



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione delle prestazioni e dei costi di sistemi litio-ione

P. P. Prosini, C. Cento, M. Di Carli, M. Carewska

OTTIMIZZAZIONE DELLE PRESTAZIONI E DEI COSTI DI SISTEMI LITIO-IONE

P. P. Prosini, C. Cento, M. Di Carli, M. Carewska (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi litio-zolfo o zolfo-ione e realizzazione di preserie industriali di celle/stack su linee di produzione pilota

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 OTTIMIZZAZIONE DELLA SINTESI DEL MATERIALE CATODICO	5
2.1 MATERIALE CATODICO A BASE DI LiFePO_4	5
2.1.1 Sintesi dei materiali.....	5
2.1.2 Analisi morfologica.....	21
2.1.3 Analisi strutturale.....	28
3 CONCLUSIONI.....	29
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	30

Sommario

Il lavoro ha avuto lo scopo di ottimizzare i processi di sintesi del LiFePO_4 da utilizzarsi per la realizzazione di elettrodi per batterie al litio per applicazioni di alta potenza e di alta energia. Il lavoro condotto sull'ottimizzazione della sintesi del LiFePO_4 ha dimostrato che è possibile sintetizzare questo materiale in atmosfera non modificata e a temperature relativamente basse (560°C) e per un breve periodo di tempo (20 minuti). I vantaggi introdotti da questo metodo includono la capacità di eseguire la sintesi del materiale in aria e con ridotto consumo energetico con una notevole riduzione delle attrezzature e di processo di sintesi dei costi.

1 Introduzione

Le batterie per l'accumulo stazionario dell'energia elettrica devono presentare caratteristiche di robustezza, costi e prestazioni elettriche adeguate al loro utilizzo. Il consolidamento di queste prestazioni deve essere testato in sistemi di piccola taglia necessari per avviare l'analisi congiunta con l'industria sulle modifiche di processo, di composizione e disegno. L'interazione con l'industria è necessaria anche per consentire una produzione pre-serie su linea pilota, con cui realizzare campioni adatti allo sviluppo industriale, con una verifica dei costi e della producibilità. L'attività all'interno del PAR 2015 è rivolta pertanto all'ottimizzazione prestazionale ed economica di sistemi litio-ione ed in particolare si procederà alla realizzazione di almeno due tipologie di sistemi da 1 mAh, per applicazioni di alta potenza e di alta energia e per il completamento in scala da laboratorio dell'analisi prestazionale. In parallelo, le specifiche di dettaglio dei sistemi sviluppati e relative prestazioni saranno utilizzati per lo studio e lo sviluppo di processi industriali. L'obiettivo è quello di ridurre i costi specifici (per unità di energia o di potenza), in funzione delle specifiche applicazioni, sia per le applicazioni alla rete di trasmissione nazionale che per le applicazioni ad impianti con fonti rinnovabili posti presso gli utenti finali e sulla rete di distribuzione. Le attività includono la sintesi e caratterizzazione dei materiali, con particolare riguardo all'ottimizzazione del rapporto costi/prestazioni, lo sviluppo di processi eco-compatibili di realizzazione degli elettrodi, e la riduzione dei costi. In particolare per quanto riguarda i materiali saranno studiati il LiFePO_4 , come materiale catodico per applicazioni di alta energia ed il $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ per applicazioni di alta potenza.

2 Ottimizzazione della sintesi del materiale catodico

2.1 Materiale catodico a base di LiFePO_4

2.1.1 Sintesi dei materiali.

Una prima serie di prove è stata effettuata preparando il ferro fosfato ed utilizzando il fosfato bi acido di sodio come fonte di fosforo. Il fosfato di sodio è stato a sua volta preparato per neutralizzazione di una soluzione di acido fosforico con idrossido di sodio. Si prepara una soluzione di fosfato bi acido di sodio (reazione 1) mescolando goccia a goccia una soluzione formata da 16 grammi di idrossido di sodio [NaOH , MW = 40, 0.4 m] sciolto in 100 ml di acqua ad una soluzione ottenuta sciogliendo 39.2 grammi di acido fosforico [H_3PO_4 , MW = 98, 0.4 moli] in 500 ml di acqua.



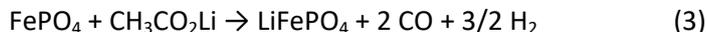
Dopo raffreddamento si aggiunge una soluzione formata sciogliendo 111.2 grammi di solfato ferroso eptaidrato [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MW = 278, 0.4 m] in circa 600 ml di acqua e si porta il volume a 1200 ml con acqua demi. Si filtra la soluzione eliminando la parte indisciolta di colore grigio. Il peso di tale residuo grigio dopo essiccazione per 48 ore in camera secca era 3.24 g. Alla soluzione si aggiungono 20 ml di acqua ossigenata al 50% d= 1.197 g/ml (pari a 36 grammi di soluzione, 18 grammi di H_2O_2 , MW = 34, 0.52 m) in una unica porzione in modo da ossidare il ferro (II) a ferro (III) e favorire la precipitazione del fosfato di ferro (III) (reazione 2).



Dopo circa 1 ora sotto agitazione, si centrifuga per separare il solido dalla parte acquosa ed il residuo è lavato con 4 porzioni di acqua demi da circa 1000 ml ciascuna, centrifugando ogni volta. Si ottiene un materiale dal colore bianco lattiginoso. Il peso del materiale ottenuto dopo i lavaggi era di 82.5 grammi. Il materiale è seccato in stufa a 300°C per 3 ore per eliminare l'acqua in esso contenuto, ottenendo 51.73

grammi di FePO_4 [PM 150.8, 0.343] (il contenuto di acqua era del 37.3%). La resa della reazione è del 86% circa. Questo materiale è denominato MP-1.

Il materiale MP-1 è trasformato in litio ferro fosfato tramite una reazione allo stato solido in presenza di acetato di litio, condotta in due step. Il primo a 300°C ed il secondo a 560°C come descritto dalla reazione 3:



Si preleva 1.00 grammi del materiale MP-1 [FePO_4 , MW 150.8, 0.00663 m] e si mescola con 0.5 grammi di litio acetato anidro [CH_3COOLi , MW 66, 0.00757 m] in modo da ottenere un rapporto stechiometrico Li/Fe pari a 1.15. Dopo intensa omogeneizzazione in mortaio la miscela è posta in un crogiuolo di allumina. Si caricano 1.43 grammi di miscela (circa il 92.5% del totale, 0.00613 m) e si tratta a 300°C per 20 minuti. Quindi si porta la temperatura del forno a 560°C e si tratta la miscela per altri 20 minuti. Si ottengono 0.947 grammi di LiFePO_4 [PM 157.8 n = 0.006]. Resa circa 98.3%. Questo materiale è denominato MP-2.

Per la caratterizzazione elettrochimica, il materiale MP-2 è utilizzato per la preparazione di un elettrodo. Si prepara una stesa elettrodica mescolando 300 mg di materiale contenete circa 68 mg di carbone Super P e 32 mg di Teflon. La percentuale di materiale attivo nell'elettrodo è del 75%. Dalla stesa si ritaglia un elettrodo circolare del diametro di 12 mm e dal peso di 13.9 mg. Il contenuto di materiale attivo è pari a 10.425 mg. La capacità dell'elettrodo è di 1.77 mAh. L'elettrodo è posto in una cella a bottone e ciclato a diversi valori della corrente di scarica pari a C/10, C/5, 1C, 2C, 3C e 5C.

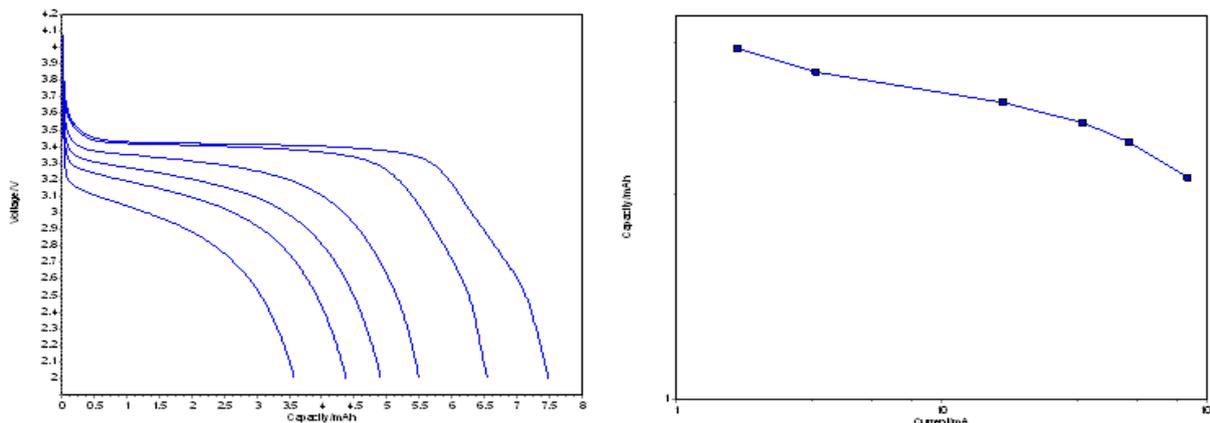


Figura 1. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-2. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

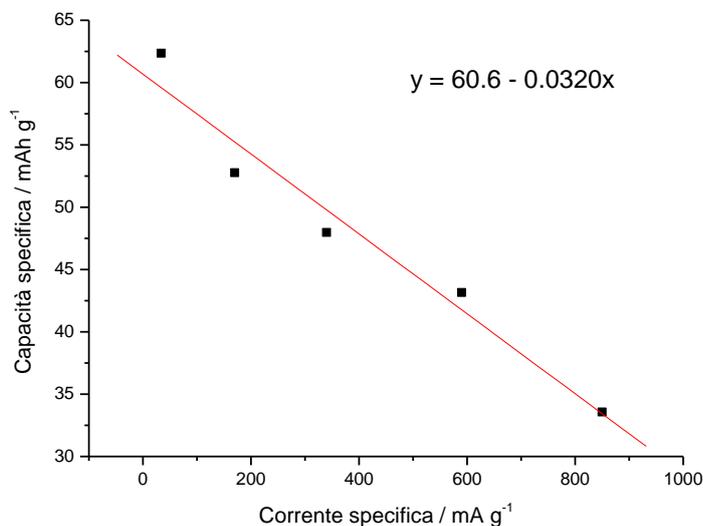


Figura 2. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-2.

Il materiale presenta una capacità limitata; a C/10 rate la capacità è pari al 44% della teorica. Le prestazioni a diverso rate di scarica sono pari al 86, 73, 65, 58 e 46% della capacità esibita a C/10 rate.

Da precedenti esperienze si è notato che l'aggiunta di carbone prima del processo di sintesi del litio ferro fosfato può migliorare notevolmente la qualità del materiale finale. Il carbone può ridurre l'aggregazione delle particelle di materiale attivo durante la sintesi, diminuendo così la taglia cristallina e può migliorare il contatto elettrico tra le particelle. Entrambe queste azioni possono determinare un aumento delle prestazioni elettrochimiche.

A tal fine è stato preparato del materiale contenente un rapporto molare Fe/C pari a 2 (materiale MP-3). Per valutare l'effetto del tempo di permanenza a 560°C il materiale così ottenuto è stato ritrattato ad alta temperatura per 10, 20 e 30 minuti (materiali MP-4,5 e 6). Un'ulteriore prova di ricottura per 20 minuti a 560 °C è stata effettuata aggiungendo al materiale MP-1 una quantità di litio acetato in modo da portare il rapporto Li/Fe a 1.5 (materiale (MP-7)).

