/pRGO-C65	85,4% – LNMO 6,0% – C65 4,3% - pRGO 4,3% – PVdF Kynar HSV 900	5,92	9,31	5,06	7,96

Prima di assemblare la cella, entrambi gli elettrodi sono stati condizionati in celle a T BOLA, con contro elettrodo ed elettrodo di riferimento di Li, a 30°C in EC: DMC - LiPF<sub>6</sub> 1M con doppio separatore Whatman GF/D. L'elettrodo di grafite è stato preciclato per 2 cicli a C/3 e 6 cicli a 1C, mentre l'elettrodo di LNMO è stato preciclato per 4 cicli a C/3 e 2 cicli a 1C. Le correnti corrispondenti alle diverse C-rate sono state calcolate rispetto alla capacità teorica di 372 mAh g<sup>-1</sup> per l'anodo di grafite e di 146,7 mAh g<sup>-1</sup> per il catodo di LNMO. I profili di potenziale e le capacità di entrambi gli elettrodi sono riportati nelle Figure 18 e 19, rispettivamente.



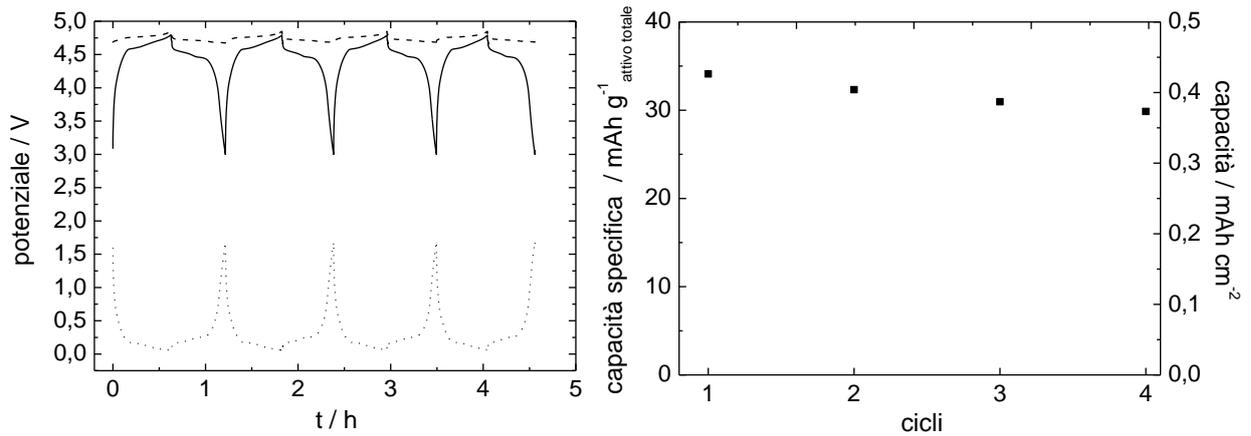
**Figura 18. Profili di potenziale dell'elettrodo di grafite vs. Li e capacità (in mAh g<sup>-1</sup> attivo e in mAh cm<sup>-2</sup>) dell'elettrodo durante i cicli a C/3 e 1C a 30°C in EC: DMC LiPF<sub>6</sub> 1M. Cut-off di potenziale di carica/scarica di 0,02 e 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.**



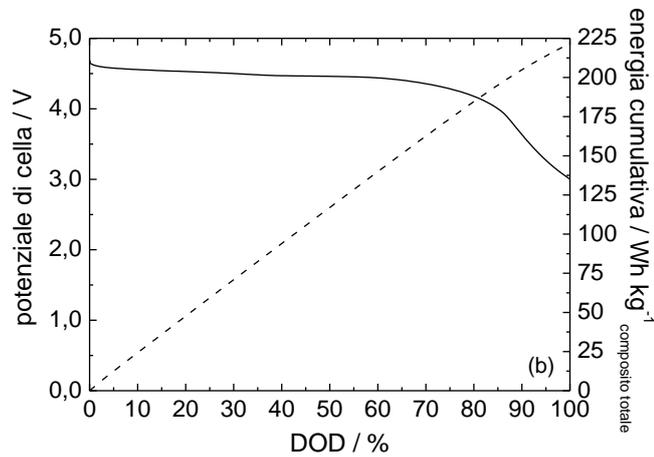
**Figura 19. Profili di potenziale dell'elettrodo LNMO/pRGO-C65 vs. Li e capacità (in mAh g<sup>-1</sup> attivo e in mAh cm<sup>-2</sup>) dell'elettrodo durante i cicli a C/3 e 1C a 30°C in EC: DMC LiPF<sub>6</sub> 1M. Cut-off di potenziale di carica/scarica di 3,5 e 4,8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.**

