



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione di catodi ad alto potenziale

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI CATODI AD ALTO POTENZIALE

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi (Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”)

Giugno 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, Gestione e Sviluppo del Sistema elettrico Nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Ottimizzazione e produzione di materiali elettrodici a più alte prestazioni e/o più basso costo e prove in celle da laboratorio

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: Catia Arbizzani

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI CATODICI A BASE DI LNMO.....	6
2.1.1 <i>Caratterizzazione morfologica delle formulazioni di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, C65 e additivi grafenici.</i>	6
2.1.2 <i>Preparazione degli elettrodi a base di LNMO</i>	8
2.1.3 <i>Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di LNMO</i>	8
2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI CATODICI A BASE DI LMVP	11
2.2.1 <i>Sintesi a stato solido di $0,6 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$</i>	11
2.2.2 <i>Sintesi a stato solido di $0,6 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}/\text{C}$</i>	13
2.2.3 <i>Caratterizzazione strutturale e morfologica di $0,6 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$</i>	13
2.2.4 <i>Caratterizzazione elettrochimica di $0,6 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$</i>	15
Elettrodi compositi basati su A42 (LMVP=83,1% p/p).....	15
Elettrodi compositi basati su A44 (LMVP=82,6% p/p).....	18
Elettrodi compositi basati su A82 (LMVP=82,8% p/p) e A84 (LMVP=82,9% p/p).....	20
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI $0,6 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{RGO}/\text{C}$	20
Elettrodi compositi basati su A4GO2 (LMVP=81,6% p/p)	21
Elettrodi compositi basati su A44 con RGO (LMVP= 82,6% p/p).....	22
Confronto tra elettrodi compositi A42 (LMVP 83,1% p/p) e A44 (LMVP 82,6% p/p) a 30° e 50°C.....	23
Confronto tra elettrodi compositi A42 (LMVP 83,1% p/p) e A44 (LMVP 82,6% p/p) con RGO a 30°C.....	24
2.4 PREPARAZIONE DEI MATERIALI ELETTRODICI SELEZIONATI CON LEGANTE IN MEZZO ACQUOSO (PVAc) E CARATTERIZZAZIONE.....	24
2.5 SINTESI DI $0,6 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ PER ENEA.	26
3 CONCLUSIONI.....	27
4 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI	29
5 RIFERIMENTI	29

Sommario

Nel presente Rapporto Tecnico sono descritte le attività, svolte nell'ambito della sintesi e caratterizzazione dei materiali catodici, relative alla preparazione di elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ commerciale (LNMO) con diversi additivi conduttori (quali grafene ossido ridotto, parzialmente ridotto e carbon black) e con diversi leganti, e alla nuova sintesi a stato solido di materiali (LMVP) a base di LiMnPO_4 e $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$. Cambiando i parametri di sintesi quali tempi di calcinazione e di pirolisi, sono stati ottenuti quattro materiali a base di LMVP che sono stati caratterizzati mediante XRD, TGA, SEM, EDS e TEM. L'aggiunta di grafene ossido in fase di sintesi ha portato a un quinto materiale a base di LMVP.

Gli elettrodi a base di LNMO e di LMVP, contenenti come legante il polivinilidenedifluoruro (PVdF), sono stati caratterizzati elettrochimicamente in semicelle vs. litio per valutarne la capacità di scarica e la stabilità a ripetuti cicli. Sono state inoltre eseguite misure di resistività dei materiali elettrolici depositati su Mylar per studiare l'effetto dell'aggiunta o del mescolamento degli additivi grafenici. Sono state condotte, e sono tuttora in corso, prove su elettrodi preparati utilizzando LNMO e polivinilacetato (PVAc) come legante in soluzione acquosa.

Sulla base dei risultati ottenuti, fra i diversi materiali sintetizzati è stato selezionato quello denominato A44, cioè LMVP preparato con 4 ore di calcinazione e 4 ore di pirolisi, e il $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ con aggiunta di RGO commerciale mescolato al carbon black in fase di preparazione di elettrodi.

È stato preparato e caratterizzato un campione di 7,3 grammi di A44 (denominato C44) che è stato inviato ad ENEA per la preparazione degli elettrodi. È stato inoltre inviato un campione di LNMO e uno di RGO.

1 Introduzione

L'attività dell'Università di Bologna ha avuto 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.

La ricerca è stata rivolta ai migliori materiali ottenuti lo scorso anno, appartenenti a due tipologie diverse: l'ossido misto $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) operante a un potenziale di 4,7-4,75 V e il fosfato misto LiMnPO_4 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ (LMVP) operante a un potenziale medio di 3,8 V, intrinsecamente più stabile. Sulla base dei risultati dello scorso anno, nell'ambito del Task a1 (Sintesi e caratterizzazione dei materiali catodici) si è ottimizzata la stechiometria del LMVP passando da 0,9 LiMnPO_4 0,1 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ a 0,6 LiMnPO_4 0,4 $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$, ottenendo un materiale in grado di dare valori di capacità specifica di circa 100 mAh g^{-1} a 30°C con ottima stabilità e possibilità di operare anche ad alte C-rate, fino a 10C. I tempi di sintesi sono stati ottimizzati, riducendo soprattutto i tempi dei trattamenti termici.

LNMO commerciale è stato trattato con grafene ossido parzialmente (pRGO) o totalmente ridotto (RGO): nel 2° Rapporto tecnico del 2014 era stato utilizzato il pRGO che, per la presenza dei gruppi ossigenati ancora parzialmente presenti sulla sua superficie, si pensava fornisse un miglior ricoprimento delle particelle di LNMO rispetto al RGO, con un positivo effetto sulle prestazioni elettrochimiche del materiale. Un buon ricoprimento, oltre ad aumentare la conducibilità elettronica protegge l'elettrodo dalle reazioni parassite con l'elettrolita, rallentando l'accrescimento dello strato di passivazione all'interfase catodo/elettrolita. Anche LMVP è stato trattato con grafene ossido ridotto per migliorare le proprietà conduttrici e di interfase. Sono stati infine preparati elettrodi da sospensioni acquose utilizzando polivinilacetato (PVAc) come legante per migliorare la compatibilità ambientale della procedura di preparazione dei catodi.

Tali materiali sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e strutturale e dal punto di vista elettrochimico, testando gli elettrodi in semicelle vs. litio in elettrolita convenzionale, etilene carbonato (EC)- dimetilcarbonato (DMC), EC:DMC e sale di litio LiPF_6 , mediante cicli di carica a corrente costante (CC) oppure CC seguita da carica a potenziale costante (CV) con scarica CC a diverse C-rate, fino a 10C, e test per la valutazione della capacità di scarica e della stabilità delle celle a ripetuti cicli.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Si è continuato a lavorare 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, quali carbon black Super C65 (C65, Timcal), grafene ossido ridotto (RGO, Nanoinnova) e grafene ossido parzialmente ridotto (pRGO) prodotto in laboratorio a partire da grafene ossido (GO, Nanoinnova) e relazionato lo scorso anno, e diverse modalità di miscelazione. Si è lavorato anche sulla sintesi dei materiali a base di LiMnPO_4 e $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, ottimizzando ulteriormente le condizioni di sintesi e di preparazione degli elettrodi.

Per quanto riguarda la caratterizzazione dei materiali sintetizzati, le analisi XRD sono state eseguite con un diffrattometro *Philips X'Ceerator* (sorgente Cu K_α con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ e filtro di Ni, con acquisizione continua nel range di $10^\circ\text{-}80^\circ$ di 2θ per LNMO e $15^\circ\text{-}50^\circ$ per LMVP). Le immagini SEM sono state acquisite con un apparato *Zeiss EVO 50* equipaggiato con un sistema per l'analisi EDS e le immagini TEM con un apparato *Philips 62 CM100* (tensione di accelerazione 80 kV). Le TGA sono state eseguite con un'apparecchiatura *TA Q50* in Ar (40%, gas di bilanciamento)- 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) o il PVAc (Vinavil[®]) 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 5 biglie di vetro a 3000 giri/min. Le stese (ca. 9 x 15 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 un *Mini Coating machine (Hohsen Corp.)* con distanza del rullo di 10 mil (250 μm) e velocità 10 (0,3 cm s^{-1}). Le stese venivano quindi seccate in stufa a 80°C per una notte. Da tali stese venivano punzonati gli elettrodi (area 0,636 cm^2), che erano poi pressati mediante pressa idraulica *ICL-E-Z press 12 ton* (5 ton o 7862 kg cm^{-2} per 1 minuto per gli elettrodi a base di LMNO e 6 ton o 9434 kg cm^{-2} per 3 minuti per gli elettrodi a base di LMVP)¹ e seccati in forno *Buchi* a $100\text{-}120^\circ\text{C}$ per 2 h sotto vuoto dinamico. Quindi gli elettrodi erano pesati e conservati in dry box fino all'uso. Sono state eseguite misure di resistività dei materiali elettrodi depositati su Mylar per studiare l'effetto dell'aggiunta o del mescolamento degli additivi grafenici utilizzando un'apparecchiatura Jandel per la misura a quattro punte su campioni seccati e pressati.

E' stata condotta quindi la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi in celle a T *BOLA* in Teflon, in configurazione a 3 elettrodi, con elettrodo di riferimento di litio e contro elettrodo di litio in eccesso e in presenza di EC:DMC-LiPF₆ 1M (LP30, BASF) utilizzando un separatore in fibra di vetro (Whatman GF/D). La caratterizzazione è stata condotta mediante voltammetrie cicliche e misure di impedenza a 30°C e mediante cicli galvanostatici di carica/scarica a diverse C-rate alla temperatura di 50°C e 30°C per gli elettrodi a base di LMVP e di 30°C per gli elettrodi a base di LNMO.

2.1 Caratterizzazione dei materiali catodici a base di LNMO

2.1.1 Caratterizzazione morfologica delle formulazioni di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, C65 e additivi grafenici.

Sono state realizzate differenti formulazioni di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO), carbone Super C65 (C65) e grafene ossido ridotto (RGO) con l'ordine di aggiunta e i rapporti in peso indicati di seguito: LNMO/C65 (85:5 p/p), LNMO/RGO (85:5 p/p), LNMO/C65/RGO (85:5:5 p/p) e LNMO/RGO/C65 (85:5:5 p/p).

In Figura 1 sono riportate le immagini TEM di LNMO/C65/RGO, LNMO/RGO/C65 e di LNMO/pRGO realizzato lo scorso anno mediante mescolamento delle polveri di LNMO e pRGO in etanolo [1, 2]. Indipendentemente dalla procedura di mescolamento, i compositi contenenti sia C65 che RGO sono costituiti da particelle di carbone adese al LNMO, il tutto a contatto con foglietti di grafene. Si osserva la medesima situazione anche nell'immagine TEM del composito in cui è presente il pRGO, a eccezione del C65 che non era presente nella formulazione. Nella Figura 1b si osservano le particelle di LNMO a diretto contatto con gli strati grafenici: ci si aspetta che questo tipo di struttura abbia un'influenza positiva sulla conduttività elettronica e sulla stabilità del materiale composito diminuendo la superficie di contatto tra LNMO e elettrolita. Gli strati di RGO potrebbero proteggere la superficie di LNMO dai prodotti di reazioni collaterali che si possono formare operando ad alti potenziali.

¹ La pressione è stata valutata considerando la forza esercitata dalla pressa sull'elettrodo di area 0,636 cm^2 .

In Figura 2 vengono riportate le immagini SEM delle composizioni LNMO, LNMO/C65, LNMO/pRGO, LNMO/RGO e LNMO/C65/RGO (Figure 2a – 2e rispettivamente) che evidenziano un’ampia distribuzione delle dimensioni degli aggregati.

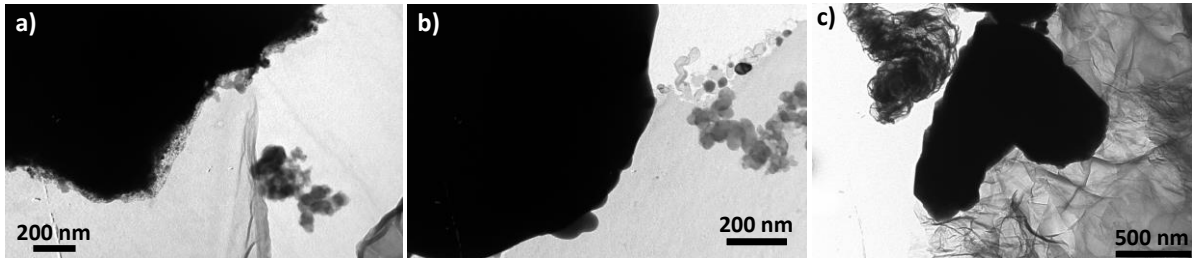


Figura1. ImmaginiTEM di a) LNMO/RGO/C65 (x64000), b) LNMO/C65/RGO (x92000), c)LNMO/pRGO (x46000)

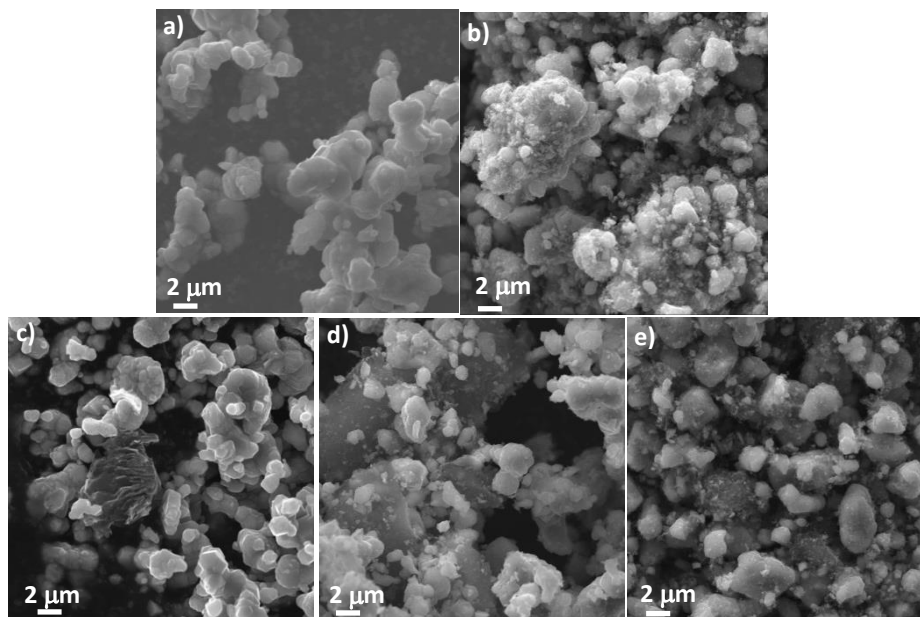


Figura 2. Immagini SEM (x10000) delle formulazioni a) LNMO, b) LNMO/C65, c) LNMO/pRGO/C65, d)LNMO/RGO and e) LNMO/C65/RGO.