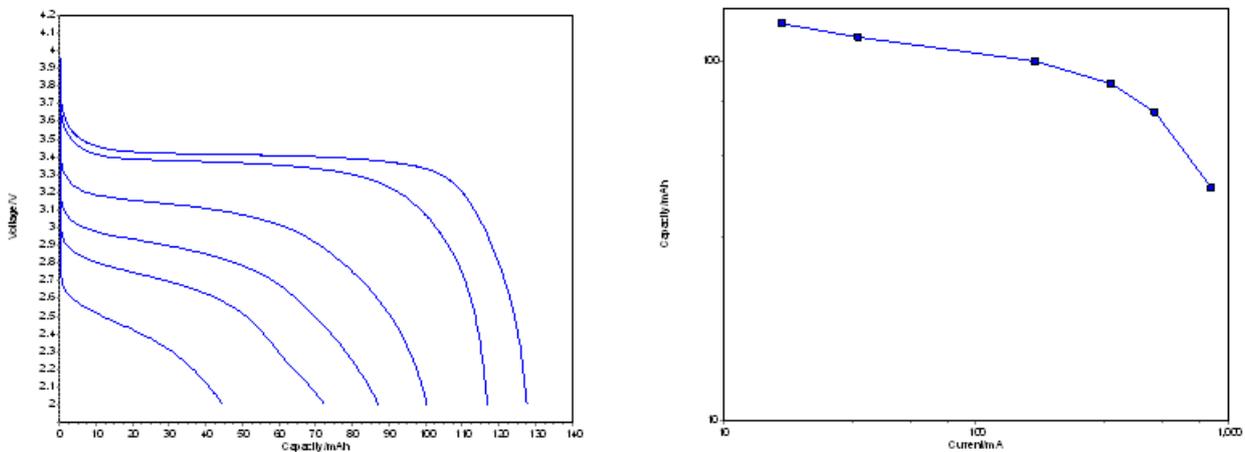


Figura 3. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-3. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

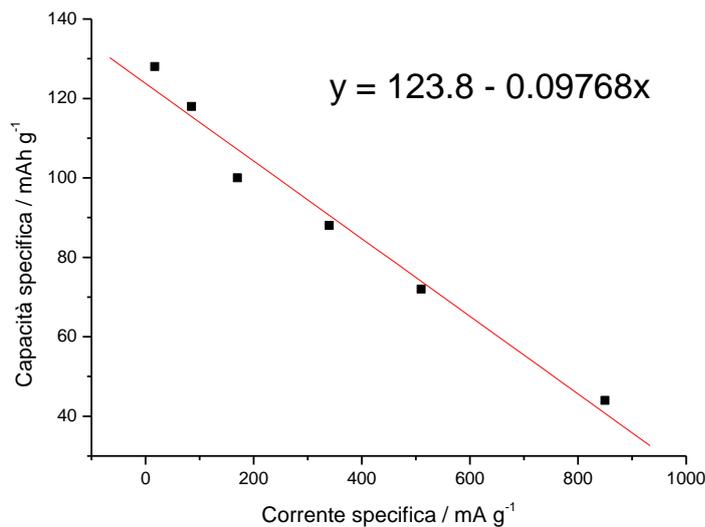


Figura 4. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-3.

L'effetto del carbone è sorprendente in quanto la sua aggiunta determina un raddoppio della capacità in scarica che a C/10 arriva a toccare i 130 mAh per grammo. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 92, 78, 69, 56 e 34% della

capacità esibita a C/10 rate. La retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica è pari a 0.09768.

Il materiale ritrattato per 10 minuti mostra un leggero aumento delle prestazioni elettrochimiche. La capacità in scarica a C/10 supera di poco i 130 mAh per grammo. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 90, 78, 68, 54 e 30% della capacità esibita a C/10 rate. La retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica è pari a 0.10679.

1 grammo del materiale MP 3 è ritrattato a 560°C per 20 minuti. Si ottiene un leggero aumento di peso (variazione in peso = 1.8 mg).

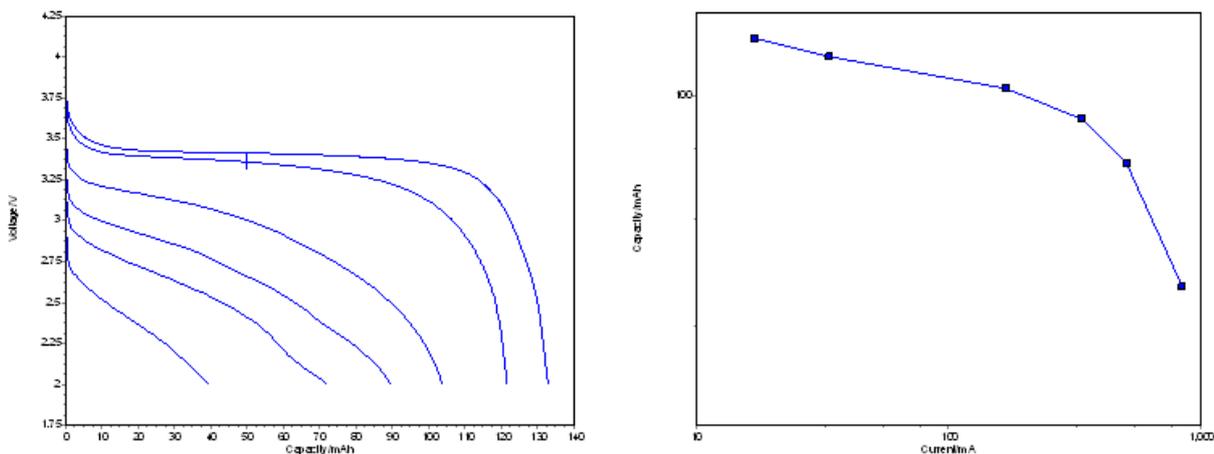


Figura 5. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-4. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

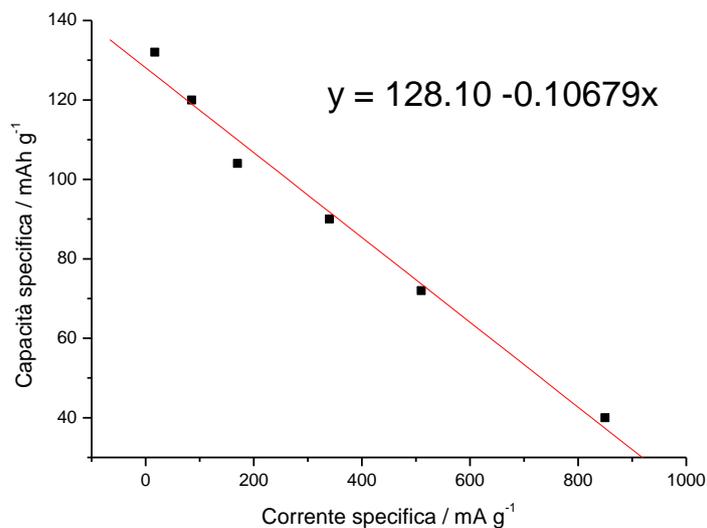


Figura 6. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-4.

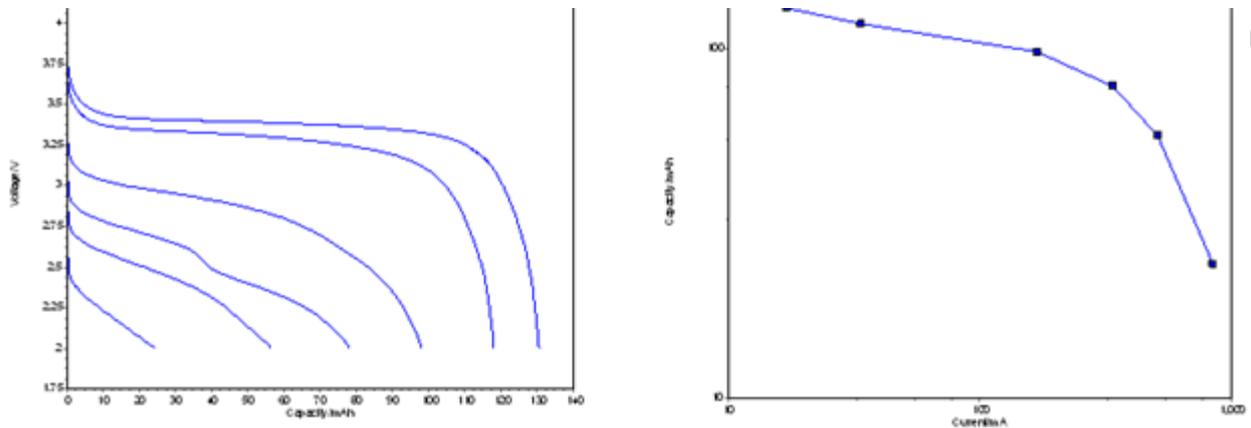


Figura 7. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-5. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

Il leggero aumento di peso è probabilmente legato all'ossidazione del ferro. La capacità in scarica a C/10 è di 130 mAh per grammo. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 91, 77, 61, 42 e 19% della capacità esibita a C/10 rate. Le prestazioni ad alto rate tendono a peggiorare. Questo è confermato anche dall'aumento del coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica che è pari a 0.12585.

Anche il trattamento a 560°C per 30 minuti determina un leggero aumento di peso (variazione in peso = 1.4 mg) che segnala una possibile ossidazione del ferro.

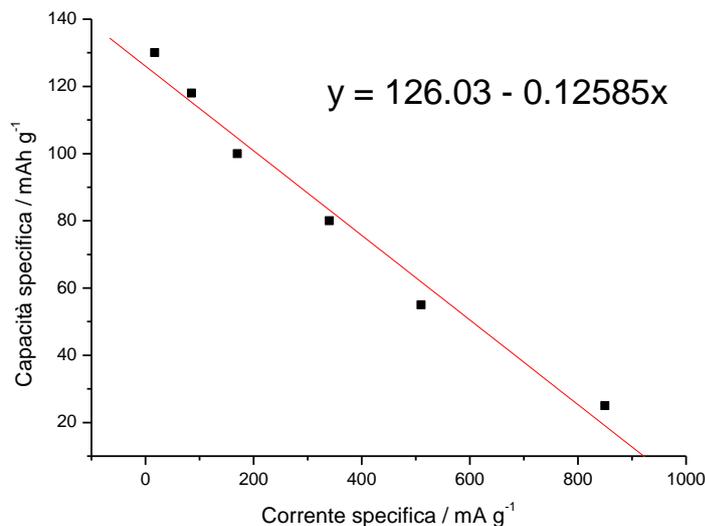


Figura 8. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-5.0.

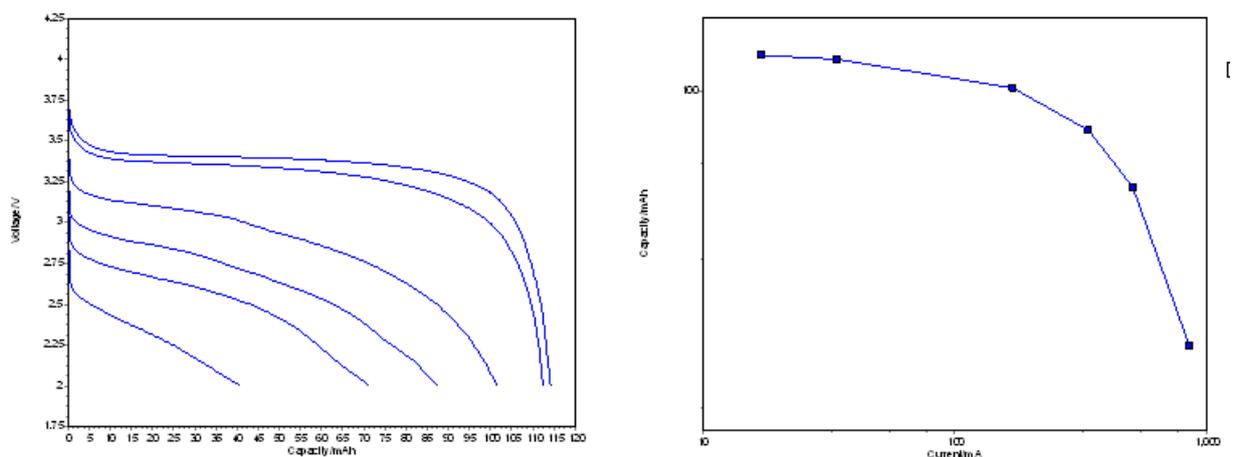


Figura 9. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-6.0. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

La capacità in scarica a C/10 diminuisce e si porta a 120 mAh per grammo. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 94, 85, 74, 59 e 34% della capacità esibita a C/10 rate. Le prestazioni ad alto rate tendono a migliorare. Questo è confermato anche dall'aumento del coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica che si riporta d un valore di 0.09427.