Come si può osservare dalle figure, alla fine del preciclaggio i due elettrodi erano bilanciati in capacità erogando entrambi 0,80 mAh cm<sup>-2</sup> a 1C teorica, corrispondente a 229 mAh g<sup>-1</sup> per la grafite e 101 mAh g<sup>-1</sup> per il LNMO. Con tali elettrodi è stata pertanto assemblata la cella SLALN05MO\_Ja11 in cella a T BOLA con riferimento di litio (rapporto fra la massa del materiale attivo del catodo e dell'anodo era di 2,26), fissando come cut-off di potenziale di carica e scarica 4,8 e 3,0 V per la cella, 4,85 V e 3,50 V vs. Li per il catodo e di 0,02 V e 2,0 V vs. Li per l'anodo.

La Figura 20 mostra i risultati dei primi quattro cicli profondi di carica/scarica della cella alla 2C effettiva, valutata sulla base di un primo ciclo a 1C teorica per il LNMO. In particolare, la Figura mostra i profili di potenziale della cella e di ciascun elettrodo e la capacità della cella riferita alla somma della massa dei materiali attivi dei due elettrodi oltre a quella per area geometrica unitaria, evidenziando come la carica fornita dalla cella risulti stabile in questi primi quattro cicli. Inoltre, la Figura 21 mostra il profilo di potenziale di scarica della cella e l'energia specifica (riferita alla soma delle masse dei composti dei due elettrodi) rimossa dalla cella vs. la profondità di scarica (DOD). A 100% di DOD la cella era in grado di fornire un'energia specifica di 220 Wh kg<sup>-1</sup> pari ad una potenza di 440 W kg<sup>-1</sup>. Questi risultati sono di grande interesse non solo per applicazioni stazionarie, ma anche per applicazioni nel trasporto mediante veicoli elettrici ibridi in cui il sistema batteria è ricaricato dalla rete elettrica (Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV). Infatti, il target di energia suggerito dal DOE (U.S. Department of Energy) per un PHEV minimo è 5,6 kWh erogata ad una potenza di 10 kW, riferita ad un pacco batteria di 60 kg. Considerando che oggi è possibile che il peso del pacco batteria sia solo doppio rispetto a quello dei materiali elettrodici, la cella grafite/LNMO/pRGO-C65 sviluppata da UNIBO, è in grado di fornire a livello di un pacco batteria di 60 kg un'energia totale di 6,6 kWh ad una potenza di 13,3 kW.



**Figura 20.** Profili di potenziale della cella (linea continua), del catodo (linea tratteggiata) e dell'anodo (linea punteggiata) in EC:DMC - LiPF<sub>6</sub> 1 M e la capacità di scarica della cella (in mAh g<sup>-1</sup> attivo totale e in mAh cm<sup>-2</sup>) durante i cicli di carica-scarica alla 2C effettiva.



**Figure 21.** Profilo di potenziale di scarica (linea continua) e energia specifica rimossa (linea tratteggiata) 2C effettiva vs. DOD della cella a 30°C in EC:DMC - LiPF<sub>6</sub> 1 M.

### 3 Conclusioni

In questo Rapporto Tecnico è stato descritto il lavoro condotto nell'ambito del Task a1 (Sintesi e caratterizzazione dei materiali catodici), ovvero lo studio dei materiali a base di  $\text{LiMnPO}_4$  e  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  e di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , a completamento di quello già relazionato nel 1° Rapporto Tecnico, e il lavoro condotto nell'ambito del Task a2 (Studio elettrochimico di celle complete in scala di laboratorio) che ha portato all'assemblaggio di celle litio-ione con i catodi sviluppati nel Task a1 dall'Università di Bologna e gli anodi sviluppati dall'Università di Camerino.