2.1.2 Preparazione degli elettrodi a base di LNMO

Sono stati realizzati elettrodi a base di LNMO commerciale con formulazione: 85% p/p di LNMO, 5% di legante PVdF e 10% di additivi conduttori (C65, RGO e pRGO).

Le polveri sono state mescolate in omogeneizzatore Ultra-Turrax e le stese dei materiali compositi a base di LNMO sono state preparate con un Mini Coating Machine; sono stati ritagliati elettrodi circolari di area 0,636 cm², pressati a 5 ton per 1 minuto e seccati sotto vuoto.

In Tabella 1 viene riportato il carico degli elettrodi e la composizione. Lo studio degli effetti delle differenti tipologie di mescolamento degli additivi conduttori utilizzati è di fondamentale importanza per capire quali sono le modalità di mescolamento più opportune per rendere evidenti gli effetti degli additivi grafenici in termini di conducibilità elettronica e stabilità al ciclaggio.

Tabella 1 Elettrodi a base di LNMO per la caratterizzazione elettrochimica

Sigla	Composizione (% p/p)	Codice Elettrodo	Carico materiale attivo
LNMO/C65	85 % LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 10 % Carbone Super C65 5 % PVdF	Bb2	5,13 mg cm ⁻²
		Be9	4,40 mg cm ⁻²
		A15	9,33mg cm ⁻²
		Ba7	9,30 mg cm ⁻²
LNMO/RGO	85 % LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 10 % Carbone Super C65 5 % PVdF	Ea5	4,96 mg cm ⁻²
LNMO/C65/RGO	85 % LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 5 % Carbone Super C65 5 % Grafene ossido ridotto 5% PVdF	D17	4,06 mg cm ⁻²
		G11	9,58 mg cm ⁻²
		N3	9,30mg cm ⁻²
LNMO/RGO/C65	85 % LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 5 % Grafene ossido ridotto 5 % Carbone Super C65 5% PVdF	Ob1	4,92 mg cm ⁻²
		Oa4	6,12 mg cm ⁻²
		Oa6	6,35 mg cm ⁻²
LNMO/pRGO/C65	85 % LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ 4.25 % Grafene ossido parzialmente ridotto 6 % Carbone Super C65 4.75% PVdF	Ma1	9,46 mg cm ⁻²
		Ma10	10,25 mg cm ⁻²
		Mb2	5,73 mg cm ⁻²

2.1.3 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi a base di LNMO

Per valutare l'effetto del pRGO e dell'RGO sulle proprietà elettrochimiche degli elettrodi compositi sono stati effettuati cicli di carica/scarica galvanostatici a differenti C-rate. Nonostante la scheda tecnica del LNMO raccomandi una velocità di carica/scarica massima di 5C, abbiamo effettuato dei cicli a 10C per meglio evidenziare l'impatto degli additivi grafenici sulla discharge capability. La Figura 3a riporta la capacità di scarica degli elettrodi di composizione LNMO/C65, LNMO/RGO, LNMO/C65/RGO, LNMO/RGO/C65 e LNMO/pRGO/C65 riportato per confronto. Nei 26 cicli galvanostatici di carica/scarica, fra 4,8 e 3,5 V vs. Li⁺/Li, gli elettrodi sono stati caricati a C/3 e scaricati a C/3 nei primi 4 cicli, mentre nei cicli successivi sono stati scaricati a C/2, 1C, 2C, 5C, 10C e infine a C/3. In figura è anche riportata la percentuale di carica recuperata, calcolata dal rapporto percentuale tra la capacità di scarica e la capacità di carica, per il primo e quarto ciclo a C/3 e per il terzo ciclo di ogni C-rate successiva. La percentuale di carica recuperata va da 77% a 91% al primo ciclo di ogni composito, eccetto quello di composizione LNMO/RGO che mostra un 70% di carica recuperata, mentre va da 86% a 98% ai terzi cicli, anche alle C-rate più alte. Nel primo ciclo la bassa quantità di carica recuperata è dovuta a processi irreversibili responsabili in parte della formazione di uno strato superficiale sul catodo [3].

La Figura 3b mostra la ritenzione di capacità percentuale alle differenti C-rate calcolata dal rapporto tra la capacità di scarica del terzo ciclo alle differenti C-rate e quella del terzo ciclo a C/3. L'effetto del RGO qui è più evidente in termini di ritenzione di capacità e in termini di capacità recuperata dopo i cicli a elevate C-rate. La Figura 3 dimostra che l'aggiunta del RGO, mescolato direttamente con il LNMO prima o dopo l'aggiunta del C65, influenza positivamente la ciclabilità della cella, in particolare a elevate C-rate, grazie a un effetto sinergico con il C65, permettendo di realizzare elettrodi che hanno prestazioni paragonabili a quelli con il pRGO. La sola presenza del RGO non è sufficiente ad assicurare una buona ciclabilità della cella nonostante l'additivo grafenico abbia una bassa resistività rispetto a quella del C65 (0,014 ohm cm vs. 0,2 ohm cm). Infatti, le resistività delle stese dei compositi LNMO/C65, LNMO/C65/RGO e LNMO/pRGO/C65 erano rispettivamente 4,3 ohm cm, 2,1 ohm cm e 3,3 ohm cm, mentre quella di LNMO/RGO era $2,3 \cdot 10^3$ ohm cm, che giustifica le scarse prestazioni del materiale. Probabilmente, negli elettrodi con formulazione LNMO/RGO l'interazione tra il LNMO idrofilico e il RGO idrofobico non è favorita e non produce un buon contatto elettrico tra le particelle, mentre è favorita dalla presenza del C65 che produce un network conduttore nel LNMO/C65/RGO.

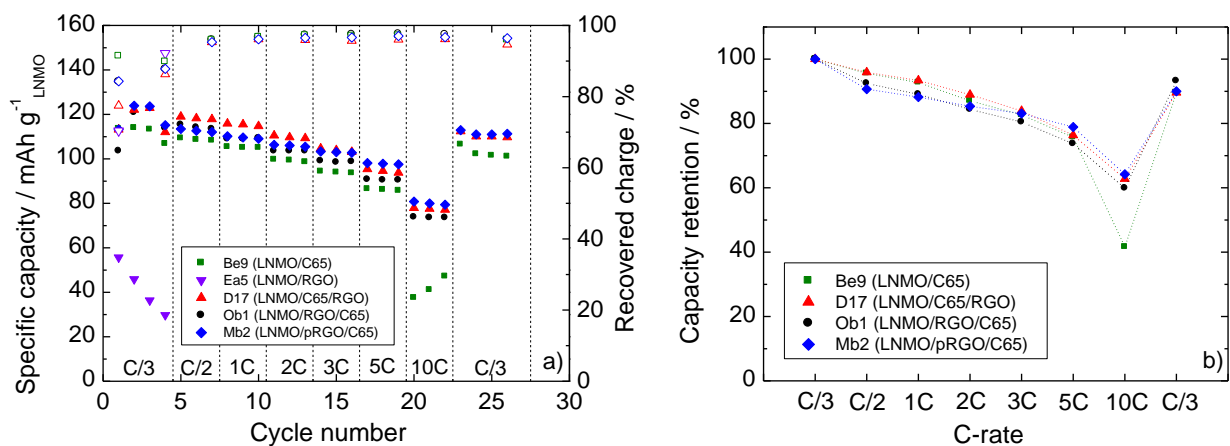


Figura 3. Test di discharge capability: a) capacità specifica e percentuale di carica recuperata vs. numero di cicli e b) ritenzione di capacità vs. C-rate di scarica degli elettrodi Be9 (LNMO/C65, 4,40 mg cm⁻²), Ea5 (LNMO/RGO, 4,96 mg cm⁻²), D17 (LNMO/C65/RGO, 4,06 mg cm⁻²), Ob1 (LNMO/RGO/C65, 4,92 mg cm⁻²) e Mb2 (LNMO/pRGO/C65, 5,73 mg cm⁻²). Le cariche sono state eseguite a C/3.

La Figura 4a mostra la stabilità al ciclaggio di elettrodi caricati e scaricati a corrente costante fra 3,5 V e 4,8 V vs. Li⁺/Li: dopo 4 cicli di condizionamento a C/3 gli elettrodi hanno effettuato cicli a 1C. La stabilità degli elettrodi contenenti RGO e C65 è migliore rispetto a quella in cui il RGO non è presente. In Figura 4b viene riportato il rapporto tra la capacità di scarica del ciclo selezionato e quella dei primi cicli a 1C. Gli elettrodi in cui erano presenti il RGO o il pRGO hanno un comportamento molto simile, con una ritenzione di capacità maggiore o uguale al 90 % dopo 100 cicli, mentre gli elettrodi senza RGO sono caratterizzati da una ritenzione di capacità più bassa (65-70%).

Le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi sono paragonabili a quelle in cui il LNMO era ricoperto dal grafene ossido parzialmente ridotto e dove il carbon black era stato aggiunto successivamente. La semplice aggiunta di RGO, senza trattamento in etanolo, è una metodica di preparazione più semplice e veloce di quella degli elettrodi LNMO/pRGO/C65 che permette di ottenere elettrodi con buone prestazioni paragonabili e talvolta superiori.

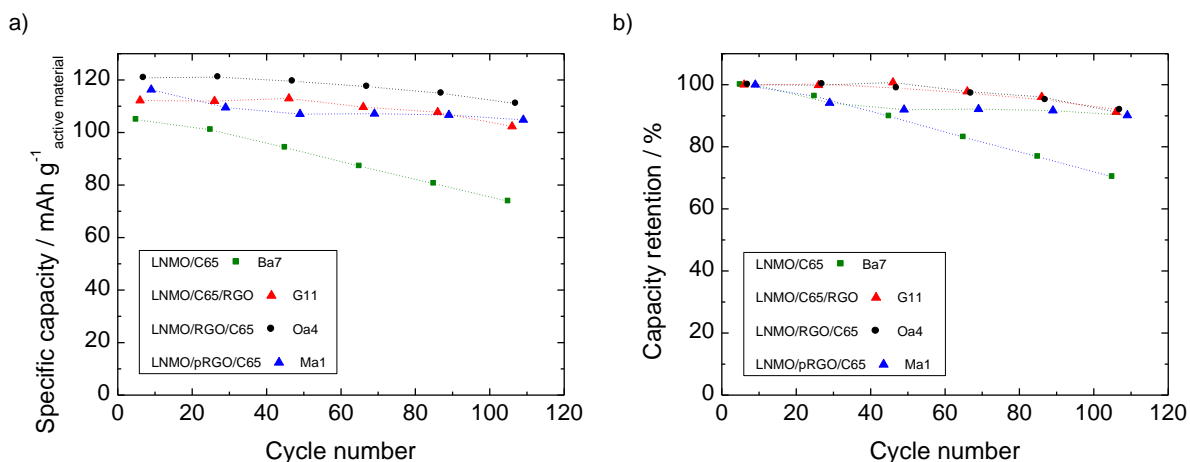


Figura 4. a) Test di stabilità sui cicli galvanostatici di carica/scarica a 1C e b) ritenzione di capacità rispetto al numero di cicli per gli elettrodi: Ba7 (LNMO/C65, 9,30 mg cm⁻²), G11 (LNMO/C65/RGO, 9,58 mg cm⁻²), Oa4 (LNMO/RGO/C65, 6,12 mg cm⁻²) e Ma1 (9,46 mg cm⁻²).

Il calo di capacità con il numero di cicli può essere spiegato mediante gli spettri di impedenza (EIS), registrati ogni 10 cicli durante le misure di stabilità riportate in Figura 4, tra i 100 kHz e 10 mHz con una perturbazione di 5 mV, 10 punti per decade e 3 misure per ogni frequenza, sugli elettrodi nello stato carico. In Figura 5 sono riportati gli spettri EIS di LNMO/C65, LNMO/RGO, LNMO/C65/RGO, LNMO/RGO/C65 e LNMO/pRGO/C65 che sono stati registrati dopo i processi di carica preceduti dai cicli 27, 47, 67 e 87. Gli spettri sono stati analizzati con il circuito equivalente $R_U(R_{SL}Q_{SL})(R_{CT}Q_{CT})Q_W$, dove R_U è la resistenza non compensata, R_{SL} e Q_{SL} sono legate allo strato superficiale del catodo, R_{CT} e Q_{CT} sono legate alla reazione di trasferimento di carica e Q_W rappresenta la diffusione del Li^+ nell'elettrodo solido. Q è l'elemento a fase costante la cui impedenza è $Z_{CPE}(\omega) = Q^{-1}(j\omega)^{-\alpha}$.

Nella Tabella 2 sono riportati i dati di R_{SL} e R_{CT} ricavati dai fitting degli spettri EIS di Figura 5 registrati dopo il 27° e l'87° ciclo. I valori di R_{SL} e R_{CT} aumentano con il numero di cicli e sono più alti negli elettrodi LNMO/C65, mentre sono nettamente inferiori quando sono presenti il RGO (o pRGO) e C65, giustificando le migliori prestazioni degli elettrodi corrispondenti.

Vengono inoltre riportati gli spettri di impedenza dopo i cicli 7 e 17 dell'elettrodo LNMO/RGO che evidenziano valori di resistenza molto elevati. Questi valori possono essere correlati allo scarso contatto tra le particelle di LNMO e RGO, come discusso precedentemente, giustificando le scarse prestazioni riportate in Figura 3a.