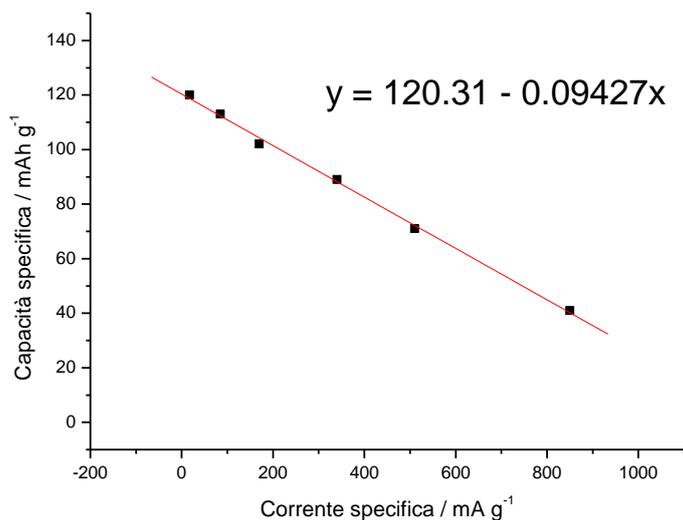


Figura 10. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-6.

Per testare l'effetto del rapporto stechiometrico tra il ferro ed il litio sono state effettuate differenti prove. Mantenendo costanti tempi e temperature di reazione il rapporto Li/Fe è stato portato a 1.5 (materiale MP-7). Il materiale ritrattato con alto rapporto Li/Fe mostra una bassa capacità di scarica. A C/10 la capacità diminuisce sensibilmente e si porta a 88 mAh per grammo. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 90, 78, 68, 61 e 45% della capacità esibita a C/10 rate. Le prestazioni ad alto rate tendono a peggiorare e quelle a

basso rate a migliorare. Questo determina una notevole diminuzione del coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica che si porta ad un valore di 0.05456.

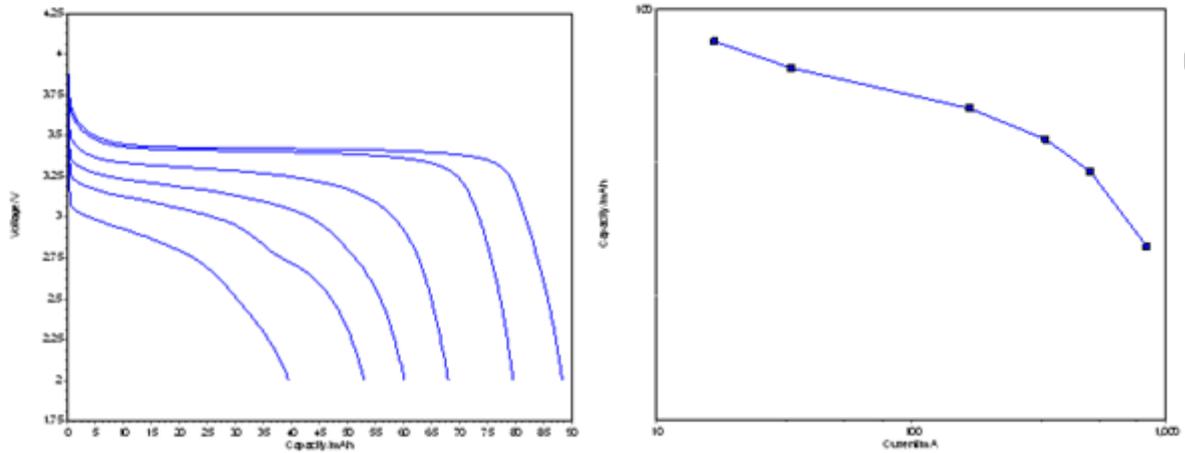


Figura 11. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-7. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

Preparazione del materiale MP-8. Una seconda serie di prove è stata effettuata preparando il ferro fosfato utilizzando il fosfato bi acido di ammonio come fonte di fosforo. Il materiale che si ottiene è stato denominato MP-8. Si prepara una soluzione di fosfato bi acido di ammonio sciogliendo 46.0 grammi di fosfato mono ammonico [$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, MW = 115, 0.4 m] in 600 ml di acqua ed una soluzione di ferro solfato

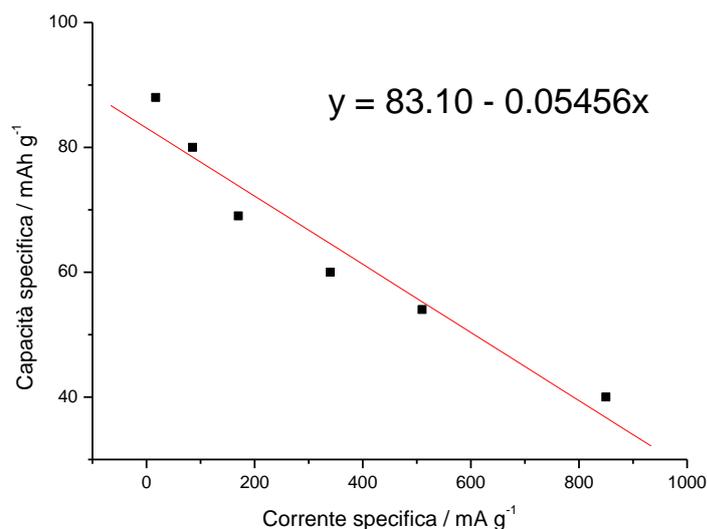


Figura 12. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-7.

ottenuta sciogliendo 111.2 grammi di solfato ferroso eptaidrato [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MW = 278, 0.4 m] in circa 600 ml di acqua. Si mescolano le soluzioni e si porta il volume a 1200 ml con acqua demi. Alla soluzione si

addizionano 20 ml di acqua ossigenata al 50% d= 1.197 g/ml (pari a 36 grammi di soluzione, 18 grammi di H₂O₂, MW = 34, 0.52 mn) in una unica porzione in modo da ossidare il ferro (II) a ferro (III) e favorire la precipitazione del fosfato di ferro (III). Dopo circa 1 ora sotto agitazione, si centrifuga per separare il solido dalla parte acquosa ed il residuo è lavato con 4 porzioni di acqua demi da circa 1000 ml ciascuna, centrifugando ogni volta. Si ottiene un materiale dal colore bianco lattiginoso. Il peso del materiale ottenuto dopo i lavaggi era di 132 grammi. Il materiale è seccato in stufa a 300°C per 3 ore per eliminare l'acqua in esso contenuto, ottenendo 53 grammi di FePO₄ [PM 150.8. 0.3514] (il contenuto di acqua era del 60%). La resa della reazione è del 88% circa.

Su questo materiale è stata effettuata una prova diminuendo il rapporto Li/Fe e portandolo a 1.05 (materiale MP-9). La quantità di carbone è stata mantenuta costante con un rapporto Fe/C pari a 2.

Quindi sono state effettuate una serie di prove mantenendo fisso il rapporto Li/Fe a 1.05 e quello Fe/C a 2 e variando i tempi di permanenza a 300°C e a 560°C. La tabella successiva riporta i temi di permanenza che sono stati oggetto di prova.

Tabella 1. Prove effettuate per valutare l'effetto del tempo di permanenza del materiale alle due temperature di sintesi (300 °C e 560 °C).

Numero di prova	Materiale	Minuti a 300°C	Minuti a 560°C
1	MP - 10.0	20	20
2	MP - 11.0	20	30
4	MP - 12.0	40	30
5	MP - 13.0	80	30

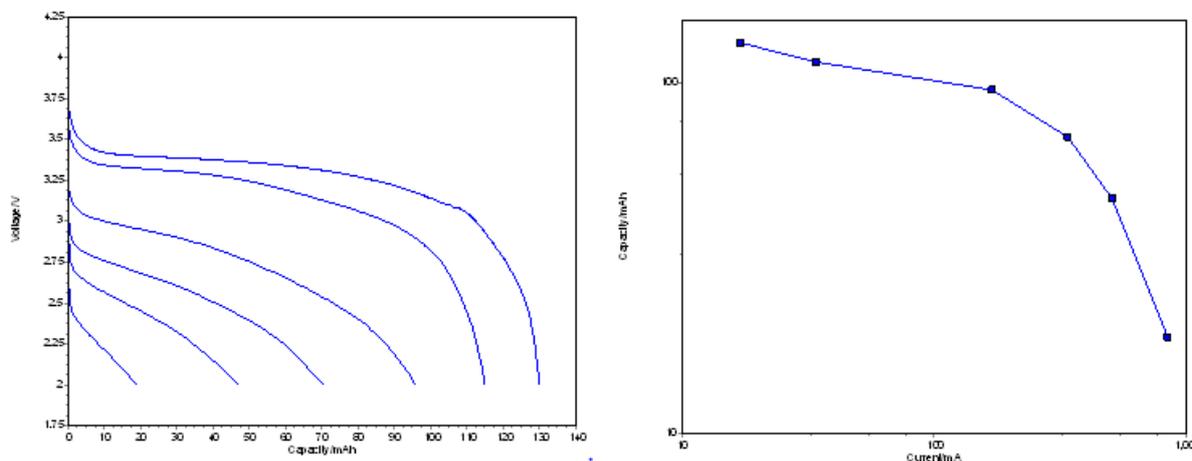


Figura 13. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-9. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

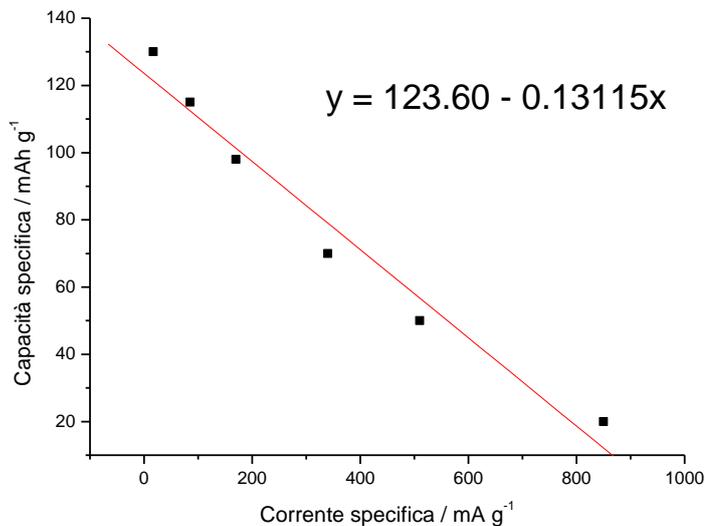


Figura 14. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-9.