Per quanto riguarda il Task a1, lo studio si è focalizzato sull'ottimizzazione della sintesi di  $0,9 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (sintesi SSIB) con la preparazione in due step successivi di  $\text{LiMnPO}_4$  e di  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ . Gli elettrodi SSIB hanno mostrato capacità specifiche leggermente inferiori solo a quelle dell'elettrodo più sottile proveniente dalla sintesi SSI (sintesi in unico step) e capacità per area geometrica unitaria più elevate, in quanto sono stati preparati elettrodi con carichi maggiori, che tuttavia hanno mostrato una buona stabilità al ciclaggio e una buona efficienza coulombica. Inoltre, l'ipotesi che il materiale SSIB sia più conduttore rispetto all'SSI, viene confermata dalle misure di impedenza dalle quali si evince che la resistenza totale della cella con l'elettrodo SSIB è inferiore rispetto a quella della cella con l'elettrodo SSI, ed è principalmente attribuibile al catodo in base a misure di impedenza effettuate in configurazione a tre elettrodi. Pertanto, la sintesi SSIB, che prevede la preparazione di  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  in uno step successivo, è più efficace per l'ottenimento di un materiale più conduttore, sebbene la sintesi SSI risulti essere sicuramente più vantaggiosa dal punto di vista economico, sia in termini di tempo sia di energia.

Lo studio degli elettrodi compositi di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  commerciale ha dimostrato che anche in presenza di pRGO non vi sono effetti di dissoluzione del  $\text{Mn}^{2+}$ . Lo studio ha anche evidenziato che la C-rate ha un ruolo chiave sulla stabilità al ciclaggio. Inoltre, le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi con il ricoprimento di pRGO appaiono migliori sia in termini di capacità ciclata sia di stabilità rispetto a quelle degli elettrodi con SP o C65, che sono tra loro simili. L'effetto benefico del ricoprimento di pRGO sul ciclaggio viene anche confermato dalle misure di impedenza, dalle quali si evince che la resistenza totale degli elettrodi LNMO/pRGO-C65 (o SP) aumenta più lentamente durante il ciclaggio rispetto a quella degli elettrodi con solo SP o C65. Questo probabilmente è da imputare alla presenza del ricoprimento di pRGO che protegge l'elettrodo dalle reazioni collaterali responsabili della formazione di un SEI con bassa conducibilità elettronica e che, a sua volta, influenza negativamente la resistenza al trasferimento di carica.

Per quanto riguarda il Task a2, è stato affrontato uno dei problemi più critici per lo sviluppo di una cella litio-ione, ovvero il bilanciamento delle masse elettrodiche, particolarmente cruciale quando si lavora con elettrodi realizzati in scala di laboratorio e con anodi che mostrano elevate capacità irreversibili. Questo infatti comporta il dover condizionare gli elettrodi prima dell'assemblaggio di una cella completa, preciclandoli in semicelle vs. Li, con lo scopo di prevenire lo sbilanciamento delle loro capacità con la conseguente perdita di capacità specifica della cella durante il ciclaggio.

Sono state assemblate celle con catodi a base di LNMO e anodi di Si/RGO o di grafite e sono state caratterizzate mediante cicli profondi di carica/scarica galvanostatica a  $30^\circ\text{C}$ . La cella con anodo di Si/RGO e catodo di LNMO/C65 in EC:DMC-LiPF<sub>6</sub>-F<sub>1</sub>EC ha mostrato un calo di capacità dovuto al forte sbilanciamento degli elettrodi durante il ciclaggio. La cella con anodo di grafite e catodo di LNMO/p-RGO, testata a 2C effettiva in EC:DMC - LiPF<sub>6</sub>, ha mostrato, invece, risultati soddisfacenti e di grande interesse, sia in termini di energia che di potenza, non solo per applicazioni stazionarie, ma anche per applicazioni nel trasporto mediante PHEV.