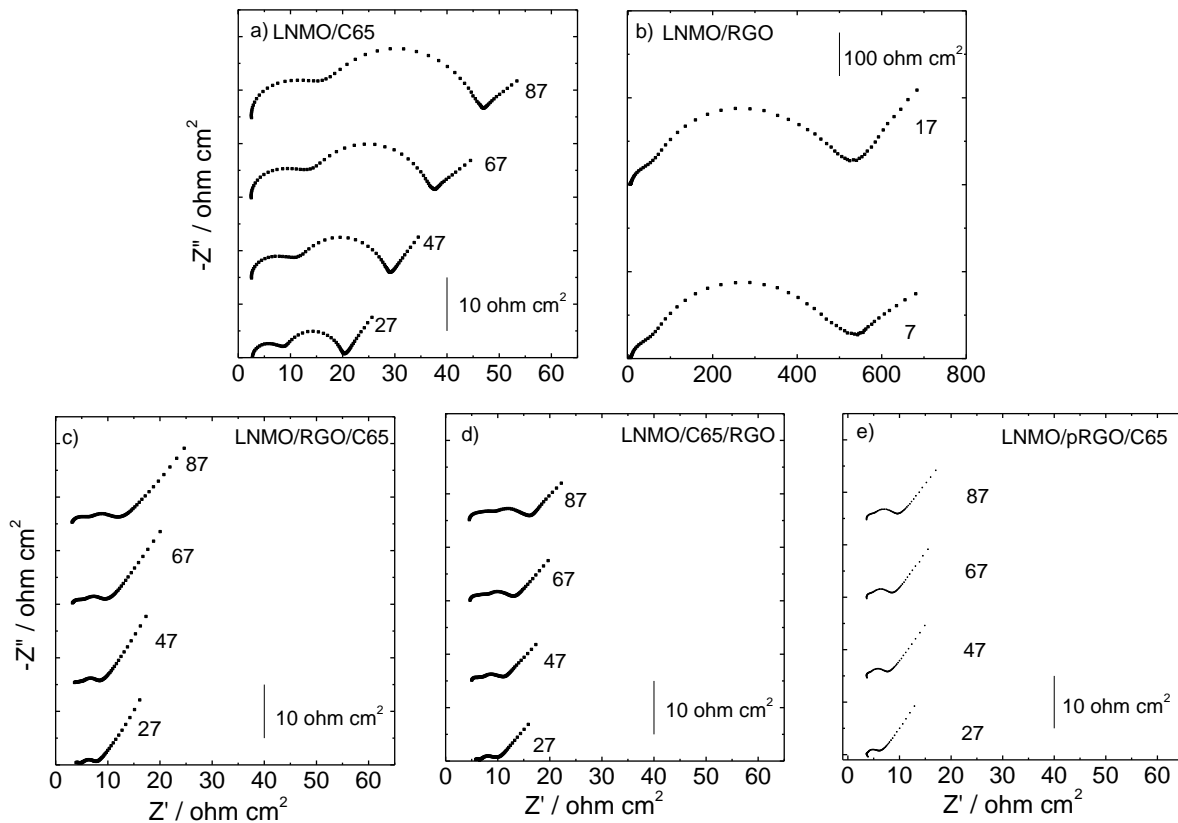


Figura 5. Diagrammi di Nyquist dei differenti elettrodi nello stato carico (4,72 V - 4,77 V): a) Ba7 (LNMO/C65), b) Ea3 (LNMO/RGO), c) G11 (LNMO/C65/RGO), d) Oa4 (LNMO/RGO/C65), e) Ma1 (LNMO/pRGO/C65).

Tabella 2. Resistenza non compensata (R_U), resistenza dello strato superficial catodico (R_{SL}), resistenza al trasferimento di carica (R_{CT}) dagli spettri EIS degli elettrodi LNMO/C65, LNMO/RGO/C65 e LNMO/pRGO/C65 al potenziale E, dopo i cicli 27 e 87

	ciclo	E	R_U	R_{SL}	R_{CT}
		V vs. Li^+/Li			
LNMO/C65	27	4.75	2.8	5.4	12.0
	87	4.72	2.5	11.7	32.0
LNMO/RGO/C65	27	4.77	3.4	1.3	3.3
	87	4.76	3.0	2.3	7.1
LNMO/pRGO/C65	27	4.77	3.7	0.2	2.4
	87	4.77	3.8	0.9	5.0

2.2 Sintesi e caratterizzazione dei materiali catodici a base di LMVP

2.2.1 Sintesi a stato solido di $0,6 LiMnPO_4 \cdot 0,4 Li_3V_2(PO_4)_3/C$

Sulla base dei risultati dello scorso anno, è stata modificata la stechiometria del fosfato misto $0,6LiMnPO_4 \cdot 0,4 Li_3V_2(PO_4)_3$ (LMVP) con ricoprimento di carbone e sono stati ottimizzati i tempi e le modalità di sintesi.

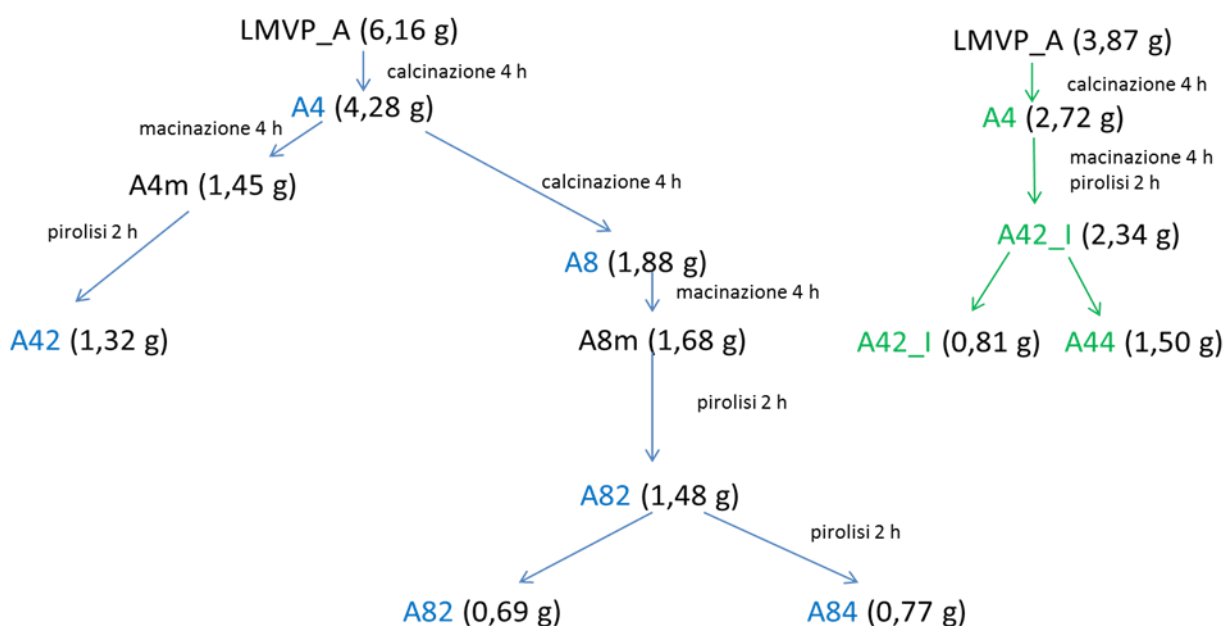
In particolare sono stati ottenuti 4 materiali con la stessa stechiometria a partire dalla stessa sintesi (A), cambiando i tempi di calcinazione e di pirolisi. La sintesi A è stata condotta partendo da precursori commerciali in rapporto stechiometrico; per ottenere circa 18 g di prodotto sono state utilizzate le masse dei diversi reagenti riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Masse dei reagenti utilizzati per preparare campioni

Reagenti	PM	Purezza	mmoli	Massa (g)
LiH ₂ PO ₄	103,93	≥99,99%	126	13,0952
MnCO ₃	114,95	≥99,9%	42	4,8279
NH ₄ VO ₃	116,98	>99%	56	6,6609
glucosio	180,16	ACS		3,6

Il glucosio è stato aggiunto in quantità pari al 20% in peso rispetto alla quantità di prodotto prevista. I precursori e il glucosio erano macinati in giara di agata 80 mL con 5 biglie di diametro 20 mm mediante mulino planetario per 6 ore in etanolo (10 mL) a 350 rpm ottenendo 28 g di una polvere molto fine di colorazione marrone chiaro. Sono stati prelevati 6,16 g di tale polvere e messi a calcinare a 350°C (10°C/min) per 4 ore in flusso (200 cc/min) di Ar/H₂. Si sono ottenuti 4,28 g di materiale marrone scuro, omogeneo, molto fine.

A questo punto il materiale è stato suddiviso ed ha seguito diversi percorsi di calcinazione e pirolisi come indicato nello Schema 1.



Schema 1. Schema riassuntivo della sintesi a stato solido di 0,6 LiMnPO₄·0,4 Li₃V₂(PO₄)₃/C

Sono stati prelevati 1,81 g di intermedio calcinato e, dopo macinazione per 4 ore a secco a 300 rpm in mulino planetario, ne sono stati prelevati circa 1,45 g e portati in pirolisi a 700°C (10°C/min) per 2 h in flusso (200 cc/min) di Ar/H₂, ottenendo 1,32 g di polvere nera che è stata etichettata come A42 (sintesi A, 4 ore calcinazione, 2 ore pirolisi). L'altra porzione di prodotto calcinato, 2,25 g, è stata portata in calcinazione per altre 4 ore, ottenendo 1,88 g di prodotto. Una porzione di questo prodotto (1,68 g) è stata pirolizzata per 2 ore ottenendo 1,48 g di prodotto A82. Parte di questi (0,79 g) sono stati pirolizzati per altre 2 ore e si sono così ottenuti 0,77 g di A84.

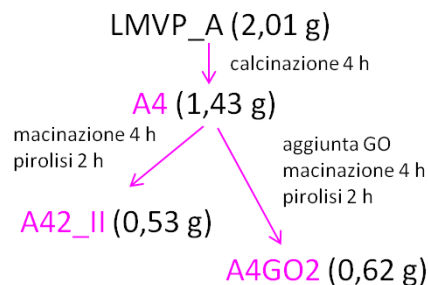
Prelevando un'altra aliquota di campione della sintesi A (3,87 g), sono state eseguite la calcinazione come sopra, ottenendo 2,72 g di intermedio, quindi, dopo macinazione, il materiale è stato portato in pirolisi per

2 ore, ottenendo 2,34 g di A42_I e successivamente una parte (1,53 g) di quest'ultimo campione è stata pirolizzata per altre 2 ore, ottenendo 1,50 g di A44.

Pertanto i campioni ottenuti sono: A42, A44 (calcinati 4 ore e con 2 e 4 ore di pirolisi, rispettivamente) e A82, A84 (calcinati 8 ore e con 2 e 4 ore di pirolisi, rispettivamente).

2.2.2 Sintesi a stato solido di $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}/\text{C}$

Prelevando un'altra aliquota di campione della sintesi A (2,01 g), sono state eseguite la calcinazione come sopra, ottenendo 1,43 g di intermedio, quindi, ad una porzione di 0,71 g sono stati aggiunti 45,7 mg di grafene ossido (GO, Nanoinnova) e, dopo macinazione per 4 ore a 300 rpm, la polvere ottenuta è stata pirolizzata per 2 ore, ottenendo 0,62 g di A4GO2 (partendo da 0,69 g). La procedura è illustrata nello schema 2. Durante la pirolisi il GO si riduce a RGO, perdendo i gruppi funzionali. In base ai dati della scheda tecnica, il GO mostra una perdita del 60% fino a 700°C da misure TGA. La quantità di GO da aggiungere è stata pertanto valutata in modo tale da ottenere in situ una quantità di GO pari a 2,5% in peso (circa 18 mg).



Schema 2. Schema riassuntivo della sintesi a stato solido di $\text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{GO}/\text{C}$

2.2.3 Caratterizzazione strutturale e morfologica di $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Dall'analisi XRD ($0,008^\circ$ di 2θ s^{-1} , 25,8 s step) sono stati individuati i riflessi caratteristici (schede di riferimento JCPDS 74-0375 per LiMnPO_4 e JCPDS 47-0107 per $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) di LiMnPO_4 fase ortorombica con gruppo spaziale $Pnmb$ e di $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ fase singola monoclina con gruppo spaziale $P2_1/n$, come mostrato da Figura 6. I cristalliti delle due fasi mostrano dimensioni che vanno da 30 a 60 nm per il LiMnPO_4 e da 20 a 40 nm per il $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Lo spettro di A4GO2 presenta un riflesso a $17,2^\circ$ di 2θ . Tale riflesso, presente nel materiale calcinato, tende ad attenuarsi sensibilmente dopo la macinazione. A seconda della qualità dei processi di calcinazione e di macinazione, dipendenti fortemente dalla quantità di materiale, tale picco è più o meno intenso e rimane anche nel materiale pirolizzato ed è dovuto alla formazione di fosfati di manganese e vanadio di diversa stechiometria ($\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{V}_z)\text{PO}_4$, LiVP_2O_7 , Li_2VPO_6). Dall'analisi TGA, riportata in Figura 7, si è potuto valutare che il ricoprimento di carbone era di 2,3%, 2,8%, 2,6% e 2,5% in peso per A42, A44, A82 e A84 e 4% per A4GO2. In quest'ultimo campione, il contenuto in carbone era dato da quello derivante dal glucosio (circa 2,5%) e da quello derivante dal GO (stimato circa 1,5%). L'aumento del peso del campione, dopo 450°C è legato all'ossidazione del vanadio [4]; si può inoltre osservare la maggior stabilità, ad alte e basse T, dei prodotti soggetti a una pirolisi di 4 ore (A44 e A84). Le immagini SEM riportate in Figura 8 non evidenziano particolari differenze nei diversi materiali ottenuti. Le misure EDS, anch'esse riportate nella Figura 8, confermano la stechiometria $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Le immagini TEM dei campioni A42 e A4GO2 di Figura 9 mostrano il ricoprimento di carbone (qualche decina di nanometri) e anche qualche foglietto di grafene in A4GO2.

Le *slurry* per la preparazione degli elettrodi sono state preparate omogeneizzando a secco il materiale attivo (85% in peso sul composito totale) con il C65 (10% p/p) per 30 min; è stato aggiunto il PVdF e dopo ulteriore omogeneizzazione di 30 min a secco è stato aggiunto NMP in quantità variabile a seconda del materiale (da 0,4 a 1,5 mL) e il tutto è stato omogeneizzato per altri 30 min. Le stese dei materiali compositi sono state preparate con un Mini Coating Machine; sono stati ritagliati elettrodi circolari di area $0,636 \text{ cm}^2$, pressati a 6 ton per 3 minuti e seccati.