Il materiale preparato con rapporto Li/Fe pari a 1.05 mostra una capacità in scarica a C/10 di 130 mAh per grammo. Le prestazioni tendono a peggiorare all'aumentare del rate di scarica. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 88, 75, 53, 38 e 15% della capacità esibita a C/10 rate. Questo determina un notevole aumento del coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica che si porta ad un valore di 0.13115.

L'aumento del rapporto Li/Fe a 1.15 determina un leggerissimo aumento della capacità in scarica a C/10 (132 mAh per grammo) ed un sensibile aumento delle prestazioni all'aumentare del rate di scarica. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 91, 79, 59, 3 e 20% della capacità esibita a C/10 rate. Questo determina una diminuzione del coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica che si porta ad un valore di 0.12878.

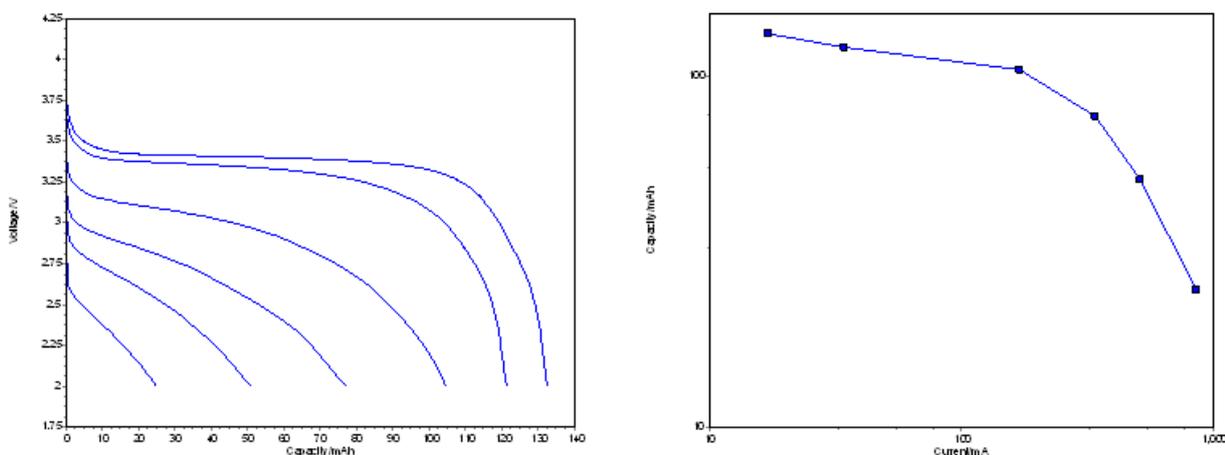


Figura 15. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-10. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

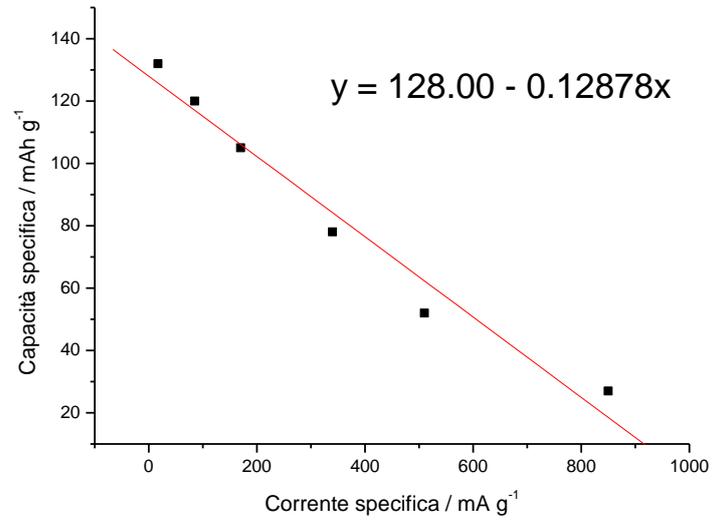


Figura 16. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-10.

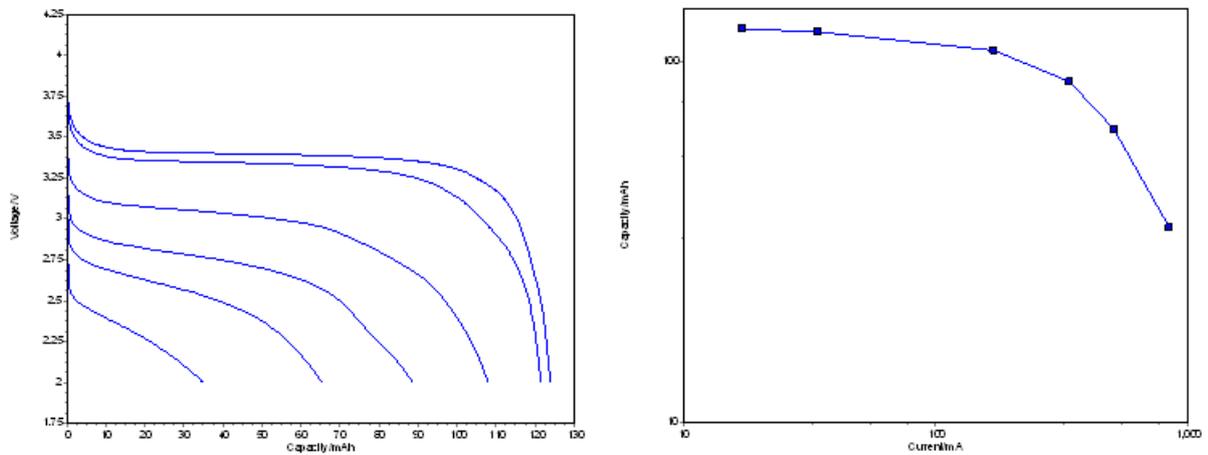


Figura 17. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-11. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

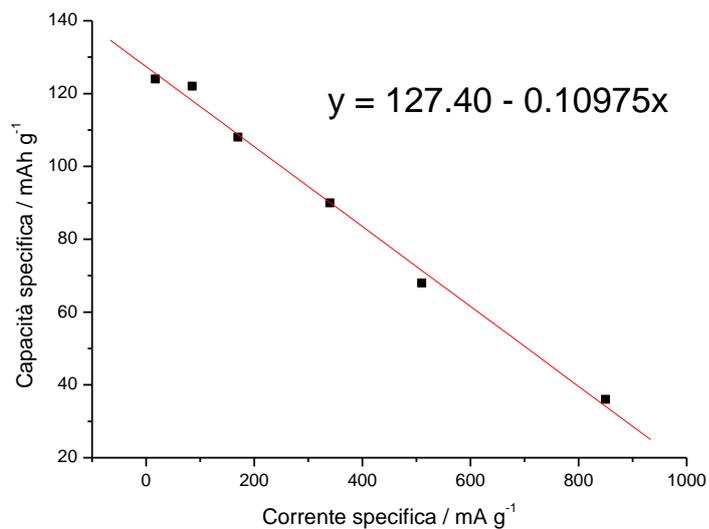


Figura 18. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-11.

Rispetto al materiale trattato per 20 minuti a 560°C quello trattato 30 minuti presenta un leggero peggioramento della capacità in scarica a C/10 (125 mAh per grammo rispetto a 130) ed un sensibile aumento delle prestazioni all'aumentare del rate di scarica. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 98, 89, 72, 55 e 29% della capacità esibita a C/10 rate. Questo determina una diminuzione del coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica che si porta ad un valore di 0.10975.

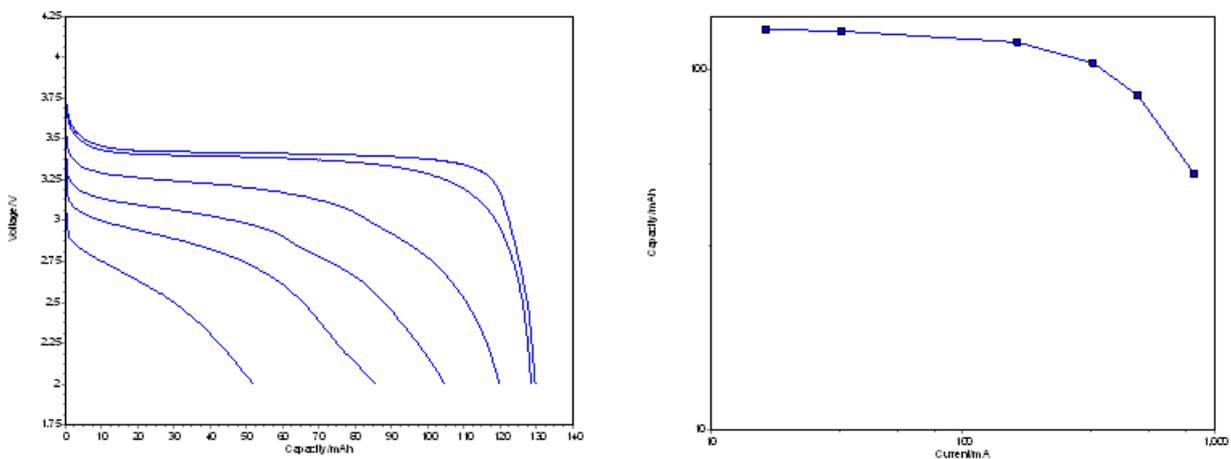


Figura 19. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-12. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

L'aumento del tempo di permanenza a 300°C ha determinato un aumento della capacità in scarica a C/10 che si riporta a 130 mAh per grammo ed un sensibile aumento delle prestazioni all'aumentare del rate di scarica. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 99, 92, 80, 68 e 38% della capacità esibita a C/10 rate. Questo determina una ulteriore diminuzione del coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica che si porta ad un valore di 0.09783.

Durante il trattamento termico si calcola la perdita di peso in funzione del tempo di permanenza alla temperatura di 300°C. La tabella 2 riporta le variazioni di peso subite dal materiale.

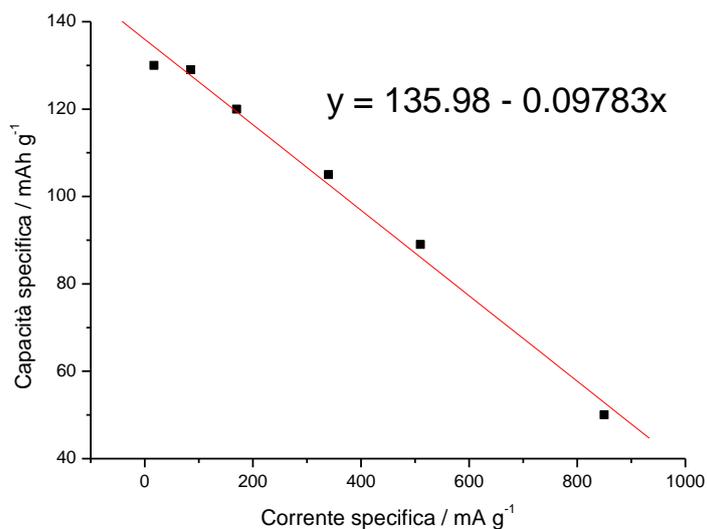


Figura 20. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-12.

Tabella 2. Variazioni di peso subite dal materiale e peso del materiale in seguito al riscaldamento a 300°C.