## 4 Abbreviazioni ed acronimi

CC: corrente costante

CV: potenziale costante

DMC: dimetilcarbonato

EC: etilcarbonato

F<sub>1</sub>EC: monofluoroetilen carbonato

NMP: N-metilpirrolidone

PVdF: polivinilenfluoruro

SEM: *scanning electron microscopy*, microscopia elettronica a scansione

TGA: *thermogravimetric analysis*, analisi termogravimetrica

VC: voltammetria ciclica

EDS: *energy dispersion spectroscopy*, spettroscopia in emissione di energia

XRD: *X-Ray diffraction*, diffrazione di raggi X

## Allegato – Curriculum Alma Mater Studiorum Università di Bologna

### Personale

Il gruppo di ricerca di Alma Mater Studiorum Università di Bologna (UNIBO) è costituito da:

3 strutturati

M. Mastragostino (Professore Ordinario fino al 31 ottobre 2011, poi Professore dell'Alma Mater)

C. Arbizzani (Ricercatrice confermata)

F. Soavi (Ricercatrice confermata)

1 Assegnista post dottorato

1 Assegnista di ricerca

1 Assegnista di ricerca/studente di dottorato

2 Laureandi

### Esperienza del gruppo di ricerca

Elettrochimica dei materiali per sistemi di accumulo e/o conversione di energia come batterie litio-ione e litio-aria, supercapacitori e celle a combustibile polimeriche. Il gruppo ha preso parte a numerosi progetti nazionali ed europei per lo sviluppo di dispositivi elettrochimici innovativi, anche con partner industriali a partire dal 1984.

### Strumentazione di laboratorio

Galvanostati/potenziostrati a canale singolo e multicanale, Dry box (atmosfera di Argon, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub><1 ppm), Stazione per test di PEMFC e DMFC, TGA, Analizzatori di risposta in frequenza (100 kHz -1 mHz), Mini coater a rullo, Mini doctor blade e spin coater, Microbilancia al quarzo, pHmetro, conduttimetro, Coulometro Karl Fisher, Titolatore automatico, Analizzatore laser delle dimensioni delle particelle, Mulino planetario, Forni, Forno tubulare, Forno a microonde scientifico, Metallizzatore, Pressa con controllo di temperatura, Apparato per misure spettroelettrochimiche (UV/Vis/NIR), Apparato per misure di conducibilità a 4 punte, Apparato per porosimetria (micro e mesopori) e misure di adsorbimento di acqua sulla base di isoterme di adsorbimento di gas, Setacciatore analitico di polveri, Elettrodi a disco rotante

### Progetti di Ricerca dal 2005 ad oggi

2005-2008 FISR2001 (Sviluppo di membrane protoniche composite e di configurazioni elettrodiche innovative per celle a combustibile con elettrolita polimerico)

2006-2008 PRIN2005 (Materiali nanostrutturati per batterie al litio di interesse per l'elettronica mobile, i dispositivi biomedicali ed il controllo dell'ambiente)

2006-2008 Contratto UE (Ionic liquide-based hybrid power supercapacitor) ILHYPOS

2008-2009 PRIN 2007 (Litio ferro fosfato come materiale catodico per batterie al litio per HEV e per l'accumulo di energia da fonti rinnovabili intermittenti)

2009-2010 Progetto CARIPO (Sistemi catalitici innovativi esenti da platino per celle a combustibile con membrane a scambio protonico (PEMFCs) per un trasporto sostenibile)

2009-2010 Progetto ENI (Batterie innovative al litio per accumulo da sorgenti di energia rinnovabili e per un trasporto su strada sostenibile)

2009-2012 Accordo di Collaborazione MSE-ENEA

2011-2013 Contratto UE (Advanced Fluorinated Materials for High Safety, Energy and Calendar Life Lithium Ion Batteries) AMELIE - VII Programma Quadro FP7-2010-GC-ELECTROCHEMICAL STORAGE (contract no. 265910)

2011-2013 Contratto UE (Lithium-Air Batteries with split Oxygen Harvesting and Redox processes) LABOHR - VII Programma Quadro FP7-2010-GC-ELECTROCHEMICAL STORAGE (contract no. 265971)