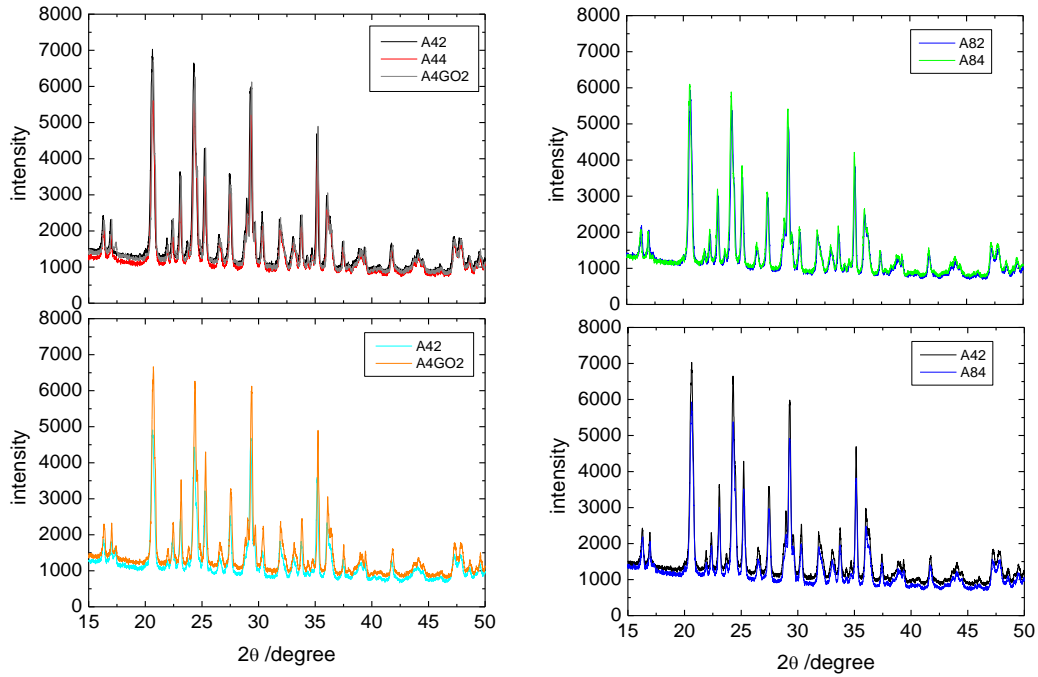


Figura 6. XRD delle polveri $0,6 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ da sintesi A

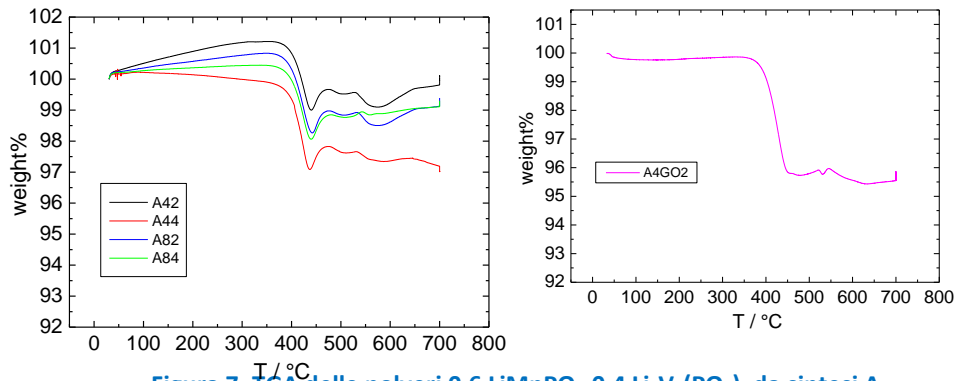


Figura 7. TGA delle polveri $0,6 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ da sintesi A

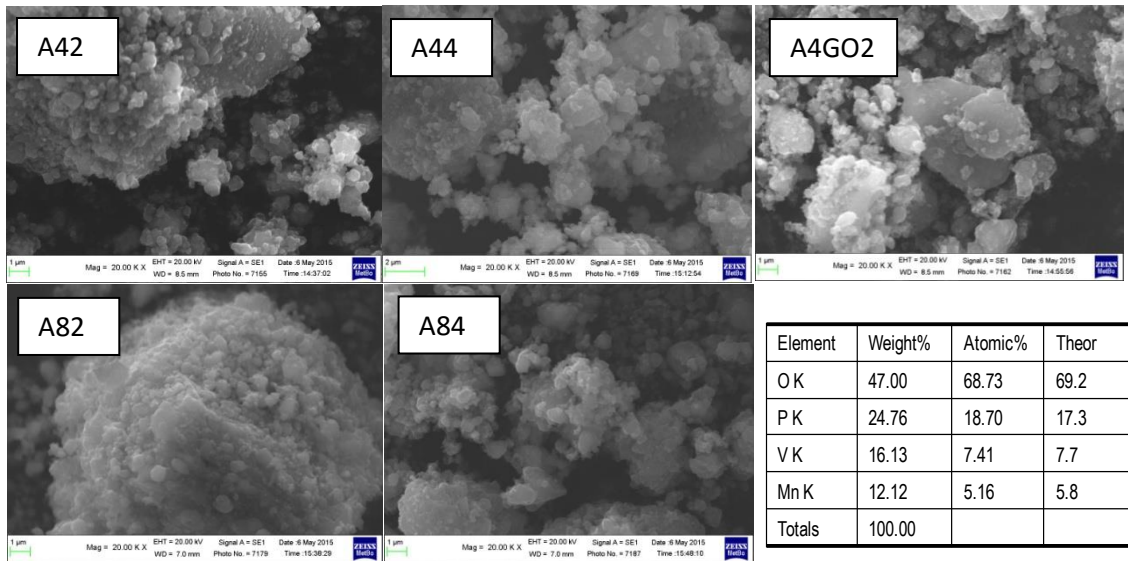


Figura 8. SEM della polvere $0,6 \text{LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ da sintesi A e EDS di LMVP_A

Con il campione A44 sono stati inoltre preparati elettrodi con 85% di materiale attivo, 5% RGO, 5% C65 e 10 % PVdF con la stessa modalità descritta sopra.

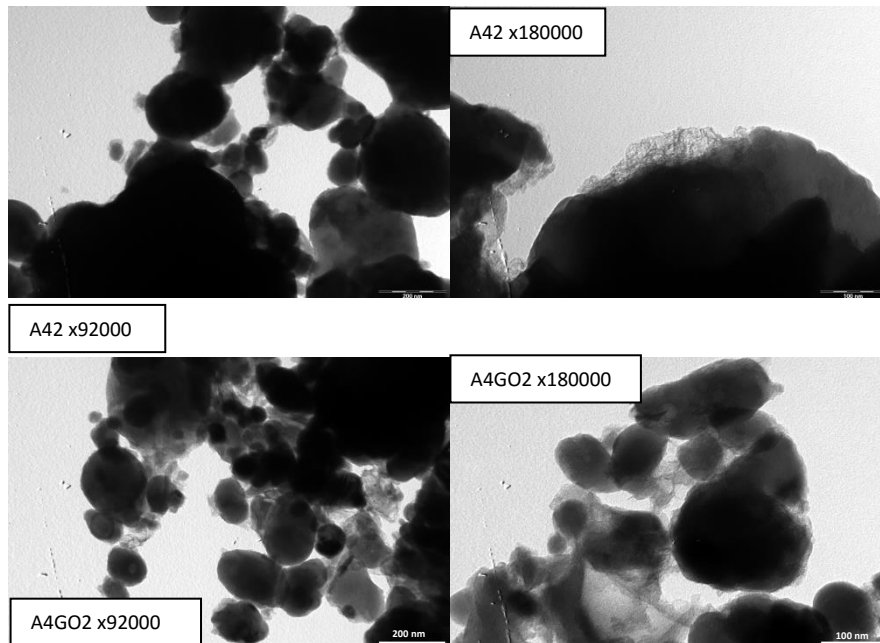


Figura 9. TEM della polvere A42 e A4GO2 a differenti ingrandimenti

2.2.4 Caratterizzazione elettrochimica di $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Gli elettrodi sono stati caratterizzati a 30°C , e alcuni a 50°C , mediante:

- voltammetria ciclica (VC) a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ tra 2,5 and 4,5 V vs. Li^+/Li dopo tre cicli di carica/scarica di condizionamento con carica a corrente costante (CC) a C/5 fino a 4,5 V vs. Li^+/Li seguita da carica potenziostatica a potenziale costante (CV) di 30 min o fino a che la corrente di cut off non raggiunge il valore corrispondente a C/20, e scariche CC a C/5;
- cicli di carica CC (C/5)-CV (C/20, 30min) / scarica CC a diverse C-rate di scarica (C/5, C/3, C/2, 1C, 2C, 3C, 5C e 10C, ciascuno per 3 cicli) tra 2.5 e 4.5 V vs. Li^+/Li per valutare la *rate capability* di scarica degli elettrodi e per stimare la ritenzione di carica, ovvero il rapporto tra la capacità di scarica dell'ultimo ciclo a C/5 e quello del 2° ciclo a C/5.
- cicli di carica CC -CV (C/20, 30min) / scarica CC tra 2,5 e 4,5 V vs. Li^+/Li per valutare la stabilità al ciclaggio a C/3, 1C e 2C (carica e scarica alla stessa C-rate);

In base alla stechiometria del $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, è stata calcolata una capacità specifica teorica di 150 mAh g^{-1} utilizzata per impostare i valori di corrente alle diverse C-rate.

Elettrodi compositi basati su A42 (LMVP=83,1% p/p)

In Tabella 4 sono riportati i codici di elettrodo, le masse di materiale composito e attivo e i corrispondenti carichi per cm^2 per il materiale A42, avente un contenuto di carbone di ricoprimento pari al 2,3%. Tali elettrodi sono stati preparati con l'omogeneizzatore.

Tabella 4. Elettrodi a base di A42: 85% LMVP/C_{2,3%}, 10% C65, 5% PVdF

elettrodo	massa composito	massa attivo	carico composito	carico attivo
	mg	mg	mg cm ⁻²	
A42_a1	3,43	2,85	5,39	4,48
A42_a2	3,80	3,16	5,97	4,97
A42_a3	3,67	3,05	5,77	4,80
A42_a4	3,49	2,90	5,49	4,56
A42_a5	3,64	3,02	5,72	4,75
A42_a6	3,51	2,92	5,52	4,59

La Figura 10 riporta la VC di un elettrodo A42 a 0,1 mV s⁻¹ a 30°C dopo tre cicli di carica/scarica CC-CV/CC a C/5. La VC mostra i picchi anodici e catodici corrispondenti alla deinserzione/inserzione di litio in 0,6LiMnPO₄·0,4 Li₃V₂(PO₄)₃/C. I processi redox a carico del LVP sono evidenti; in particolare i due picchi a 3,60 V e 3,69 V si riferiscono all'estrazione del Li⁺ in LVP mediante due step (Li₃V₂³⁺(PO₄)₃ → Li_{2,5}V_{3/2}³⁺V_{1/2}⁴⁺(PO₄)₃ → Li₂V³⁺V⁴⁺(PO₄)₃), mentre il picco a 4,09 V è dovuto alla sovrapposizione dei processi di estrazione di un Li⁺ in LVP (Li₂V³⁺V⁴⁺(PO₄)₃ → LiV₂⁴⁺(PO₄)₃) e di un Li⁺ in LMP. I corrispondenti processi di re-inserzione si osservano a 4,04 V, 3,65 V e 3,57 V. Nella VC l'aumento della corrente attorno a 4,5 V è dovuto alla parziale estrazione del terzo Li⁺ in LVP, che tuttavia comporta la formazione di una fase in cui il V ha stato di ossidazione +4,5 e che, durante la reinserzione di litio, dà origine ad una fase disordinata. Tali processi redox sono anche osservabili nel profilo di potenziale vs. Li⁺/Li durante i processi di carica/scarica dell'elettrodo composito LMVP a 3,6 V, 3,7 V e 4,1 V, con le corrispondenti re-inserzioni in corrispondenza dei plateau a 4,05 V, 3,65 V e 3,58 V [5-8].

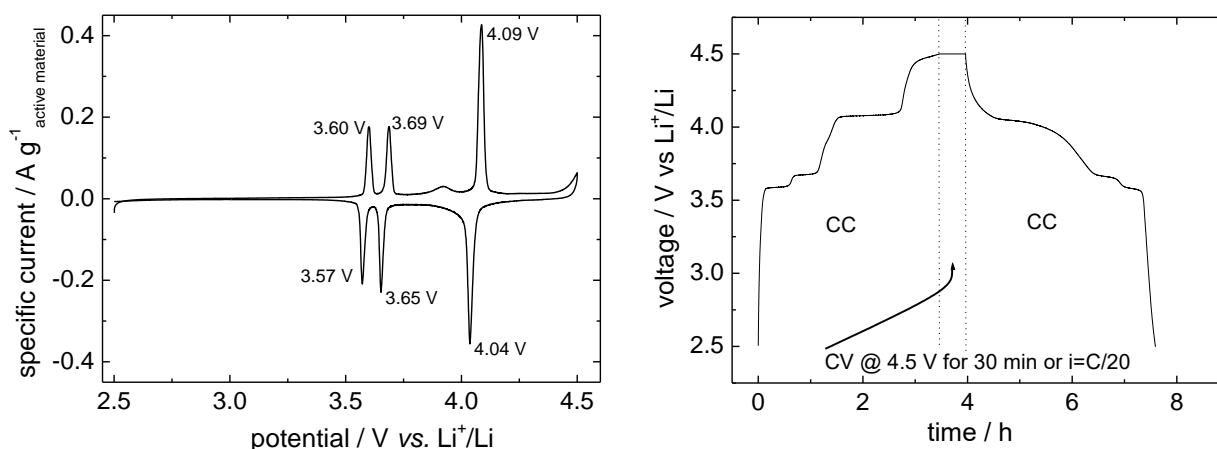


Figura 10. a) VC a 0,1 mV s⁻¹ tra 2,5 e 4,5 V vs. Li⁺/Li in LP30 a 30°C e b) profili di potenziale di carica CC (C/5) - CV e scarica CC(C/5) vs. Li⁺/Li in LP30 a 30°C dell'elettrodo composito A42_a3 (4,80 mg cm⁻², 0,145 mA cm⁻²)

La Figura 11 mostra le capacità di carica e scarica durante i test di discharge capability. Escludendo i primi cicli con carica CC (C/10)-CV(30 min, C/20) e scarica CC(C/10), gli altri sono stati condotti con carica CC (C/5)-CV (30 min, C/20) e scarica CC a diverse C-rate tra 2,5 e 4,5 V vs. Li⁺/Li sugli elettrodi compositi A42_a4 e A42_a6 a 50°C e A42_a1 a 30°C. Tutti gli elettrodi hanno un'ottima risposta, circa 120 mAh g⁻¹ quelli a 50°C e 100 mAh g⁻¹ quelli a 30°C, che varia di poco alle alte C-rate. La carica recuperata a 50°C è piuttosto bassa, del 92% per l'elettrodo A42_a4 e 88% per l'elettrodo A42_a6, soprattutto alle basse C-rate, anche quando la carica potenziostatica non viene effettuata (vedi le cariche dell'elettrodo A42_a6 a partire dal 7° ciclo). Questo probabilmente è dovuto al fatto che a 50°C a potenziali così elevati le reazioni con l'elettrolita sono facilitate.

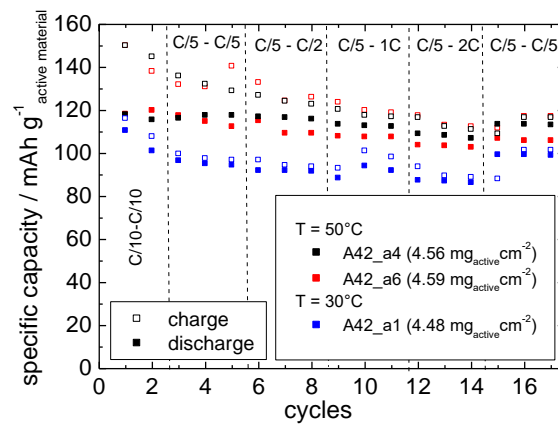


Figure 11. Capacità di carica e scarica (mAh g⁻¹_{LMVP}) vs. numero di cicli durante i test con carica CC(C/5)-CV e scarica, con scariche a diverse C-rate, tra 2,5 e 4,5 V in LP30 degli elettrodi A42_a4 e A42_a6 a 50°C e A42_a1 a 30°C. L'elettrodo A42_a6 ha effettuato cariche CC a partire dal 7° ciclo, l'elettrodo A42_a1 a partire dal 1° ciclo.