Tempo / minuti	Peso del materiale/ grammi	Perdita di peso / grammi	Perdita di peso / %
0	77.0	0.00	0.00
20	72.5	4.5	5.84
40	66.0	11.0	14.28
60	62.5	14.5	18.83
80	61.0	16.0	20.78

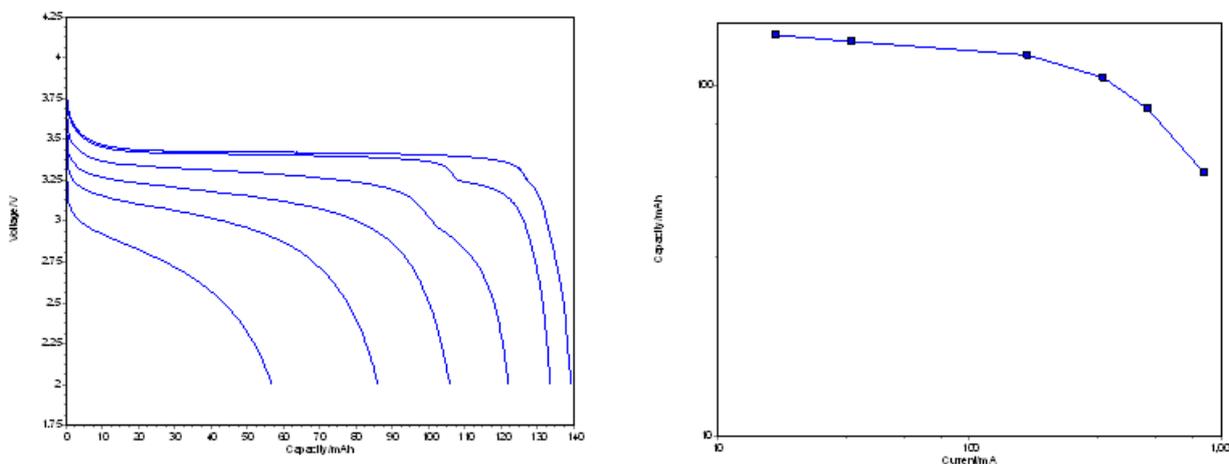


Figura 21. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-13. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

Durante il trattamento termico a 300°C il materiale ha perso circa il 50% del peso dovuto all'acetato. L'aumento del tempo di permanenza a 300°C ha determinato un aumento della capacità in scarica a C/10 che si porta a 140 mAh per grammo. Le prestazioni rimangono buone all'aumentare del rate di scarica. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 94, 87, 75, 62 e 41% della capacità esibita a C/10 rate. Il coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica si porta ad un valore di 0.0819.

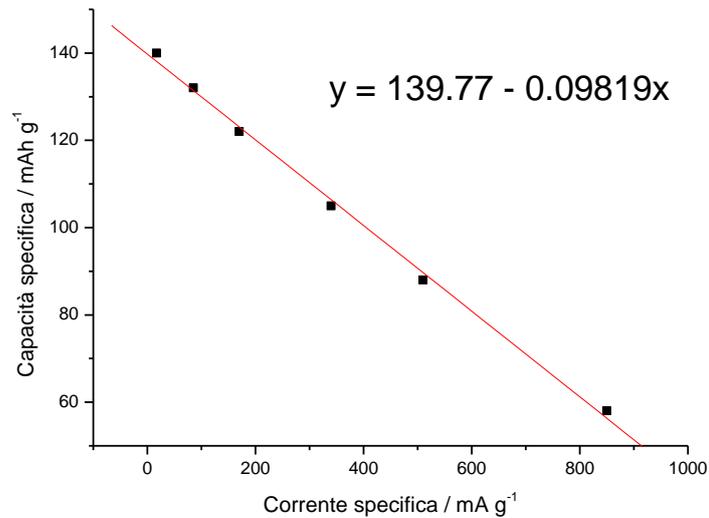


Figura 22. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-13.

Materiale preparato in assenza di carbone. Da questo punto in poi è stato eliminato il carbone. Il primo materiale preparato è stato trattato termicamente 40 minuti a 300°C poi portati a 560°C e trattato per altri 30 minuti (Materiale MP-14).

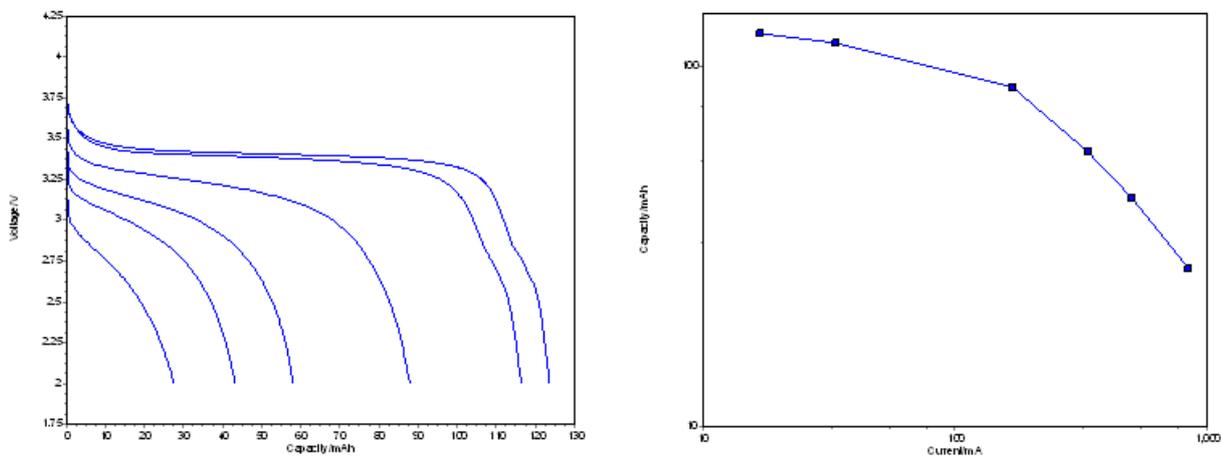


Figura 23. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-14. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

L'assenza di carbone ha determinato la formazione di un materiale con una discreta capacità. In scarica a C/10 il materiale ha scaricato circa 125 mAh per grammo. Le prestazioni all'aumentare del rate di scarica sono piuttosto disallineate e non seguono l'andamento registrato negli altri materiali. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 94, 72, 48, 34 e 22% della capacità esibita a C/10 rate. Il coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica è pari a 0.12148. Si nota una leggera gobba nella curva a C/10 probabilmente dovuta alla presenza di ferro nello stato di ossidazione più elevato in quanto il materiale non ha beneficiato dell'azione riducente del carbone.

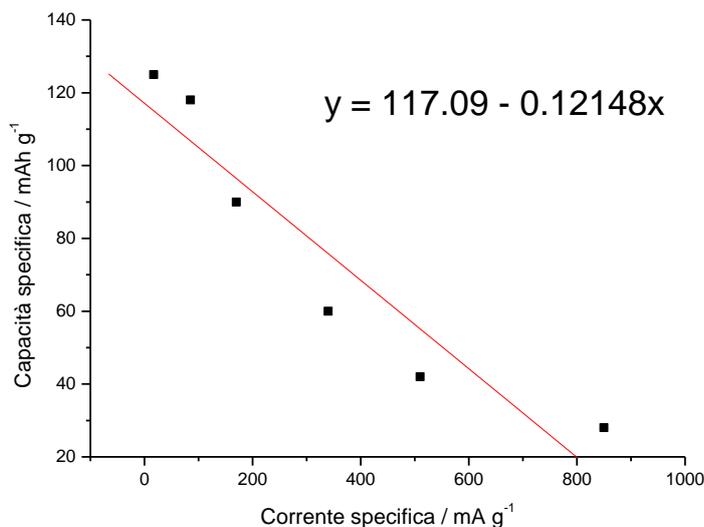


Figura 24. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-14.

Per cercare di migliorare il prodotto si ricorre all'espedito di preparare il precursore flussando i due reagenti nel recipiente di reazione. L'agente ossidante è stato aggiunto alla soluzione del fosfato (materiale MP-15). Si prepara una soluzione di fosfato bi acido di ammonio sciogliendo in 600 ml di acqua 46.0 grammi di fosfato mono ammonico [NH₄H₂PO₄, MW = 115, 0.4 m]. Alla soluzione si aggiungono 20 ml di acqua ossigenata al 50% d= 1.197 g/ml (pari a 36 grammi di soluzione, 18 grammi di H₂O₂, MW = 34, 0.52 mn). A parte si prepara una soluzione di ferro solfato ottenuta sciogliendo 111.2 grammi di solfato ferroso eptaidrato [FeSO₄*7H₂O, MW = 278, 0.4 m] in circa 600 ml di acqua. Si mescolano sotto agitazione e goccia a goccia le due soluzioni in modo da ossidare il ferro (II) a ferro (III) e favorire la precipitazione del fosfato di ferro (III). Al termine dell'aggiunta si centrifuga per separare il solido dalla parte acquosa ed il residuo è lavato con 4 porzioni di acqua demi da circa 1000 ml ciascuna, centrifugando ogni volta. Si ottiene un materiale dal colore bianco lattiginoso. Il materiale è seccato in stufa a 300°C per 3 ore per eliminare l'acqua in esso contenuto, ottenendo 50 grammi di FePO₄ [PM 150.8. 0.3315]. La resa della reazione è del 82% circa. Con questo precursore è stato preparato il LiFePO₄ utilizzando un rapporto stechiometrico Li/Fe pari a 1.15. Il materiale MP-15 ed il litio acetato sono mescolati in mulino a palle per 30 minuti. Quindi sono trattati termicamente per 30 minuti a 300°C poi portati a 560°C e trattato per altri 30 minuti. (materiale MP-16)

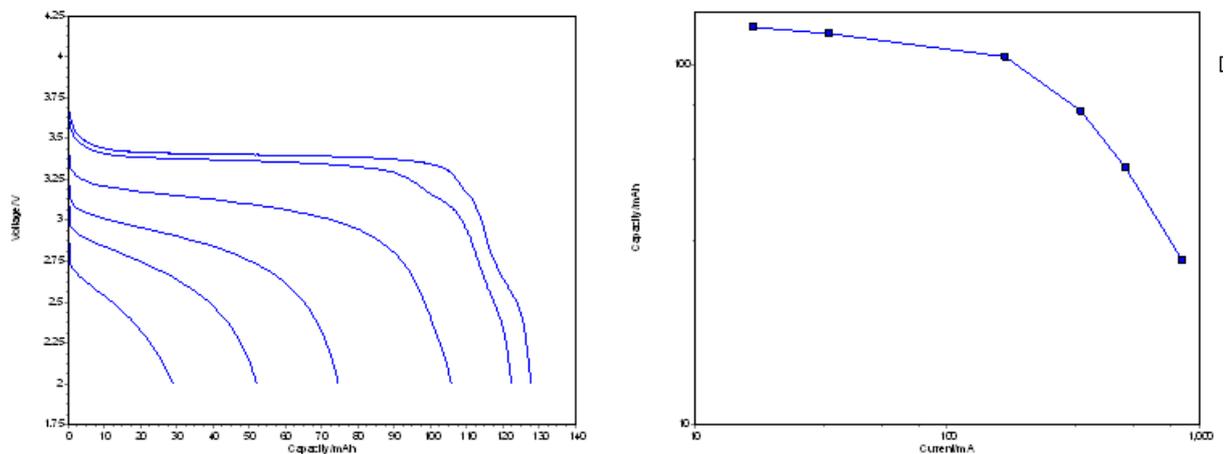


Figura 25. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-16. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

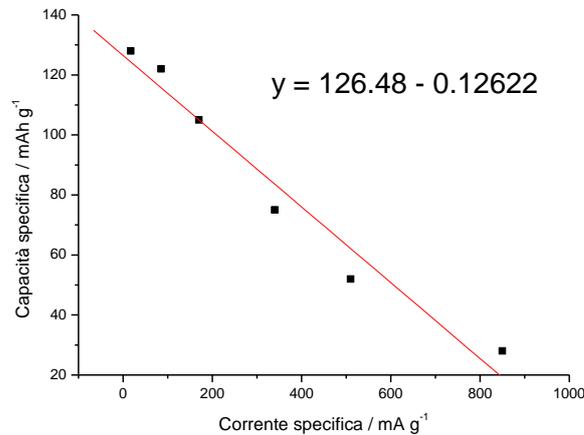


Figura 26. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-16.