### **Pubblicazioni dal 2005 ad oggi**

- 1) A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2233-2237.
- 2) A. Missiroli, F. Soavi, M. Mastragostino, Increased performance of electrodeposited PtRu/C-Nafion catalysts for DMFC, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A110-A114.
- 3) M. Mastragostino, F. Soavi, I veicoli elettrici per un trasporto ad alto rendimento energetico e a basso impatto ambientale, *Atti della Conferenza Nazionale sulla Politica Energetica in Italia*, Università di Bologna, Bologna (2005).
- 4) A. Balducci, P. Simon, M. Mastragostino, F. Soavi, G. B. Appetecchi, S. Passerini, Hybrid supercapacitors with ionic liquids as solvent-free electrolytes, *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology*, Toulouse (2005) 519-521.
- 5) C. Arbizzani, M. Lazzari, M. Mastragostino, Lithiation/delithiation performance of  $Cu_6Sn_5$  with carbon paper as current collector, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A289-A294
- 6) C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, M. Mastragostino, Carbon paper as three-dimensional conducting substrate for tin anodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 141 (2005) 149-155
- 7) C. Arbizzani, M. Lazzari, M. Mastragostino, Recent trends in research activity on lithium-ion batteries in Italy, *J. Power Sources*, 146 (2005) 3-9
- 8) S. Beninati, M. Fantuzzi, M. Mastragostino, F. Soavi, MW-assisted synthesis of SVO for ICD primary batteries, *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 483-487.
- 9) A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino, The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors, *Applied Physics A*, 82 (2006) 627-632.
- 10) C. Arbizzani, A. Balducci, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, F. Soavi, Hybrid supercapacitors with ionic liquid electrolytes, *ECS Transactions*, 1 (2006) 55-59.
- 11) C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino, Electrodeposited PtRu on cryogel carbon-Nafion supports for DMFC anodes, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 826-830.
- 12) C. Arbizzani, F. Soavi, M. Mastragostino, A novel galvanostatic polymerization for high specific capacitance poly(3-methylthiophene) in ionic liquid, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 735-737.
- 13) C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, M. Mastragostino, On the lithiation-delithiation of tin and tin-based intermetallic compounds on carbon paper current collector-substrate, *J. Power Sources*, 158 (2006) 635-640
- 14) C. Arbizzani, S. Fantinelli, M. Mastragostino, Batterie al litio per dispositivi biomedicali, *La Chimica e L'Industria*, 88 (3) (2006) 110-114
- 15) M. Lazzari, M. Mastragostino, F. Soavi, Capacitance response of carbons in solvent-free ionic liquid electrolytes, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 1567-1572.
- 16) C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino, Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 578-586.
- 17) M. Mastragostino, F. Soavi, Strategies for high-performance supercapacitors for HEV, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 89-93.
- 18) C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Electrode materials for ionic liquid-based supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 648-652.
- 19) C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Nevi, L. Rambelli, Polypyrrole: a drug-eluting membrane for coronary stents, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3274-3279
- 20) C. Arbizzani, S. Beninati, L. Damen, M. Mastragostino, Power and temperature controlled microwave synthesis of SVO, *Solid State Ionics* 178 (2007) 393-398
- 21) A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, *J. Power Sources* 165 (2007) 922-927
- 22) M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, High voltage, asymmetric EDLCs based on xerogel carbon and hydrophobic IL electrolytes, *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 490-496.