L'elettrodo A42_a1, testato a 30°C, fin dall'inizio ha effettuato cicli di carica/scarica con carica CC, mostrando percentuali di carica recuperata sensibilmente migliori (96%). Questi risultati dimostrano che questo tipo di elettrodo può lavorare anche a temperature superiori a quella ambiente e che la carica CV aumenta la capacità specifica anche se un po' a discapito della carica recuperata.

La Figura 12a mostra i risultati di stabilità a 50°C e 30°C a ripetuti cicli profondi di carica e scarica, con carica CC (C/3)-CV (30 min, C/20) e scarica CC degli elettrodi A42_a4 and A42_a6 tra 2,5 e 4,5 V a 50°C. L'elettrodo A42_a6 è stato caricato solo galvanostaticamente dal 18° al 29° ciclo e, come atteso, le capacità sono leggermente più basse in questi cicli di carica/scarica. In figura è riportata anche la stabilità dell'elettrodo A42_a1 a 30°C. La Figura 12b mostra la stabilità a 50°C e 30°C, rispettivamente di A42_a4 e A42_a1, con cariche CC (1C)-CV (30 min, C/20) e scariche CC (1C). Tutti gli elettrodi mostrano una capacità di ca. 80 mAh g⁻¹ sia a 50°C che a 30°C, un valore soddisfacente, soprattutto a 30°C, se si tiene conto che gli elettrodi prima di questi test avevano già sostenuto i test di discharge capability e quelli di stabilità a C/3. L'efficienza coulombica per l'elettrodo che lavora a 30°C è di circa 98% e la sua stabilità è stata dimostrata fino a 150 cicli, anche se durante alcuni cicli l'efficienza coulombica risultava molto bassa, dovuta al passaggio di corrente non tutta a carico della reazione elettrodoica. L'elettrodo che lavora a 50°C ha un'efficienza coulombica di circa 95% e presenta un calo di capacità dopo il 70° ciclo, probabilmente dovuto alle reazioni con l'elettrolita che comportano una degradazione del materiale.

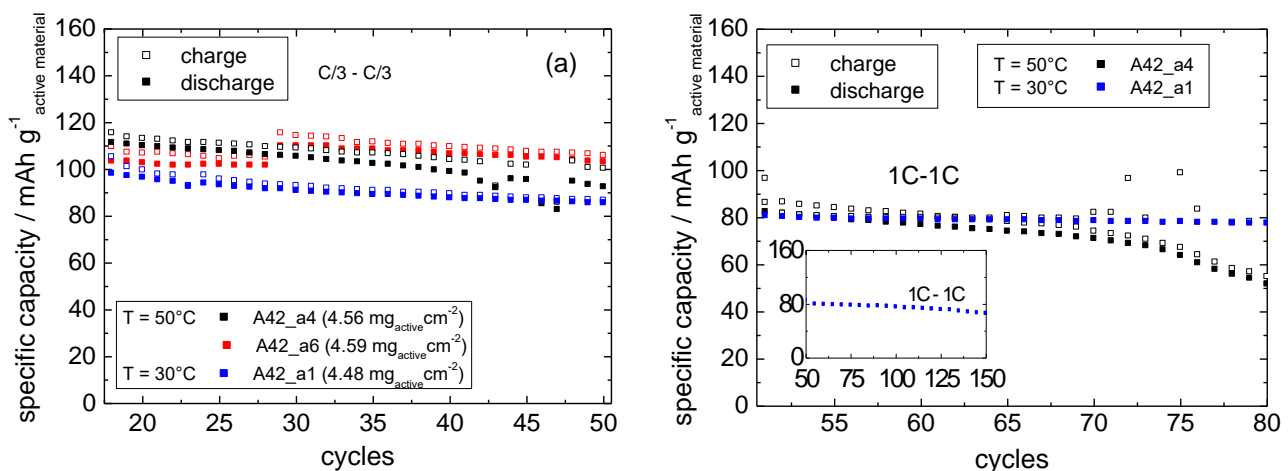


Figura 12. Capacità di carica e scarica (mAh g⁻¹_{LMVP}) vs. numero di cicli durante ripetuti cicli di carica (CC-CV) e scarica CC a C/3 (a) e a 1C (b) tra 2,5 e 4,5 V in LP30 degli elettrodi A42_a4 e A42_a6 a 50°C e A42_a1 a 30°C. La carica dell'elettrodo A42_a6 dal 18° al 29° ciclo è stata solo CC.

La Figura 13 mostra in sequenza i risultati dei test a 30°C cui è stato sottoposto l'elettrodo A42_a3. Nella Figura 13a e 13c sono riportati i risultati dei test di discharge capability con cariche CC (C/5) - CV (C/20, 30 min) e scariche CC a diverse C-rate tra 2,5 e 4,5 V vs. Li⁺/Li e in Figura 13b sono riportati i risultati dei test di stabilità a ripetuti cicli di carica CC (C/3 o 1C) -CV(C/20, 30 min) e scariche CC (C/3 o 1C) tra 2,5 e 4,4 o 4,5 V. Gli elettrodi mostrano una buona ritenzione di carica dopo ripetuti cicli e possono sostenere cicli anche ad elevate C-rate (anche se le capacità sono in questo caso piuttosto basse). La Figura 13b mostra anche che l'efficienza coulombica dell'elettrodo caricato fino a 4,4 V è leggermente più elevata (96% a C/3 e 99% a 1C) di quella dell'elettrodo caricato fino a 4,5 V (95% a C/3 e 97% a 1C), con una capacità specifica leggermente inferiore.

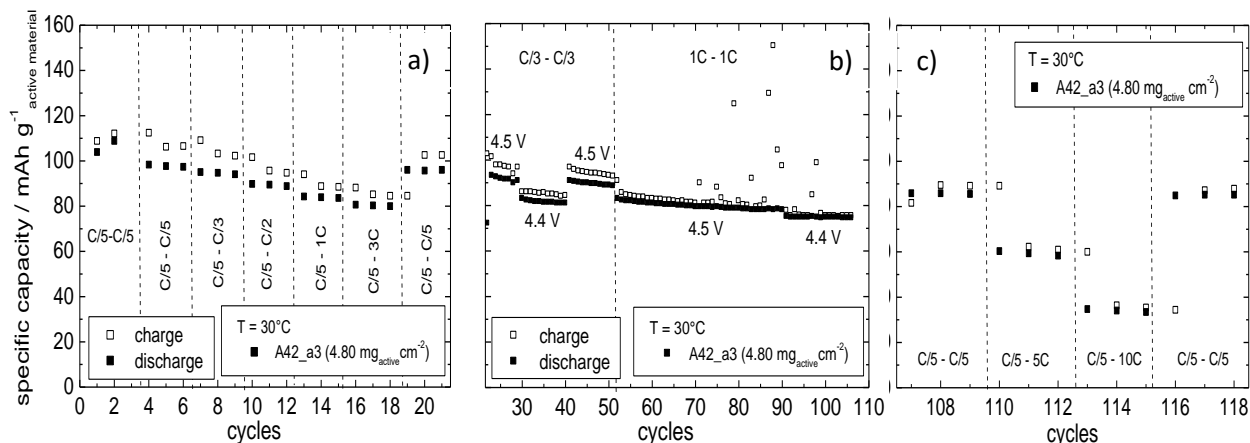


Figura 13. Capacità specifica (mAh g⁻¹_{LMVP}) vs. numero di cicli in LP30 a 30°C durante i test di carica e scarica dell'elettrodo A42_a3: a) CC(C/5)-CV/CC a diverse C-rate tra 2,5 V e 4,5 V, b) CC(C/3)-CV/CC (C/3) e CC(1C)-CV/CC (1C) tra 2,5 V e 4,4 V o 4,5 V, c) CC(C/5)-CV/CC a diverse C-rate tra 2,5 V e 4,5 V.

Elettrodi compositi basati su A44 (LMVP=82,6% p/p)

In Tabella 5 sono riportati i codici di elettrodo, le masse di materiale composito e attivo e i corrispondenti carichi per cm² per il materiale A44, con un contenuto del 2,8% di ricopimento di carbone. Tali elettrodi sono stati preparati con l'omogeneizzatore.

Tabella 5. Elettrodi a base di A44: 85% LMVP/C_{2,8%}, 10% C65, 5% PVdF

elettrodo	massa composito	massa attivo	carico composito	carico attivo
	mg		mg cm ⁻²	
A44_a1	4,38	3,62	6,89	5,69
A44_a2	3,52	2,91	5,53	4,58
A44_a3	3,13	2,59	4,92	4,07
A44_a4	5,27	4,35	8,29	6,84
A44_a5	5,24	4,33	8,24	6,81
A44_a6	5,17	4,27	8,13	6,71

La Figura 14a mostra le capacità specifiche di carica e scarica durante i test di discharge capability e la Figura 14b quelle durante i successivi test di stabilità degli elettrodi compositi A44_a2 e A44_a3 a 30°C tra 2,5 e 4,5 V vs. Li⁺/Li. I cicli di Figura 14a sono stati condotti con carica CC (C/5)-CV (30 min, C/20) e scarica CC a diverse C-rate tra 2,5 e 4,5 V vs. Li⁺/Li. Entrambi gli elettrodi hanno un'ottima risposta, superiore a 100 mAh g⁻¹ a C/5, capacità che si riduce a 80 mAh g⁻¹ a 3C, con efficienze coulombiche del 96% per l'elettrodo

A44_a2 e del 95% per l'elettrodo A44_a3. I cicli di Figura 14b sono stati condotti con carica CC (C/3)-CV (30 min, C/20) e scarica CC (C/3) e CC (1C)-CV (30 min, C/20) e scarica CC (1C)

Gli stessi elettrodi hanno sostenuto, successivamente, test di discharge capability ad alte C-rate e ulteriori test di stabilità, riportati in Figura 15a e 15b. Nelle cariche a 2C le CV sono state eseguite per 15 min o fino a che la corrente non raggiungeva il valore corrispondente a C/20.

Entrambi gli elettrodi mostrano una buona ritenzione di carica e buone efficienze coulombiche per cicli fino a 2C. Inoltre, la ritenzione di carica a C/5 alla fine dei test di discharge capability e di stabilità, dopo più di 200 cicli, è dell'81% per l'elettrodo A44_a2 e del 76% per l'elettrodo A44_a3.

I cicli a 2C mostrano valori di efficienze coulombiche estremamente disperse, da un valore minimo del 73% per l'elettrodo A44_a2 e dell'82% per l'elettrodo A44_a3 ad un valore massimo del 99,5% per entrambi gli elettrodi; tale variabilità tuttavia non influisce sulla capacità di scarica dell'elettrodo, dimostrando che si tratta di reazioni che non interessano il materiale elettrodico.

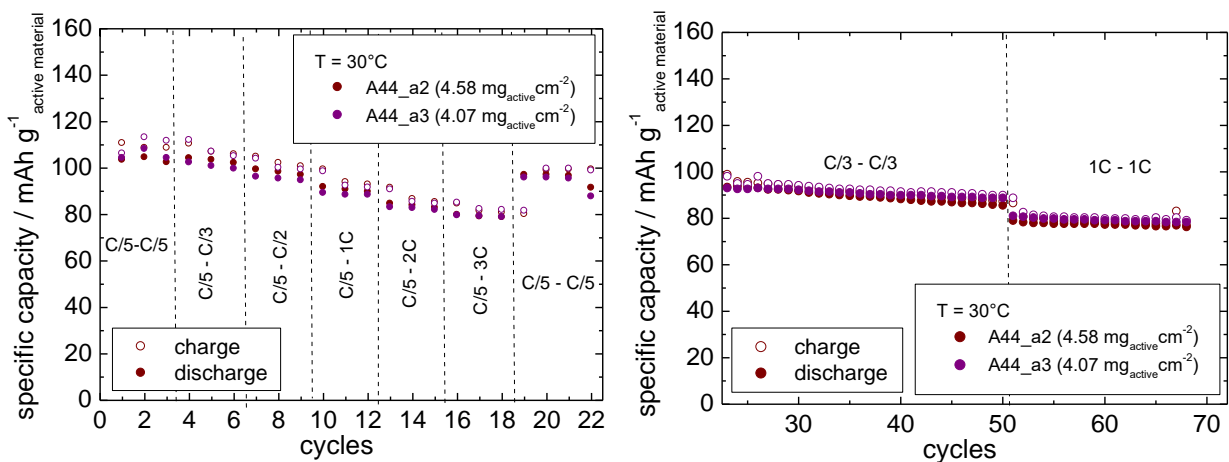


Figura 14. Capacità specifica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{LMVP}}$) vs. numero di cicli in LP30 a 30°C tra 2,5 V e 4,5 V durante i test di carica e scarica degli elettrodi A44_a2 e A44_a3: a) CC(C/5)-CV/CC a diverse C-rate, b) CC(C/3)-CV/CC (C/3) e CC(1C)-CV/CC (1C).

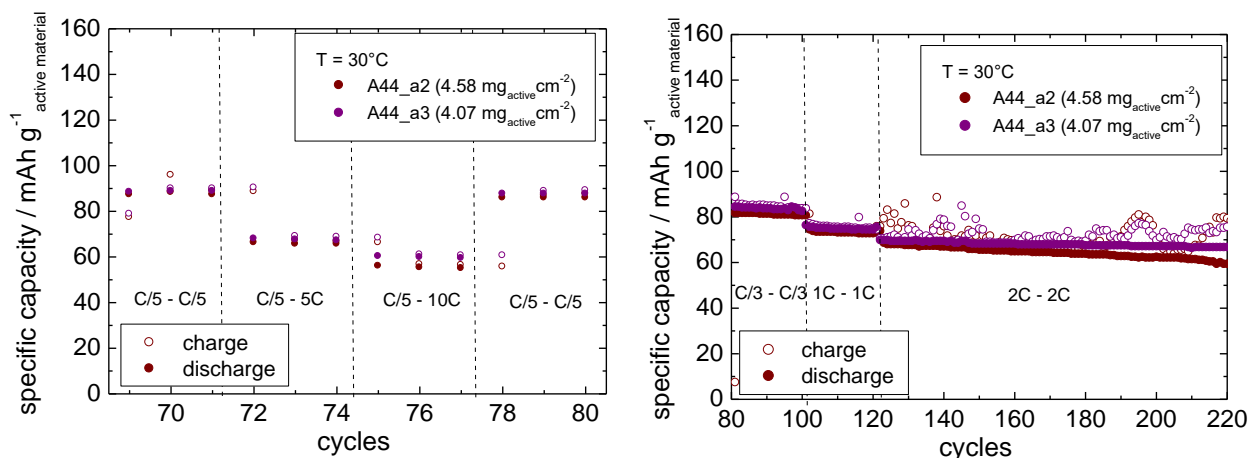


Figura 15. Capacità specifica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{LMVP}}$) vs. numero di cicli in LP30 a 30°C tra 2,5 V e 4,5 V durante i test di carica e scarica degli elettrodi A44_a2 e A44_a3: a) CC(C/5)-CV/CC a diverse C-rate e b) CC(C/3)-CV/CC (C/3), CC(1C)-CV/CC (1C), CC(2C)-CV/CC (2C).