Il materiale così preparato ha dato una capacità paragonabile alla precedente; in scarica a C/10 il materiale ha scaricato circa 128 mAh per grammo. Le prestazioni a diverso rate sono pari al 95, 82, 58, 40 e 22% della capacità esibita a C/10 rate. Il coefficiente della retta di regressione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica è pari a 0.12622. Anche in questo caso si nota una leggera gobba nella curva a C/10 probabilmente dovuta alla presenza di Ferro nello stato di ossidazione più elevato in quanto il materiale non ha beneficiato dell'azione riducente del carbone. Per verificare l'effetto dell'atmosfera di reazione si prelevano il materiale MP-16 ed il Li acetato con rapporto stechiometrico 1.15 e vengono caricati nella navicella. La navicella è inserita nel tubo di quarzo. Si fa il vuoto e sempre con la pompa attaccata si tratta 20 minuti a 300°C. Quindi si aumenta la temperatura a 560°C e si aspetta che il forno raggiunga questa temperatura. Da quel punto si aspettano ulteriori 20 minuti. Dopo raffreddamento si ottengono 2.04 grammi di materiale MP-17 [LiFePO₄, MW 157.8, 0.0129 m] (resa 96%). Il materiale così trattato presenta una capacità a C/10 pari a 155 mAh per grammo.

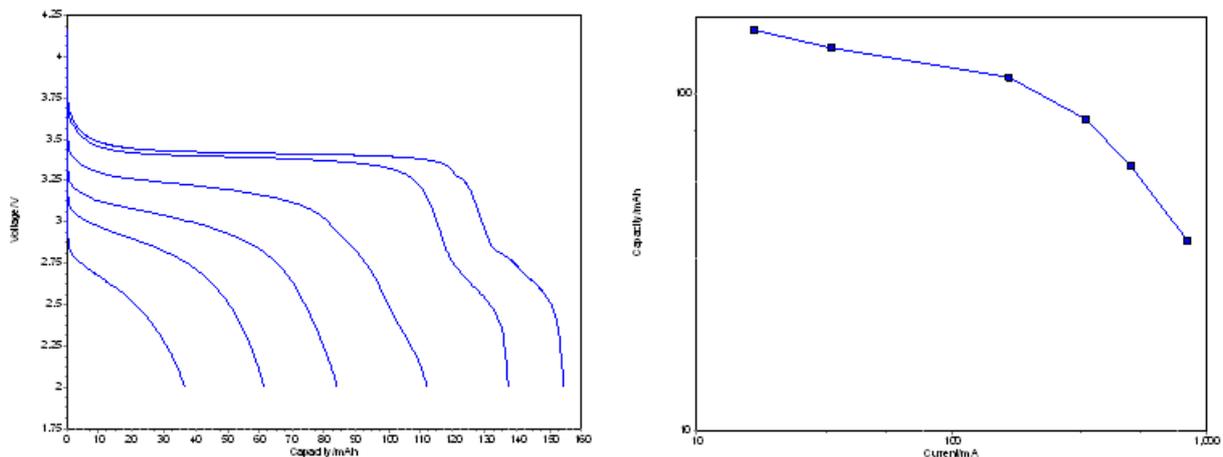


Figura 27. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-17. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica

Tabella 3. Riassunto delle prove effettuate in presenza di cellulosa.

Numero di prova	Materiale	grammi di cellulosa per grammo di ferro fosfato
1	MP - 18.0	0.37
4	MP - 19.0	0.52
5	MP - 20.0	0.75

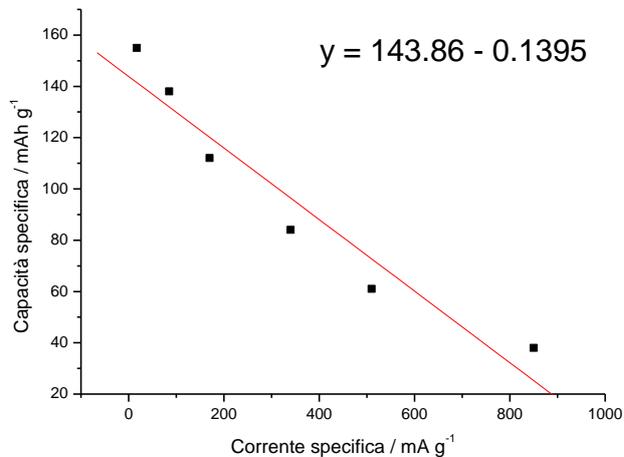


Figura 28. Capacità specifica in funzione della corrente di scarica specifica per il materiale MP-17.

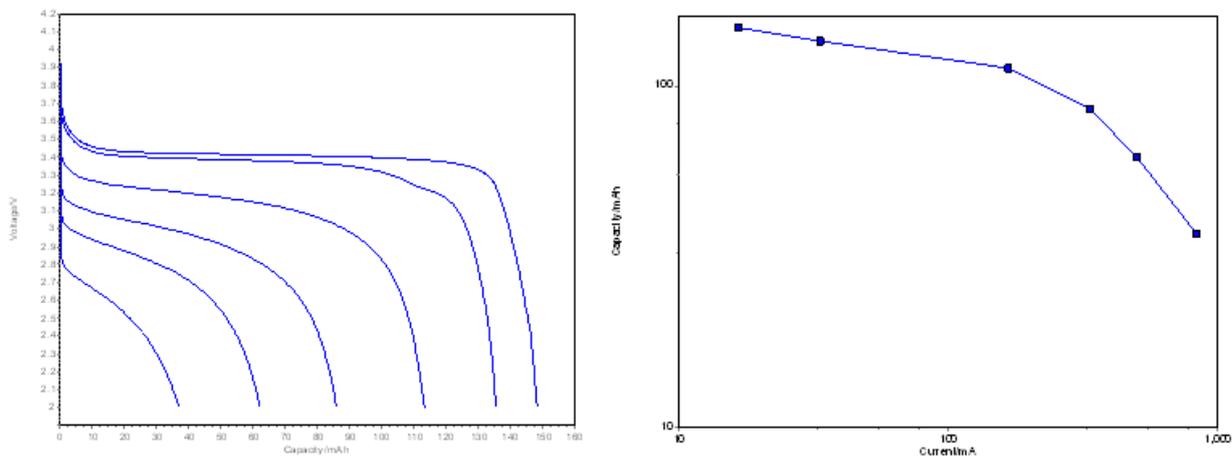


Figura 29. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-18. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

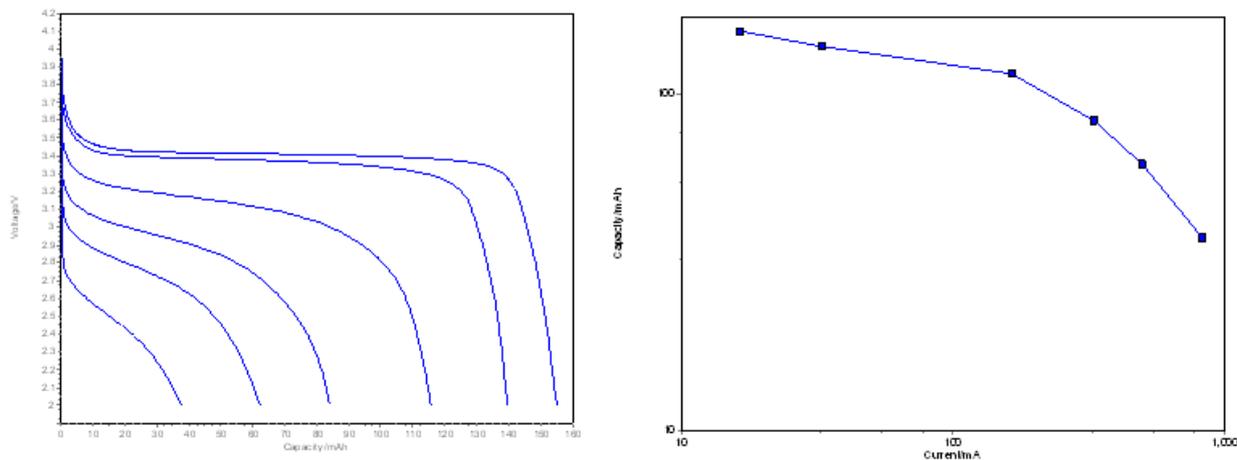


Figura 30. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-19. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

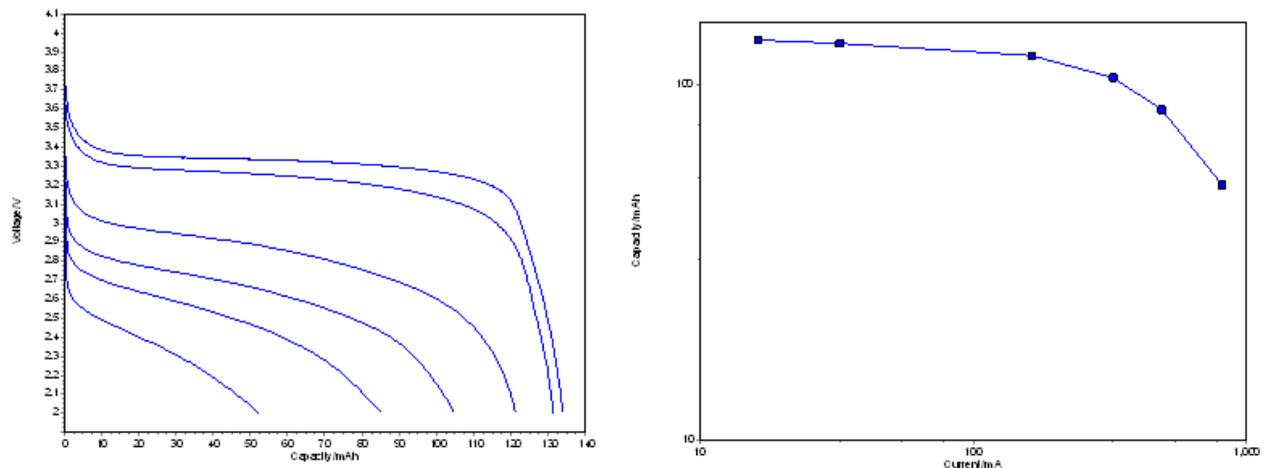


Figura 31. A sinistra, profili di tensione registrati a diversi valori del rate di scarica per il materiale MP-20. A destra, plot in doppio logaritmico che riporta variazione della capacità specifica in funzione della corrente di scarica.

Sono state poi effettuate una serie di prove nelle quali è stata aggiunta della cellulosa microcristallina durante il processo termico. La procedura di sintesi era la seguente. Il materiale MP-16.0 è mescolato con il litio acetato in rapporto Li/FE pari a 1.12. Quindi si aggiunge una quantità pesata di cellulosa. Si mescola a mano nel mortaio. Si carica il materiale nella navicella e si tratta per 20 minuti a 300°C. Si porta quindi la temperatura a 560°C e si tratta per altri 20 minuti. La tabella successiva riporta la quantità di cellulosa aggiunta. L'aggiunta di 0.37 grammi di cellulosa per grammo di ferro fosfato determina la formazione di un buon materiale con capacità a C/10 di 150 mAh per grammo. La capacità aumenta leggermente per aggiunta di 0.52 grammi di cellulosa per grammo di ferro fosfato per poi diminuire quando la quantità di cellulosa è portata a 0.75 grammi per grammo di ferro fosfato.