- 23) M. Bisio, M. Mastragostino, M. Montanino, S. Passerini, F. Soavi, Electropolymerization of poly(3-methylthiophene) in pyrrolidinium-based ionic liquids for hybrid supercapacitors, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7967-7971.
- 24) C. Arbizzani, M. Bisio, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Safe, high-energy supercapacitors based on solvent-free ionic liquid electrolytes, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1575-1579.
- 25) C. Arbizzani, S. Beninati, F. Soavi, A. Varzi, M. Mastragostino, Supported PtRu on mesoporous carbons for direct methanol fuel cells, *Journal Power Sources* 185 (2008) 615-620.
- 26) C. Arbizzani, M. Bisio, E. Manferrari, M. Mastragostino, Methanol oxidation by pEDOT-pSS/PtRu in DMFC, *J. Power Sources*, 178 (2008) 584-590
- 27) C. Arbizzani, M. Bisio, E. Manferrari, M. Mastragostino, Passive DMFCs with PtRu catalyst on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene-4-sulphonate support, *J. Power Sources*, 180 (2008) 41-45
- 28) C. Arbizzani, S. Beninati, A. Varzi, M. Mastragostino, PtRu supported on mesoporous carbons for DMFC application, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells, FDFC 2008 Proceedings* (ISBN 978-2-7466-0413-1), pp. 1-6
- 29) S. Beninati, L. Damen, M. Mastragostino, MW-assisted synthesis of LiFePO<sub>4</sub> for high power application, *J. Power Sources* 180 (2008) 875-879
- 30) S. Beninati, D. Semeraro, M. Mastragostino, Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons, *Absorption Science & Technology* 26 (2008) 721-734
- 31) M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Dynamic Pulse Power and Energy of Ionic-Liquid-Based Supercapacitor for HEV Application, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) A661-A666.
- 32) M. Mastragostino, F. Soavi, *Electrochemical Capacitors: Ionic Liquid Electrolytes*, in J. Garche, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand, and B. Scrosati editors, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol. 1, Amsterdam:Elsevier, 2009, 649-657.
- 33) S. Beninati, L. Damen and M. Mastragostino, Fast sol-gel synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C for high power lithium-ion batteries for hybrid electric vehicle application, *J. Power Sources*, 194 (2009) 1094-1098
- 34) C. Arbizzani, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, M. Conte, ILHYPOS Ionic Liquid-based Supercapacitors, *ECS Transactions*, 25 (2010) 25-30.
- 35) M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Mesoporous Carbon Design for Ionic Liquid-based, Double-layer supercapacitors, *Fuel Cells* 10 (2010) 840-847.
- 36) C. Arbizzani, S. Beninati, M. Mastragostino, A three-dimensional carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> electrode for high-power applications, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010) 7-11
- 37) C. Arbizzani, A. Donnadio, M. Pica, M. Sganappa, A. Varzi, M. Casciola, M. Mastragostino, Methanol permeability and performance of Nafion-zirconium phosphate composite membranes in active and passive direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*, 195 (2010) 7751-7756
- 38) G. Ferrara, C. Arbizzani, L. Damen, R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, M. Mastragostino, Nanostructured anode material for Li-ion batteries, *Adv. Sci. & Tech.* 72 (2010) 320-324
- 39) L. Damen, J. Hassoun, M. Mastragostino and B. Scrosati, Solid-state, rechargeable Li/LiFePO<sub>4</sub> polymer battery for electric vehicle application, *J. Power Sources* 195(2010)6902-6904
- 40) M. Lazzari, M. Mastragostino, A.G. Pandolfo, V. Ruiz, F. Soavi, Role of carbon porosity and ion size in the development of ionic liquid based supercapacitors, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) A22-A25.
- 41) C. Arbizzani, S. Righi, F. Soavi, M. Mastragostino, Graphene and carbon nanotube structures supported on mesoporous xerogel carbon as catalysts for oxygen reduction reaction in proton-exchange-membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 5038-5046.
- 42) F. De Giorgio, F. Soavi, M. Mastragostino, Effect of lithium ions on oxygen reduction in ionic liquid-based electrolytes, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 1090-1093.
- 43) G. Ferrara, L. Damen, C. Arbizzani, R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, M. Mastragostino, SnCo nanowire array as negative electrode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 1469 – 1473
- 44) C. Arbizzani, G. Gabrielli, M. Mastragostino, Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 (2011) 4801 – 4805