Elettrodi composti basati su A82 (LMVP=82,8% p/p) e A84 (LMVP=82,9% p/p)

Nelle Tabelle 6 e 7 sono riportati i codici di elettrodo, le masse di materiale composito e attivo e i corrispondenti carichi per cm² per i materiali A82 e A84 che presentano, rispettivamente, un ricoprimento di carbone pari a 2,6% e 2,5% in peso. Tali elettrodi sono stati preparati con l'omogeneizzatore.

Gli elettrodi preparati con i materiali ottenuti dalle sintesi A82 e A84 hanno mostrato prestazioni elettrochimiche di scarso interesse come mostrato da alcuni risultati a 50°C riportati in Figura 16.

Tabella 6. Elettrodi a base di A82: 85% LMVP/C_{2,6%}, 10% C65, 5% PVdF

elettrodo	massa composito	massa attivo	carico composito	carico attivo
	mg		mg cm ⁻²	
A82_a1	1,84	1,52	2,89	2,39
A82_a2	2,48	2,05	3,90	3,22
A82_a3	3,57	2,96	5,61	4,65
A82_a4	4,01	3,32	6,31	5,22
A82_a5	2,43	2,01	3,82	3,16
A82_a6	7,14	5,91	11,23	9,29

Tabella 7. Elettrodi a base di A84: 85% LMVP/C_{2,5%}, 10% C65, 5% PVdF

elettrodo	massa composito	massa attivo	carico composito	carico attivo
	mg		mg cm ⁻²	
A84_a1	3,41	2,83	5,36	4,45
A84_a2	5,23	4,34	8,22	6,82
A84_a3	5,04	4,18	7,92	6,57
A84_a4	3,24	2,69	5,09	4,23
A84_a5	5,20	4,31	8,18	6,78
A84_a6	3,69	3,06	5,80	4,81

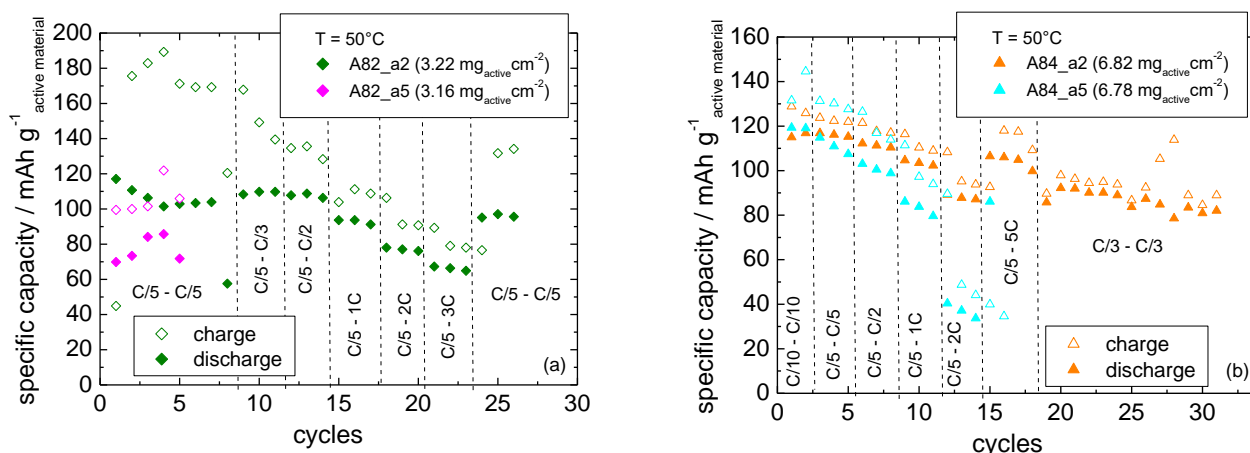


Figura 16. Capacità specifica (mAh g⁻¹_{LMVP}) vs. numero di cicli in LP30 a 50°C tra 2,5 V e 4,5 V durante i test di carica e scarica CC-CV/CC degli elettrodi a base di (a) A82 e (b) A84.

2.3 Caratterizzazione elettrochimica di 0,6 LiMnPO₄·0,4 Li₃V₂(PO₄)₃/RGO/C

L'effetto dell'aggiunta di RGO al materiale catodico è stato provato sui migliori materiali ottenuti a base di LMVP, A42 e A44. Come indicato nel paragrafo 2.2.2 con LMVP abbiamo provato sia ad aggiungere GO durante la sintesi di A42, in modo tale da ottenere RGO durante lo step di pirolisi, che ad aggiungere direttamente RGO a A44 durante la preparazione degli elettrodi. La caratterizzazione elettrochimica di tali materiali è riportata di seguito.

Elettrodi compositi basati su A4GO2 (LMVP=81,6% p/p)

La Tabella 8 riporta i codici di elettrodo, le masse di materiale composito e attivo e i corrispondenti carichi per cm^2 per il materiale A4GO2 che presenta un contenuto di carbone pari al 4% in peso, costituito da circa un 2,5% di carbone di ricoprimento e 1,5% derivante dal RGO. Tali elettrodi sono stati preparati con l'omogeneizzatore.

Tabella 8. Elettrodi a base di A4GO2: 85% LMVP/(RGO+C)_{4,0%}, 10% Super C 65, 5% PVdF

elettrodo	massa composito	massa attivo	carico composito	carico attivo
	mg		mg cm^{-2}	
A4GO2_a1	3,86	3,15	6,07	4,95
A4GO2_a2	3,91	3,19	6,15	5,02
A4GO2_a3	4,69	3,83	7,37	6,02
A4GO2_a4	3,79	3,09	5,96	4,86
A4GO2_a5	3,87	3,16	6,08	4,97
A4GO2_a6	2,67	2,18	4,20	3,43

La Figura 17 mostra le capacità specifiche di carica e scarica durante i test di discharge capability degli elettrodi compositi A4GO2_a4 e A4GO2_a5 a 30°C tra 2,5 e 4,5 V vs. Li^+/Li . I cicli sono stati condotti con carica CC (C/5)-CV (30 min, C/20) e scarica CC a diverse C-rate. Entrambi gli elettrodi hanno una capacità specifica superiore a 100 mAh g^{-1} a C/5, capacità che si riduce a 80 mAh g^{-1} a 3C, e a 60 mAh g^{-1} a 10C, con efficienze coulombiche del 93% per l'elettrodo A4GO2_a4 e del 96% per l'elettrodo A4GO2_a5. La ritenzione di carica a C/5 è, rispettivamente, del 96% e del 92% per A4GO2_a4 e A4GO2_a5.

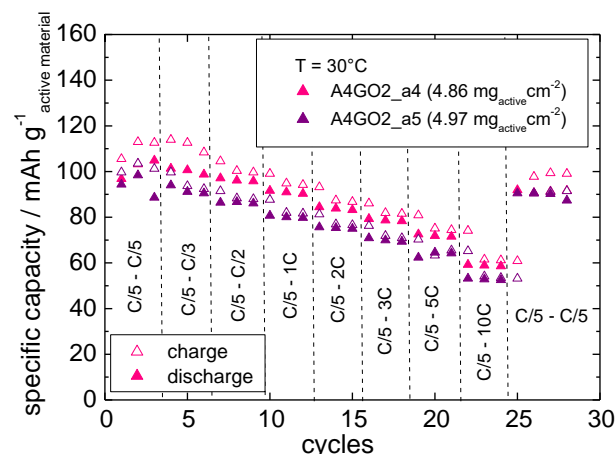


Figura 17. Capacità specifica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{LMVP}}$) vs. numero di cicli in LP30 a 30°C tra 2,5 V e 4,5 V durante i test di carica e scarica degli elettrodi A4GO2_a4 e A4GO2_a5 a CC(C/5)-CV/CC a diverse C-rate

Le Figure 18a e 18b mostrano la stabilità a ripetuti cicli di carica/scarica profondi tra 2,5 e 4,5 V a 30°C con carica CC (C/3 e 1C)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/3 e 1C) per gli elettrodi compositi A4GO2_a4 e

A4GO2_a5 e per quest'ultimo anche con carica CC (2C)-CV (C/20, 15 min) e scarica CC (2C). Gli elettrodi A4GO2 mostrano una buona stabilità al ciclaggio ed efficienze coulombiche pari al 96% per l'elettrodo a4 e 99 % per l'elettrodo a5. L'elettrodo A4GO2_a5 mostra una capacità specifica di 65 mAh g⁻¹ al 168° ciclo, con una ritenzione di carica del 74%.

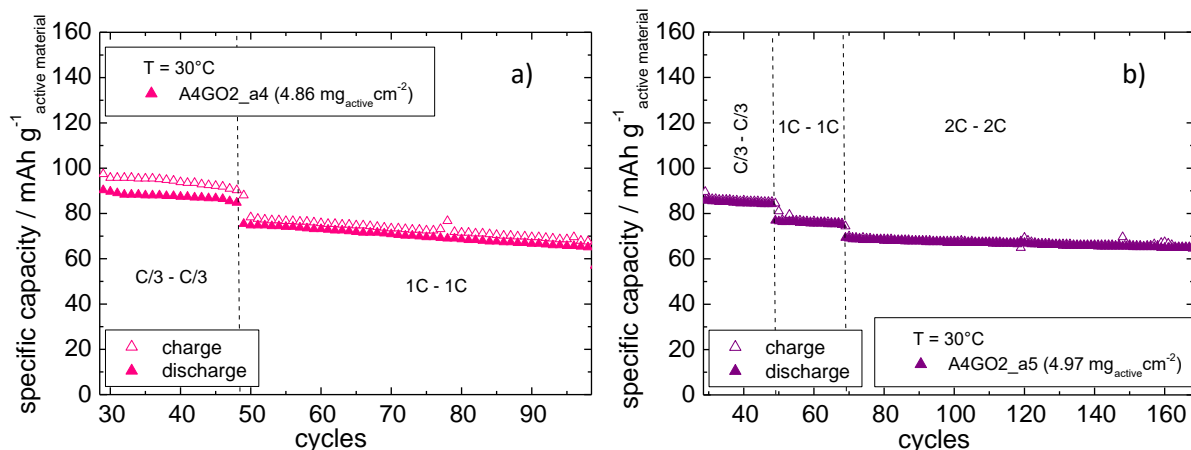


Figura 18. Capacità specifica (mAh g⁻¹_{LMVP}) vs. numero di cicli in LP30 a 30°C tra 2,5 V e 4,5 V durante i test di carica e scarica degli elettrodi a) A4GO2_a4 a CC (C/3 e 1C)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC (C/3 e 1C) e b) A4GO2_a5 a CC (C/3, 1C, 2C)-CV (C/20) e scarica CC (C/3, 1C, 2C)

Elettrodi compositi basati su A44 con RGO (LMVP= 82,6% p/p)

La Tabella 9 riporta i codici di elettrodo, le masse di materiale composito e attivo e i corrispondenti carichi per cm² per il materiale ottenuto dalla sintesi A42 con l'aggiunta di RGO (A42RGO). Le polveri sono state miscelate con il mulino poiché, nell'omogeneizzatore, le polveri di RGO portavano alla formazione di agglomerati nella miscela.

Tabella 9. Elettrodi a base di A44 e RGO: 85% LMVP/C_{2,8%}, 5%RGO+5% C65, 5% PVdF

elettrodo	massa composito	massa attivo	carico composito	carico attivo
	mg		mg cm ⁻²	
A44RGO_a1	8,01	6,62	12,59	10,41
A44RGO_a2	6,92	5,72	10,88	8,99
A44RGO_a3	6,25	5,16	9,83	8,11
A44RGO_a4	4,35	3,59	6,84	5,64
A44RGO_a5	7,72	6,38	12,14	10,03
A44RGO_a6	6,78	5,60	10,66	8,81
A44RGO_a7	5,56	4,59	8,74	7,22

La Figura 19 mostra le capacità specifiche di carica e scarica durante i test di discharge capability con carica CC (C/5)-CV (C/20, 30 min) e scarica CC a diverse C-rate fra 2,5 V and 4,5 V vs. Li⁺/Li degli elettrodi compositi A44RGO_a4 e A44RGO_a7 a 30°C. Nella Figura sono riportati due elettrodi con carico differente, che mostrano la stessa capacità specifica e una simile discharge capability, buona solo alle basse C-rate. Anche la stabilità è la stessa, nonostante l'efficienza coulombica dell'elettrodo A44RGO_a4 sia peggiore.

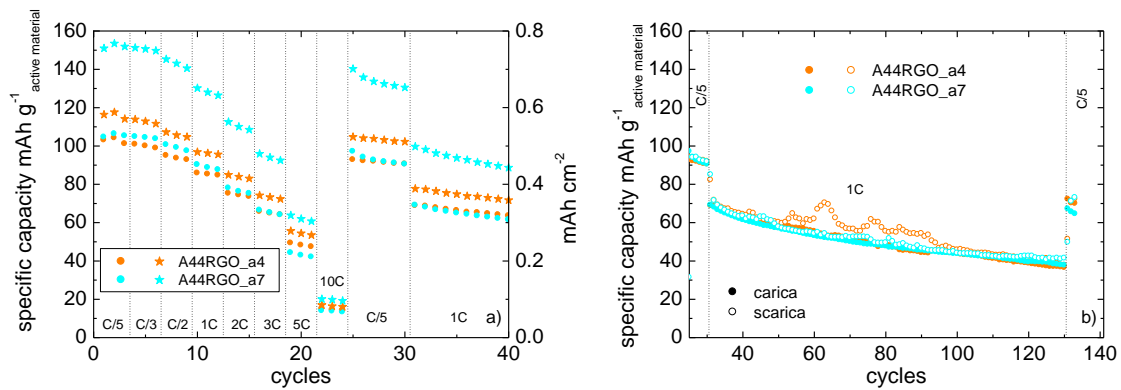


Figura 19. (a) Capacità specifica (cerchio, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LMVP}}$) e capacità su cm^2 (stella) vs. numero di cicli durante i test con carica CC(C/5)-CV e scarica CC a diverse C-rate e (b) capacità specifica di carica e scarica durante i test di stabilità CC(1C)-CV/CC(1C) in LP30 a 30°C tra 2,5 V e 4,5 V degli elettrodi A44/RGO/C65_a4 ($5,64 \text{ mg cm}^{-2}$) e A44/RGO/C65_a7 ($7,22 \text{ mg cm}^{-2}$).