2.1.2 Analisi morfologica.

L'analisi al microscopio elettronico ha permesso di individuare due tipologie di materiale in funzione del fatto che sia stato utilizzato qualche tipo di additivo carbonioso (carbone o cellulosa) oppure no. Nel primo caso il materiale si presenta con una struttura granulosa. A basso ingrandimento (figura 32 x 10K) la struttura appare abbastanza uniforme con particelle di forma sferica. Aumentando l'ingrandimento (figura 33 x 20K) il materiale appare con una struttura molto frastagliata con formazioni dai bordi irregolari. Tale struttura è con buona probabilità formata da un film superficiale di carbone, in uno stato pressoché amorfo, che riveste le particelle di materiale attivo. Infine a più alto ingrandimento (figura 34 x 40K) si può osservare come da queste strutture frastagliate emergano piccole protuberanze rotondeggianti che rappresentano agglomerati di cristalliti del materiale. La figura 35 è stata effettuata con un ingrandimento pari a 80K. Nella figura è possibile osservare le dimensioni dei cristalliti che variano da 100 a 200 nm. Il campione è stato poi sottoposto ad un'analisi di spettroscopia a dispersione di energia (EDS) dei raggi X ed il risultato dell'analisi è illustrato nella figura 36 a destra. Si nota, oltre alla presenza di ferro e fosforo, anche quella del carbone che deriva dalla decomposizione della cellulosa. Inoltre si nota la presenza di una piccola quantità di zolfo che deriva molto probabilmente da solfato di ferro rimasto nel campione durante il processo di sintesi. Il litio non è rivelato da questa analisi in quanto la sua massa atomica è troppo piccola per deviare il percorso dei raggi X.

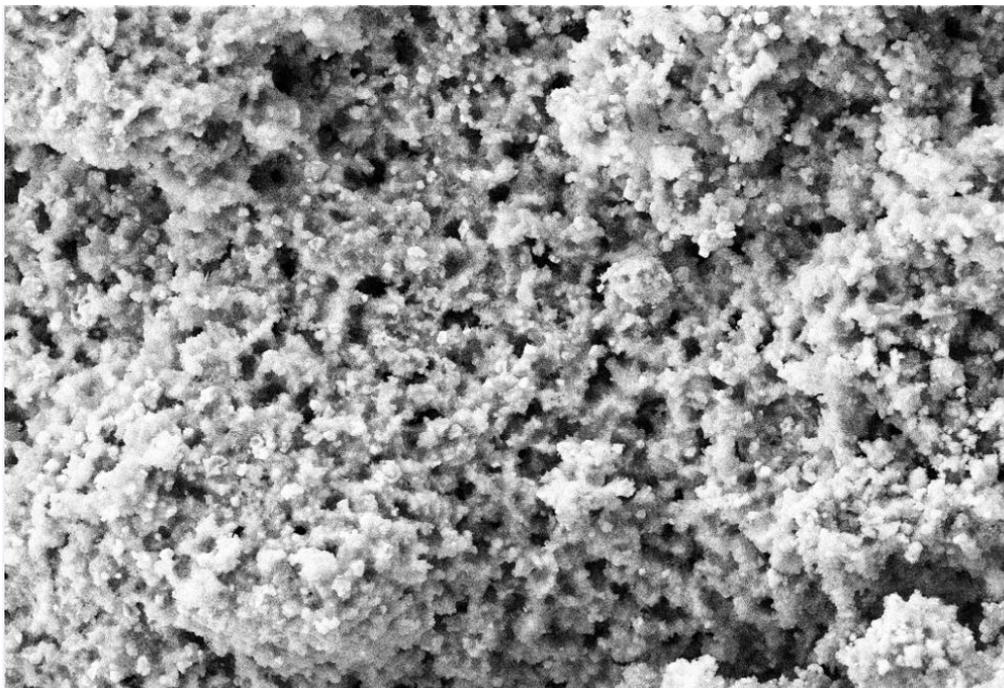


Figura 32. Immagine SEM di un campione di LiFePO₄ preparato in presenza di cellulosa (materiale MP-19) ingrandito 10.000 volte.

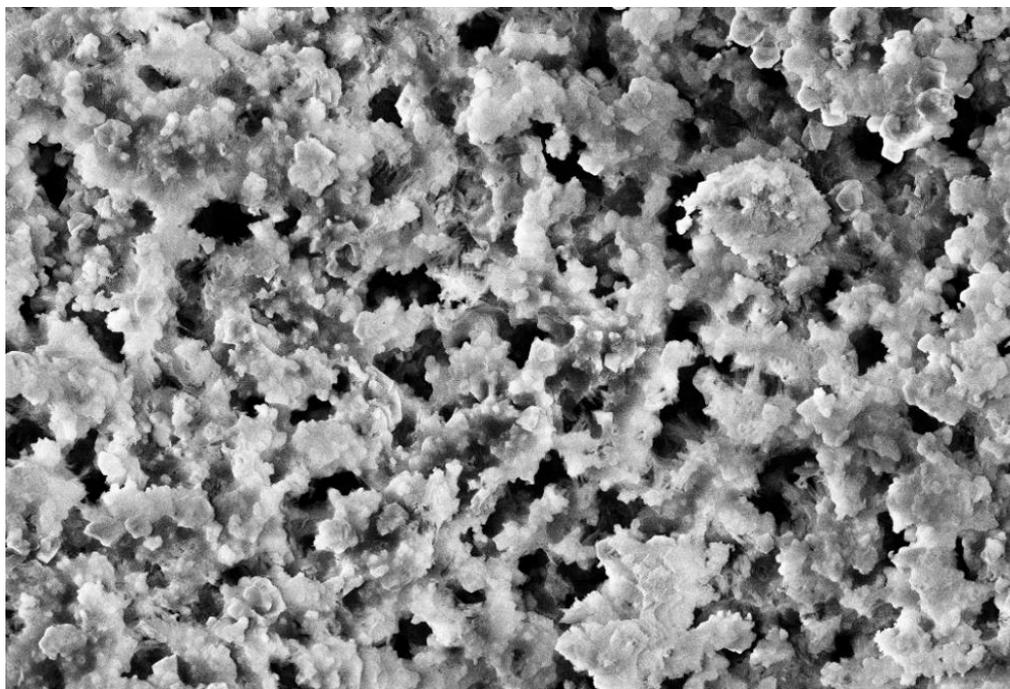


Figura 33. Immagine SEM di un campione di LiFePO₄ preparato in presenza di cellulosa (materiale MP-19) ingrandito 20.000 volte.

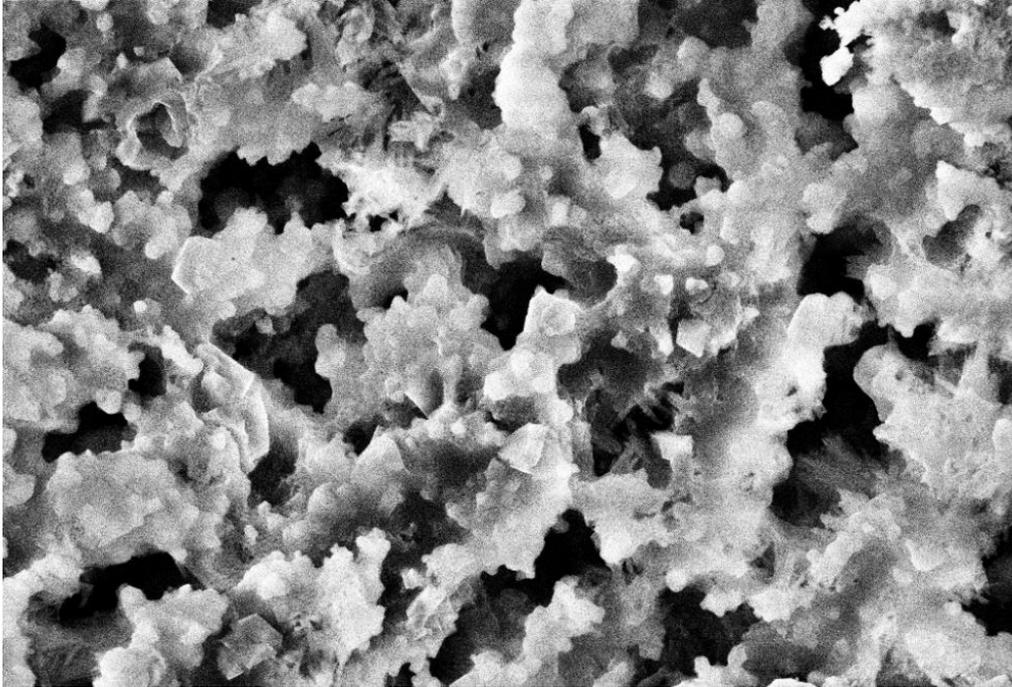


Figura 34. Immagine SEM di un campione di LiFePO_4 preparato in presenza di cellulosa (materiale MP-19) ingrandito 40.000 volte.

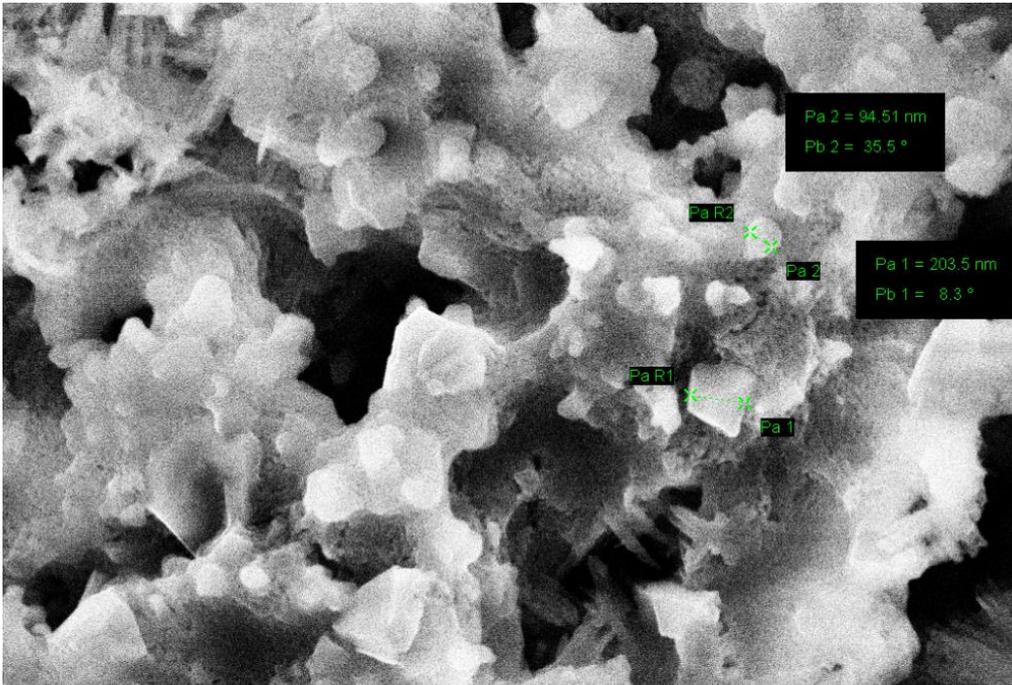


Figura 35. Immagine SEM di un campione di LiFePO_4 preparato in presenza di cellulosa (materiale MP-19) ingrandito 80.000 volte.