- 45) L. Damen, M. Lazzari, M. Mastragostino, Safe lithium-ion battery with ionic liquid-based electrolyte for hybrid electric vehicles, *J. Power Sources* 196 (2011) 8692 – 8695
- 46) S. Monaco, A. M. Arangio, F. Soavi, M. Mastragostino, E. Paillard, S. Passerini, An electrochemical study of oxygen reduction in pyrrolidinium-based ionic liquids for lithium/oxygen batteries, *Electrochim. Acta*, 83 (2012) 94– 104.
- 47) G. Ferrara, C. Arbizzani, L. Damen, M. Guidotti, M. Lazzari, F. G. Vergottini, R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, M. Mastragostino, High-performing Sn-Co nanowire electrodes as anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 211 (2012) 103-107
- 48) L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco, F. Veronesi, M. Mastragostino, Synthesis and characterization of carbon-coated  $\text{LiMnPO}_4$  and  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x=0.2, 0.3$ ) materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 218 (2012) 250-253
- 49) M. Lazzari, C. Arbizzani, F. Soavi, M. Mastragostino, EDLCs Based on Solvent-free Ionic Liquids in Supercapacitors - Materials, Systems and Applications, F. Beguin and E. Frackowiak Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 289-306, 2013 (ISBN 978-3-527-32883-3)
- 50) C. Arbizzani, L. Damen, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, Lithium-ion batteries and supercapacitors with ionic liquid based electrolytes for hybrid electric vehicle application in *Lithium Batteries: Advanced Technology and Applications*, B. Scrosati, K.M. Abraham, W. van Schalkwijk (Eds), John A. Wiley & Sons, p. 265-276, 2013 (ISBN 978-1-1181-8365-6)
- 51) F. Soavi, S. Monaco, M. Mastragostino, Catalyst-free porous carbon cathode and ionic liquid for high efficiency, rechargeable  $\text{Li}/\text{O}_2$  battery, *J. of Power Sources* 224 (2013) 115-119
- 52) C. Arbizzani, F. De Giorgio, L. Porcarelli, M. Mastragostino, V. Khomenko, V. Barsukov, D. Bresser, S. Passerini, Use of non-conventional electrolyte salt and additives in high-voltage graphite /  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  batteries, *J. Power Sources* 238 (2013) 17-20
- 53) S. Monaco, F. Soavi, M. Mastragostino, Role of Oxygen Mass Transport in Rechargeable  $\text{Li}/\text{O}_2$  Batteries Operating with Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1379–1382
- 54) C. Arbizzani, F. Colò, F. De Giorgio, M. Guidotti, M. Mastragostino, F. Alloin, M. Bolloli, Y. Molm  ret, J.-Y. Sanchez, A non-conventional fluorinated separator in high-voltage graphite/ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  cells, *J. of Power Sources* 246 (2014) 299-304
- 55) G. Ferrara, C. Arbizzani, L. Damen, M. Guidotti, M. Lazzari, F. G. Vergottini, R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri, M. Mastragostino, Toward Tin-Based High-Capacity Anode for Lithium-Ion Battery, *ECS Transactions*, 48 (1) 153-162 (2014)
- 56) F. Soavi, C. Arbizzani, M. Mastragostino, Leakage currents and self-discharge of ionic liquid-based supercapacitors, *J. Applied Electrochemistry* (2014) 44:491-496
- 57) C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Mastragostino, Characterization tests for plug-in hybrid electric vehicle application of graphite/ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  cells with two different separators and electrolytes, *Journal of Power Sources* 266 (2014) 170-174
- 58) C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Mastragostino, Battery parameters for hybrid electric vehicles. Chapter 3, *Advances in battery technologies for electric vehicles*, Woodhead Publishing, accettato per la pubblicazione
- 59) S. Monaco, F. De Giorgio, L. Da Col, Maxime Rich  , C. Arbizzani and M. Mastragostino, Electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  composite electrodes featuring different carbons and reduced graphene oxides, in preparazione

#### Presentazioni a Convegno di risultati del Progetto

- 1) C. Arbizzani, F. De Giorgio, M. Mastragostino, S. Monaco and F. Soavi, High-energy lithium batteries for electric transportation and stationary application. *XXXV Meeting of the Electrochemistry Group of the Spanish Royal Society of Chemistry and 1st E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for environment and Energy, July 14 to 16, 2014 in Burgos, Spain*