Confronto tra elettrodi composti A42 (LMVP 83,1% p/p) e A44 (LMVP 82,6% p/p) a 30° e 50°C

La Figura 20 mostra il confronto tra le capacità di scarica degli elettrodi A42_a3, A44_a3 e A44_a2 a 30°C e A42_a5 a 50°C durante i test di discharge capability (Figura 20a), di stabilità al ciclaggio (Figura 20b) e tests di discharge capability ad elevate C-rate a 30°C degli elettrodi A42_a3, A44_a2 and A44_a3 (Figura 20c), con cariche CC-CV e scariche CC tra 2,5 V e 4,5 V.

Tutti gli elettrodi, preparati con il materiale attivo ottenuto dalle sintesi A42 e A44, mostrano prestazioni simili sia in termini di discharge capability che di stabilità. La lieve differenza tra i valori di capacità a 50°C e a 30°C fanno pensare che non vi sia un miglioramento significativo delle proprietà di trasporto del materiale con l'aumento della temperatura, cosa che invece era più evidente con il materiale sintetizzato lo scorso anno, contenente una minore quantità di $\text{Li}_3\text{V}_2\text{PO}_4)_3$. Le prestazioni di A44 sono migliori di quelle di A42 durante le scariche a 5C e ancor di più durante le scariche a 10C. Pertanto, questo sarà il materiale selezionato da inviare ad ENEA per la preparazione di elettrodi di grandi dimensioni.

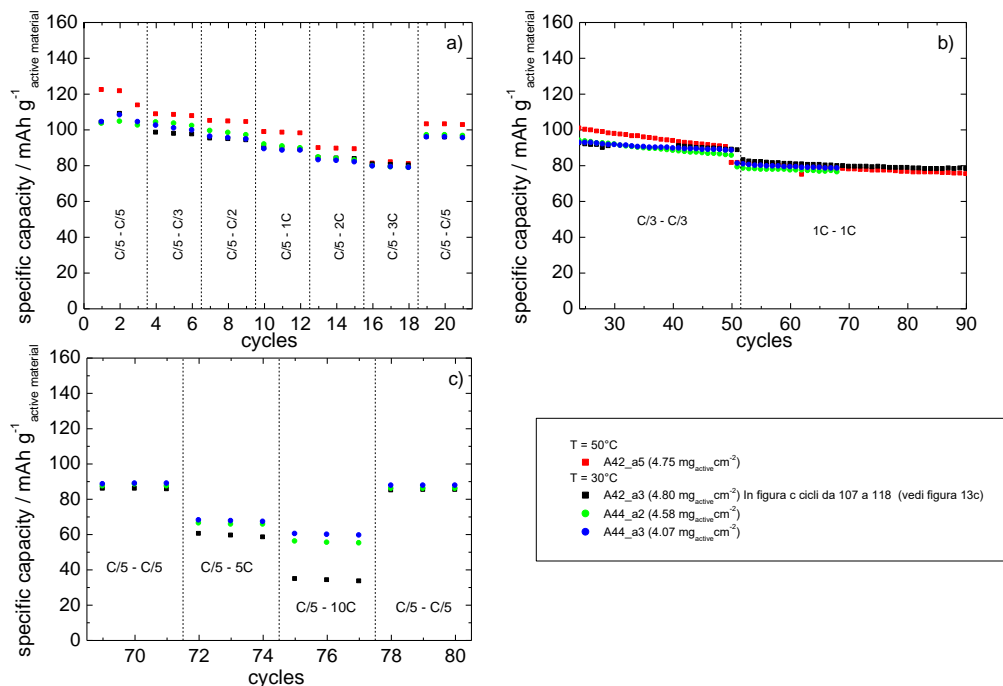


Figura 20. Capacità di scarica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{LMVP}}$) vs. numero di cicli degli elettrodi A42_a3 e A44_a3 a 30°C e A42_a5 a 50°C durante i test di discharge capability (a) e di stabilità a ripetuti cicli (b) e degli elettrodi A42_a2, A44_a4 e A44_a3 durante i test di discharge capability ad elevate C-rate (c) a 30°C in LP30 con cariche CC-CV e scariche CC tra 2,5 V e 4,5 V.

Confronto tra elettrodi compositi A42 (LMVP 83,1% p/p) e A44 (LMVP 82,6% p/p) con RGO a 30°C

La Figura 21a mostra il confronto tra i valori di capacità degli elettrodi A42_a2, A44_a3, A4GO2_a5 e A44RGO_a4 durante i test di discharge capability (Figura 21a) e quelli degli stessi elettrodi durante i test di stabilità a ripetuti cicli di carica e scarica (Figura 21b) con cariche CC-CV e scariche CC a 1C tra 2,5 V e 4,5 V a 30°C.

Tutti gli elettrodi hanno prestazioni simili a basse C-rate: l'aggiunta di GO durante la sintesi o di RGO in fase di preparazione degli elettrodi non sembra avere effetto nè sui valori di capacità nè su quelli di discharge capability. Una notevole differenza di prestazioni la si osserva ad elevate C-rate e durante i test di stabilità quando RGO viene aggiunto come additivo conduttore al posto di 5% di C65. Questo calo di capacità specifica ad alte correnti di scarica potrebbe essere spiegato dall'elevata resistività dell'elettrodo (137,1 ohm cm), un ordine di grandezza più alta rispetto a quella degli elettrodi con solo C65 (11,1 ohm cm per A42, 6,6 ohm cm per A44), probabilmente per una scarsa interazione di contatto tra il grafene e il catodo a base di fosfati. L'aggiunta di RGO peggiora anche la stabilità dell'elettrodo, contrariamente a quanto succedeva con LNMO, probabilmente per un problema di conducibilità del materiale catodico: LNMO è più conduttore di LMVP e quindi il 5% di C65 è sufficiente a garantire una buona conducibilità elettronica del materiale.

L'elettrodo A44_a3 ha effettuato il test di discharge capability solo fino a scariche di 3C e dopo i 3 cicli a C/5 ha effettuato altri test di stabilità. Dall'80° ciclo in poi i dati sono stati riportati in Figura 21b, spostandoli a sinistra in modo tale da far coincidere l'inizio del test con quello degli altri due elettrodi per un migliore confronto. Il 165° ciclo dell'elettrodo A44_a3 corrisponde al 220° ciclo totale. Pertanto la ritenzione di capacità dell'elettrodo è del 83% (calcolata su cicli a C/5 effettuati alla fine delle misure di stabilità e confrontati con quelli alla fine delle misure di discharge capability) su 220 cicli (0,077%/ciclo), confrontabile con quella degli elettrodi A42 e A4GO2, 90% e 93% su 100 cicli (0,1%/ciclo e 0,07%/ciclo) e superiore a quella di LNMO/C65 (65-70% su 100 cicli).

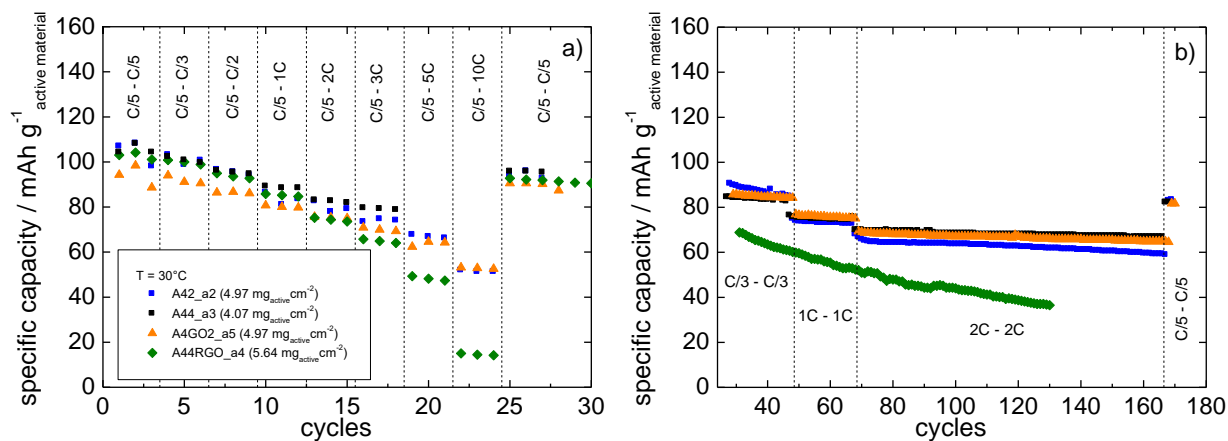


Figura 21. Capacità di scarica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{LMVP}}$) vs. numero di cicli degli elettrodi A42_a2, A44_a3, A4GO2_a5 e A44RGO_a4 durante i test di discharge capability (a) e durante test di stabilità a ripetuti cicli (b) a 30°C in LP30 con cariche CC-CV e scariche CC tra 2,5 V e 4,5 V.

2.4 Preparazione dei materiali elettrodi selezionati con legante in mezzo acquoso (PVAc) e caratterizzazione

Le slurry per le stese degli elettrodi sono state preparate omogeneizzando a secco il materiale attivo (85% in peso sul composito totale) con il C65 (10% p/p) per 1 h; è stato aggiunto il PVAc già disciolto in 3-4 mL di acqua milliQ e la slurry è stata omogeneizzata per ulteriori 30 min. La stesa è stata effettuata su fogli di Al precedentemente sottoposti a etching, con due passaggi, il primo per depositare uno strato sottilissimo e per assicurare una migliore adesione al collettore, il secondo per ottenere il carico di elettrodo desiderato. Con questo tipo di legante le stese risultano in generale meno aderenti al collettore, per cui gli elettrodi sono stati pressati a 5 ton per 1 min prima di essicarli sottovuoto ad 80°C per 4 h.

In Tabella 10 viene riportato il carico degli elettrodi a base di LNMO e PVAc, gli unici con tale legante per i quali riportiamo la caratterizzazione elettrochimica. Con il materiale A44 è più difficoltoso ottenere stese omogenee e con carichi elevati di materiale catodico. Alcuni elettrodi sono stati testati, ma le misure sono ancora in corso.

La Figura 22 mostra il confronto tra le capacità di scarica di diversi elettrodi basati su LNMO utilizzando anche diversi protocolli di carica.

Tabella 10. Elettrodi a base di LNMO: 85% LNMO, 10% C65, 5% PVAc

elettrodo	massa	massa	carico	carico
	composito	attivo	composito	attivo
	mg		mg cm ⁻²	
LNMO_PVA_Bb4	6.29	5.347	9.890	8.406
LNMO_PVA_Ca1	6.30	5.355	9.900	8.420
LNMO_PVA_Ca3	6.87	5.840	10.802	9.182
LNMO_PVA_Cb3	4.09	3.477	6.431	5.466
LNMO_PVA_Cb4	4.14	3.519	6.509	3.519
LNMO_PVA_Cb12	5.64	4.794	8.868	7.538
LNMO_PVA_Db2	4.96	4.216	7.799	6.629
LNMO_PVA_Db3	5.31	4.514	8.349	7.097

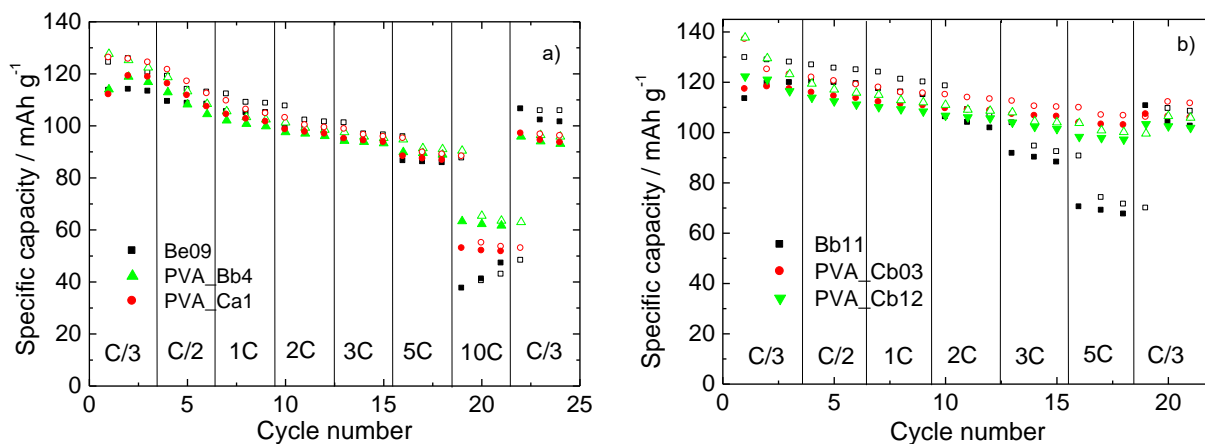


Figura 22. Capacità di scarica (mAh g⁻¹ LNMO) vs. numero di cicli degli elettrodi Be_09 (con PVdF) e PVA_Bb4 e PVA_Ca1 (con PVAc) durante i test di discharge capability con cariche CC (a) e di Bb_11 (con PVdF) e PVA_Cb03 e PVA_Cb12 (con PVAc) con cariche CC-CV (a 4,8 V per 30 min o C/10) (b) a 30°C in LP30, tra 3,5 V e 4,8 V.

Gli elettrodi contenenti PVAc hanno mostrato prestazioni analoghe a quelle di elettrodi contenenti PVdF e addirittura superiori quando la scarica era effettuata a 10C. In condizioni ancora più critiche per il materiale catodico, quando alla carica galvanostatica era fatta seguire una carica potenziostatica a 4,8 V, le prestazioni degli elettrodi con PVAc si sono dimostrate superiori, con una capacità specifica di circa 100 mAh g⁻¹ anche con scarica a 5C.

La stabilità degli elettrodi con PVAc, tuttavia, non è risultata soddisfacente a ripetuti cicli galvanostatici di carica/scarica come mostra la Figura 23, dove sono riportati i valori di capacità specifica degli elettrodi PVA_Dc02 e PVA_Dc03, che sono stati caricati solo galvanostaticamente, e degli elettrodi PVA_Cb03 e PVA_Cb04 che hanno sostenuto anche la carica potenziostatica a 4,8 V come visto in precedenza.

Tutti gli elettrodi mostrano una capacità iniziale superiore o uguale a 110 mAh g^{-1} tranne l'elettrodo PVA_Cb03 che aveva già sostenuto i test di discharge capability (circa 20 cicli). Gli elettrodi con carica potenziostatica mostrano una migliore stabilità fino a circa 60 cicli e poi i valori di capacità si abbassano drasticamente. Gli elettrodi che hanno sostenuto solo la carica galvanostatica hanno mostrato un calo di capacità più pronunciato nei primi cicli per poi arrivare a 100 cicli con valori di capacità attorno a 60 mAhg^{-1} .

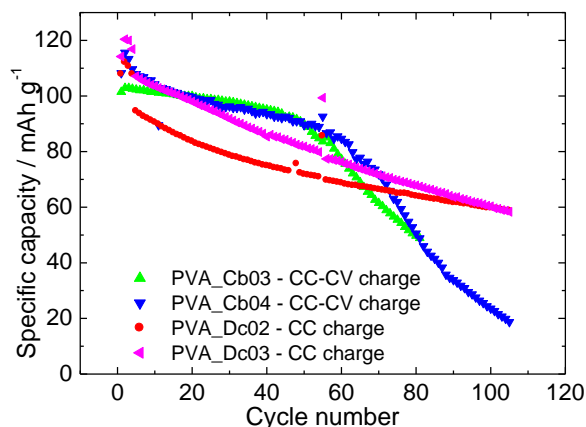


Figura 23. Capacità di scarica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{LMNO}}$) vs. numero di cicli durante test di stabilità degli elettrodi PVA_Dc02 e PVA_Dc03, con cariche CC, e degli elettrodi PVA_Cb03 e PVA_Cb04 con cariche CC-CV (b) a 30°C in LP30 tra 3,5 V e 4,8 V.

2.5 Sintesi di $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ per ENEA.

Un campione di $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ è stato sintetizzato per ENEA. La prima sintesi (B44), condotta in bulk (28 g di precursori per ottenere circa 18 g di LMVP), ha prodotto un materiale con diverse impurezze e con scarse prestazioni. La seconda sintesi (C44) è stata ottenuta macinando sempre 28 g di precursori e poi dividendola in due parti e portando in calcinazione circa 7 g per volta. Dopo la calcinazione i due lotti sono stati uniti (circa 10 grammi), macinati per 4 ore e quindi portati in pirolisi. Anche in questo caso, nonostante una minore quantità di impurezze, le prestazioni rimanevano basse.

Poiché si è visto che l'impurezza più importante era presente nel materiale dopo la calcinazione (anche nel materiale A44) e tendeva a sparire dopo la macinazione, si è pensato di non unire i due lotti calcinati ma di trattarli separatamente per quanto riguardava la macinazione e la pirolisi e di unirli solo alla fine. In tal modo sono stati ottenuti 7,3 g di materiale C44_I. Gli XRD hanno dimostrato un forte calo del picco a 17° e anche le prestazioni, pur non ottimali, sono decisamente migliorate. Sicuramente l'utilizzo di un forno e di un mulino planetario di dimensioni adeguate permetterebbe l'ottenimento di grandi quantità di materiale.

La Figura 24 riporta gli spettri XRD del nuovo campione, confrontati con quelli di A44 e di B44; in quest'ultimo è evidente il picco a 17° . La TGA di Figura 25 mostra che il carbone di ricoprimento del campione C44_I è di circa 3%.

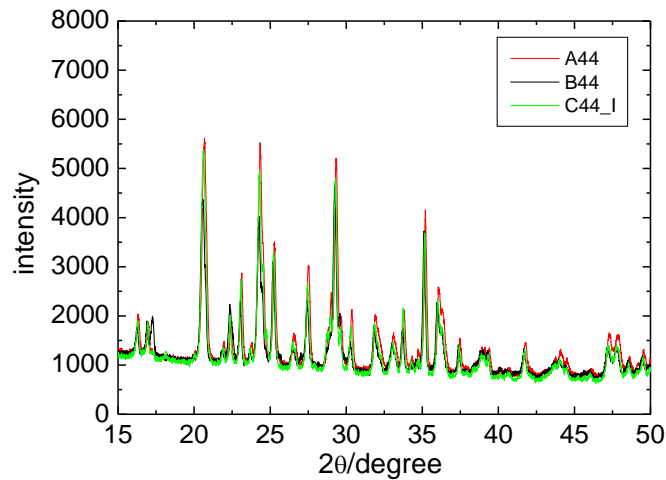


Figura 24 25. XRD delle polveri $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ da sintesi A, B e C

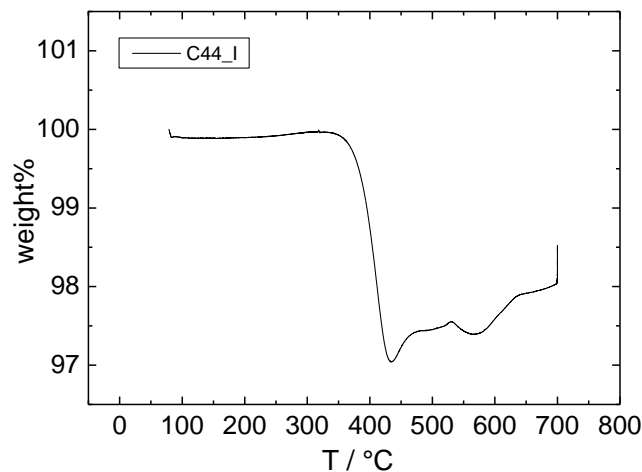


Figura 2526. TGA delle polveri $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ da sintesi C44_I

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 $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ e a base di $\text{LiMnPO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Lo studio degli elettrodi compositi di $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ commerciale con diversi additivi conduttori, iniziato lo scorso anno e descritto nel Rapporto Tecnico di Settembre 2014, ha confermato che la presenza di RGO o pRGO nella formulazione di elettrodo comporta migliori prestazioni sia in termini di capacità ciclata sia di stabilità rispetto a quelle degli elettrodi con il solo C65. L'effetto benefico del ricoprimento di pRGO o RGO sul ciclaggio viene anche confermato dalle misure di impedenza, dalle quali si evince che la resistenza totale degli elettrodi LNMO/pRGO/C65 o LNMO/RGO/C65 è più bassa e aumenta più lentamente durante il ciclaggio rispetto a quella degli elettrodi con solo C65. Questo probabilmente è da imputare alla presenza del ricoprimento grafenico che protegge l'elettrodo dalle reazioni collaterali responsabili della formazione di un SEI resistivo che influenza negativamente anche la resistenza al trasferimento di carica. D'altra parte, la presenza del solo RGO porta a un materiale elettrodico molto resistivo, a dispetto della sua ottima

conducibilità elettronica, evidenziando problemi di contatto tra i diversi materiali del composito in assenza del network conduttore prodotto dal carbon black nanometrico.

Date le prestazioni paragonabili di elettrodi LNMO/RGO/C65 e LNMO/pRGO/C65 e tenuto conto del fatto che la preparazione di pRGO da GO ha una resa di circa il 50% e la preparazione del materiale catodico LNMO/pRGO, pur essendo un processo semplice, comporta un mescolamento per oltre 20 ore in etanolo fino a completa evaporazione, si può concludere che è sicuramente più vantaggioso procedere con il semplice mescolamento a secco delle polveri per ottenere il primo tipo di elettrodo.

Per quanto riguarda la sintesi di fosfato di manganese e vanadio, LMVP, è stata ottimizzata sia la stechiometria, $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, che la procedura a stato solido con un trattamento termico a 350°C per 4 ore seguito da uno a 700°C per 4 ore (A44). Gli elettrodi preparati hanno mostrato una buona stabilità al ciclaggio e una buona efficienza coulombica anche a 30°C e sono in grado di sostenere scariche a C-rate fino a 10C, dimostrando che si è riusciti ad ottenere un materiale più conduttore di quello dello scorso anno. Tuttavia, la conducibilità dell'A44 rimane inferiore a quella del LNMO e questo è dimostrato dal fatto che l'aggiunta di 5% di RGO ad A44 invece che migliorarne le prestazioni le peggiora, indicando che il 5% di C65 non è in questo caso sufficiente per realizzare un efficiente network conduttore. Il vantaggio di A44/C65 rispetto a LNMO/C65 è la stabilità al ciclaggio, dovuta al fatto che il primo lavora a potenziali più bassi.

Si invia all'ENEA un campione di circa 7 g di $0,6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (C44_I) e si procede ad una ulteriore sintesi, per inviarne altrettanto, cercando di ottenere un composto con caratteristiche il più possibile vicine a quelle di A44.

4 Abbreviazioni e acronimi

CC: corrente costante

CV: potenziale costante

DMC: dimetilcarbonato

EC: etilcarbonato

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

NMP: N-metilpirrolidone

PVAc: polivinilacetato

PVdF: polivinilene fluoruro

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

TEM: *transmission electron microscopy*, microscopia elettronica a trasmissione

TGA: *thermogravimetric analysis*, analisi termogravimetrica

VC: voltammetria ciclica

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

5 Riferimenti

1. S. Monaco, F. De Giorgio, L. Da Col, M. Riché, C. Arbizzani, M. Mastragostino, *J. Power Sources* **278** 733-740 (2015)
2. 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, Report Ricerca di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA (settembre 2014).
3. L. Wang, J. Zhao, X. He, J. Gao, J. Li, C. Wan, C. Jiang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 345-353 (2012)
4. B. Cheng, Xu-D. Zhang, X.-H. Ma, J.-W. Wen, Y. Yu, C.-H. Chen, *J. Power Sources*, **265**, 104-109 (2014)
5. L. Qin, Y. Xia, B. Qiu, H. Cao, Y. Liu, Z. Liu, *J. Power Sources* **239** (2013) 144-150
6. F. Wang, Jun Yanga, Y. NuLi, J. Wang, *Electrochim. Acta* **103** (2013) 96– 102
7. X. Rui, Q. Yan, M. Skyllas-Kazacos, T. M. Lim, *J. Power Sources* **258** (2014) 19-38
8. M. Secchiaroli, F. Nobili, R. Tossici, G. Giuli, R. Marassi, *J. Power Sources* **275** (2015) 792-798

6 Allegato – Curriculum Alma Mater Studiorum Università di Bologna (UNIBO)

Personale

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

C. Arbizzani (Professore associato)

F. Soavi (Ricercatrice confermata)

1 Assegnista post dottorato

1 Assegnista di ricerca

1 Borsista

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, H₂O e O₂<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 rotant.

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)

2009-2014 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 Cu₆Sn₅ 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 LiFePO₄ 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 LiFePO₄/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 LiFePO₄ 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/LiFePO₄ 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 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 Li/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 Li/O_2 Batteries 1. 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) J. Sayago, F. Soavi, Y. Sivalingam, F. Cicoira, and C. Santato, Low voltage electrolyte-gated organic transistors making use of high surface area activated carbon gate electrodes, *Journal of Materials Chemistry C* 2 (2014) 5690–5694.
- 59) I.G. Lesci, G. Balducci, F. Pierini, F. Soavi, N. Roveri, Surface Features and Thermal Stability of mesoporous Fe Doped Geoinspired Synthetic Chrysotile Nanotubes, *Microporous and Mesoporous Materials* 197 (2014) 8-16.
- 60) J. Sayago, U. Shafique, F. Soavi, F. Cicoira, C. Santato*, TransCap: a monolithically integrated supercapacitor and electrolyte-gated transistor, *Journal of Materials Chemistry C*, 2(2014) 10273–10276
- 61) 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
- 62) 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, *J. Power Sources*, 278 (2015) 733-740

- 63) J. Sayago, X. Meng, E. Bourbeau, F. Quenneville, F. Cicoira, F. Soavi*, C. Santato* Electrolyte-gated polymer thin film transistors making use of ionic liquids and ionic liquid-solvent mixtures, *Journal of Applied Physics*, 117 (2015) 112809
- 64) H. Tang, P. Kumar, S. Zhang, Z. Yi, G. De Crescenzo, C. Santato, F. Soavi, F. Cicoira*, Conducting polymer transistors making use of activated carbon gate electrodes, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (2015) 969-973.
- 65) J. Wuensche, Y. Deng, P. Kumar, E. Di Mauro, J. Sayago, F. Cicoira, M. Rolandi, Francesca Soavi, A. Pezzella, C. Santato* Proton conduction and transient nature of electronic currents in hydrated eumelanin thin films, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 436-442.
- 66) L.G. Bettini, P. Piseri, F. De Giorgio, C. Arbizzani, P. Milani, F. Soavi, Flexible, ionic liquid-based micro-supercapacitor produced by supersonic cluster beam deposition, *Electrochimica Acta* 170 (2015) 57-62
- 67) Z. Yi, G. Natale, P. Kumar, E. Di Mauro, M.C. Heuzey, F. Soavi, I.I. Perepichka, S. K. Varshney, C. Santato, F. Cicoira, Ionic liquid-water mixtures and ion gels as electrolytes for organic electrochemical transistors, *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (2015) 6549-6553.
- 68) P. Kumar, Z. Yi, S. Zhang, A. Sekar, F. Soavi, F. Cicoira, Electrolyte-gated polymer thin film transistors making use of ionic liquids and ionic liquid-solvent mixtures, *Applied Physics Letters* 107 (2015) 053303-1 - 053303-5.
- 69) X. Meng, F. Quenneville, F. Venne, E. Di Mauro, D. Is k, M. Barbosa, Y. Drolet, M. M. Natile, D. Rochefort, F. Soavi, C. Santato, Electrolyte-Gated WO₃ Transistors: Electrochemistry, Structure, and Device Performance, *Journal of Physical Chemistry C*, (2015), DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06777.
- 70) C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, Reduced graphene oxide in cathode formulations based on LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (10) A2174-A2179 (2015)
- 71) C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, The Role of Modified Graphene in Cathode Formulations for Lithium-Ion Batteries, *Electrochemical Society Transactions*, 66 (8) 139-147 (2015)

I risultati del Progetto sono stati oggetto di 2 lavori a stampa, 3 presentazioni orali e 2 presentazioni poster.

Reduced graphene oxide in cathode formulations based on LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄,

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (10) A2174-A2179 (2015)

The Role of Modified Graphene in Cathode Formulations for Lithium-Ion Batteries,

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, *Electrochemical Society Transactions*, 66 (8) 139-147 (2015)

Comunicazioni orali

The role of modified graphene in cathode formulations for lithium-ion batteries

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, 227th Meeting Electrochemical Society, Chicago (USA), 24-28/5/15

Effect of modified graphene oxide on high-voltage cathode materials for high energy lithium-ion batteries

F. De Giorgio, C. Arbizzani, L. Da Col, M. Mastragostino, F. Soavi, Energy, Science & Technology Int. Conf. Exhib., Karlsruhe (Germany), 20-22/5/15

L'effetto del grafene nelle formulazioni catodiche per batterie litio-ione ad elevata energia.

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, Scuola Nazionale dei Nuovi Materiali ed Energie Sostenibili, Bressanone 13-16/07/2015

Presentazioni poster

The role of modified graphene in cathode formulations for lithium-ion batteries.

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, Giornate dell'Elettrochimica Italiana (GEI2015), Bertinoro 20-24/9/15

Water-soluble binders in cathode formulations for Li-ion batteries

C. Arbizzani, F. Bigoni, L. Da Col, F. De Giorgio, F. Soavi, Giornate dell'Elettrochimica Italiana (GEI2015), Bertinoro 20-24/9/15