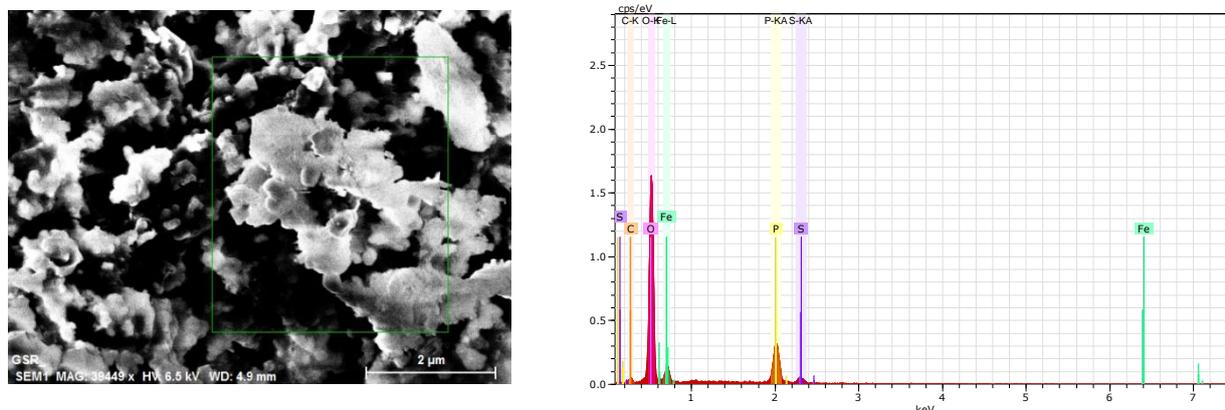


Figura 36. A sinistra: immagine SEM di un campione di LiFePO_4 preparato in presenza di cellulosa (materiale MP-19). La porzione riquadrata in verde è stata valutata la composizione chimica della superficie tramite un'analisi di spettroscopia a dispersione di energia (EDS) dei raggi X. A destra: risultato dell'analisi EDS del campione di LiFePO_4 .

Tabella 4. Risultato quantitativo dell'analisi di mappatura chimica del campione preparato in presenza di cellulosa (materiale MP-19).

Spectrum: 101_

El	AN	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	38.72	43.63	63.37	5.22
Fe	26	K-series	28.75	32.39	13.48	1.75
P	15	K-series	15.31	17.25	12.95	0.64
C	6	K-series	3.91	4.40	8.52	1.09
S	16	K-series	2.06	2.32	1.68	0.13
Total:			88.74	100.00	100.00	

Il rapporto della percentuale atomica Fe/P dovrebbe essere unitario. In realtà il rapporto è pari a 1.04. L'eccesso di ferro è probabilmente legato alla presenza di solfato di ferro co-precipitato durante la fase di preparazione del materiale. Questo fatto è confermato anche dall'eccesso di ossigeno. Infatti il rapporto O/P dovrebbe essere pari a 4 mentre in realtà è pari a 4.89. Considerato che il ferro si trova come solfato il materiale dovrebbe avere la seguente stechiometria: $\text{LiFePO}_4 + 0.043 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.63 \text{C}$. Utilizzando questi valori le percentuali atomiche di O, Fe, P, C e S risulterebbero pari a: 61.35, 14.75, 13.58, 8.55, 1.75, molto prossime ai valori determinati sperimentalmente. Da questo risultato si può evincere il grado di purezza del materiale pari all' 86%. Il solfato di ferro ed il carbone sono contenuti in una percentuale pari al 9.5% ed al 4.1 %. Da questo risultato si evince che durante il processo di sintesi sarà necessario prestare maggiore attenzione al processo di purificazione del fosfato di ferro eliminando il solfato co-precipitato. La figura 37 mostra la distribuzione dei vari elementi all'interno della porzione di campione esaminata. Quest'ultima è riprodotta in figura alto a destra. Si può notare come gli elementi costituenti il materiale (Fe, P e O) siano distribuiti uniformemente in scala atomica all'interno del campione. Il carbonio e lo zolfo sono distribuiti in maniera più disordinata ma questo è principalmente legato alla loro bassa concentrazione che impedisce di accumulare un discreto numero di punti.

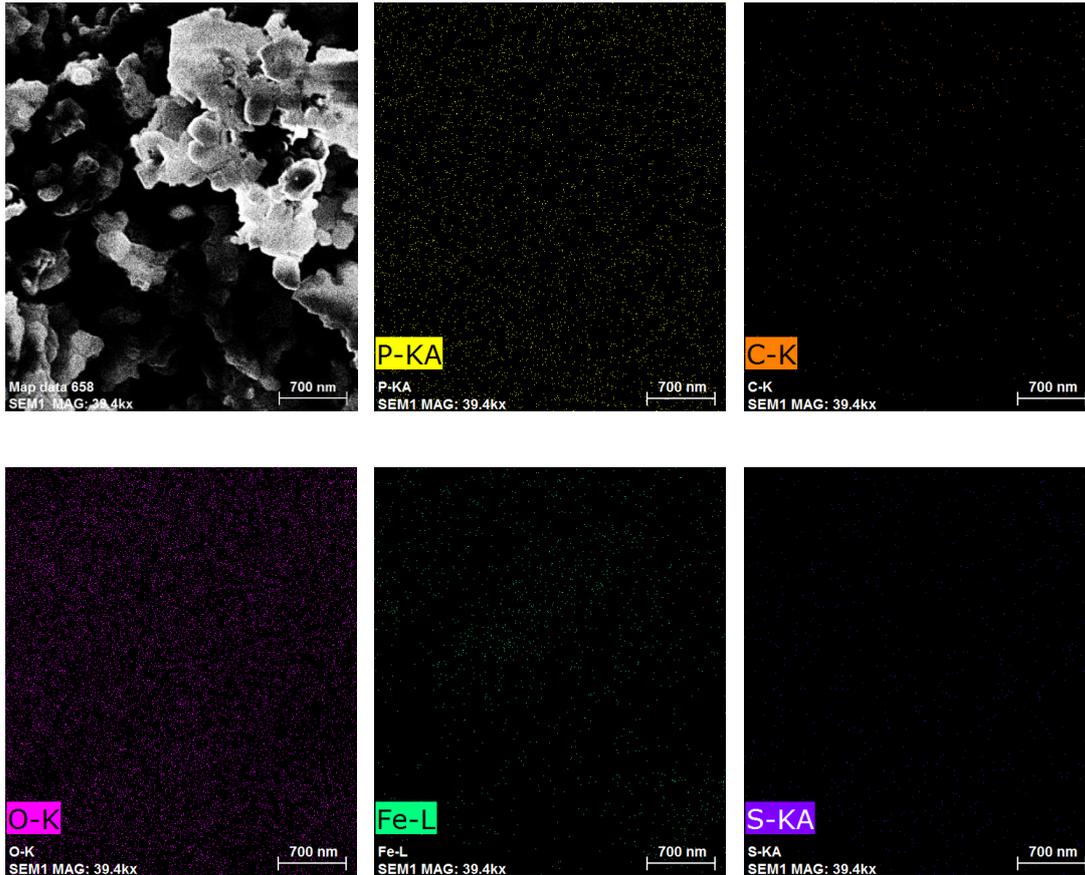


Figura 37. In alto: a sinistra è riportata l'immagine SEM del materiale MP-19, al centro è evidenziata la distribuzione del fosforo (punti gialli) e a destra quella del carbone (punti arancioni). In alto: a sinistra è riportata l'immagine la distribuzione dell'ossigeno (punti magenta), al centro è evidenziata la distribuzione del ferro (punti verdi) e a destra quella dello zolfo (punti viola).

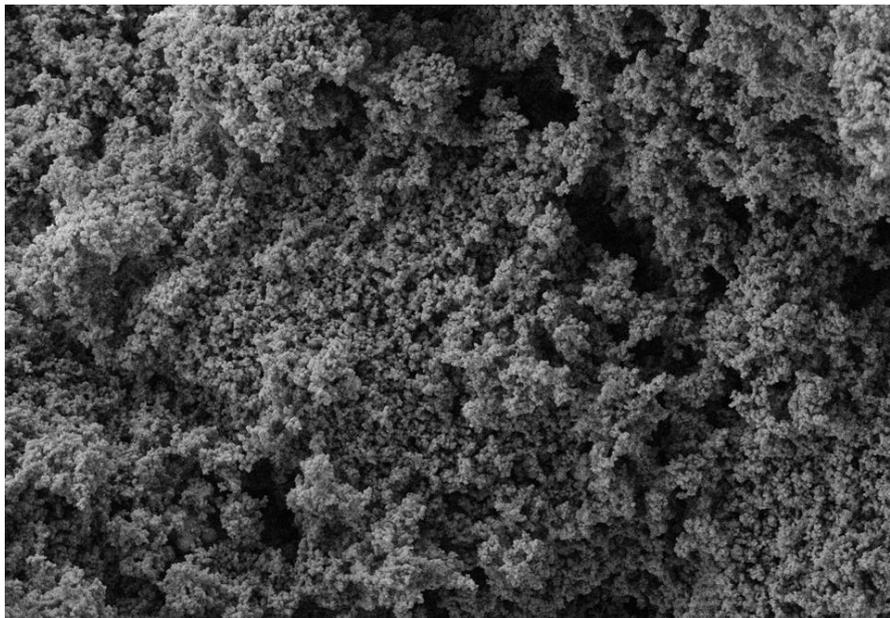


Figura 38. Immagine SEM di un campione di LiFePO_4 preparato in assenza di carbone (materiale MP-17) ingrandito 10.000 volte.

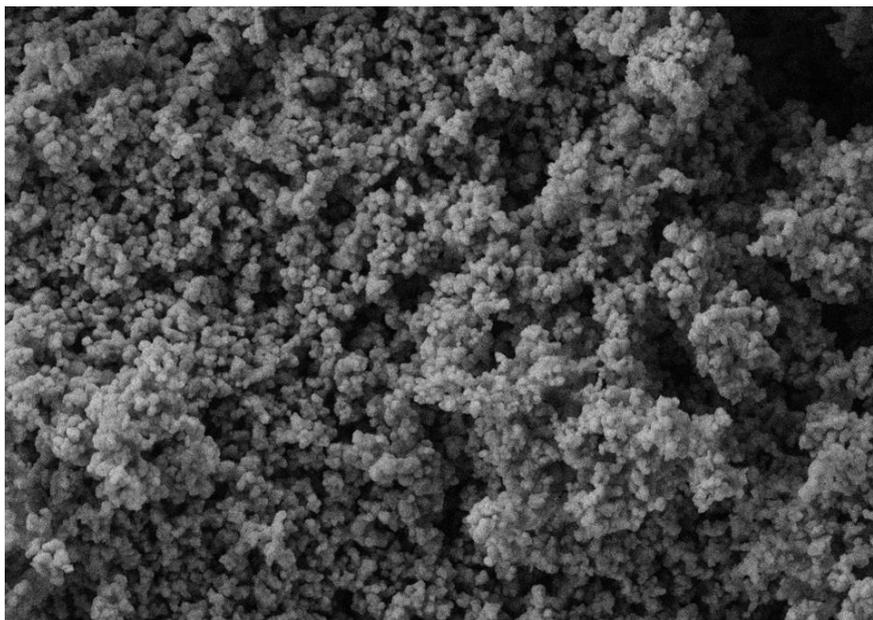


Figura 39. Immagine SEM di un campione di LiFePO_4 preparato in assenza di carbone (materiale MP-17) ingrandito 25.000 volte.

L'analisi dei campioni preparati in assenza di materiale carbonioso (carbone o cellulosa) ha mostrato un maggior grado di uniformità. A basso ingrandimento (figura 38 x 10K) la struttura appare molto uniforme con particelle di forma sferica aggregate tra di loro. Aumentando l'ingrandimento (figura 39 x 25K) si iniziano a distinguere le particelle del materiale. Il campione conserva una ottima uniformità anche a maggior ingrandimento (figura 40 x 50K).

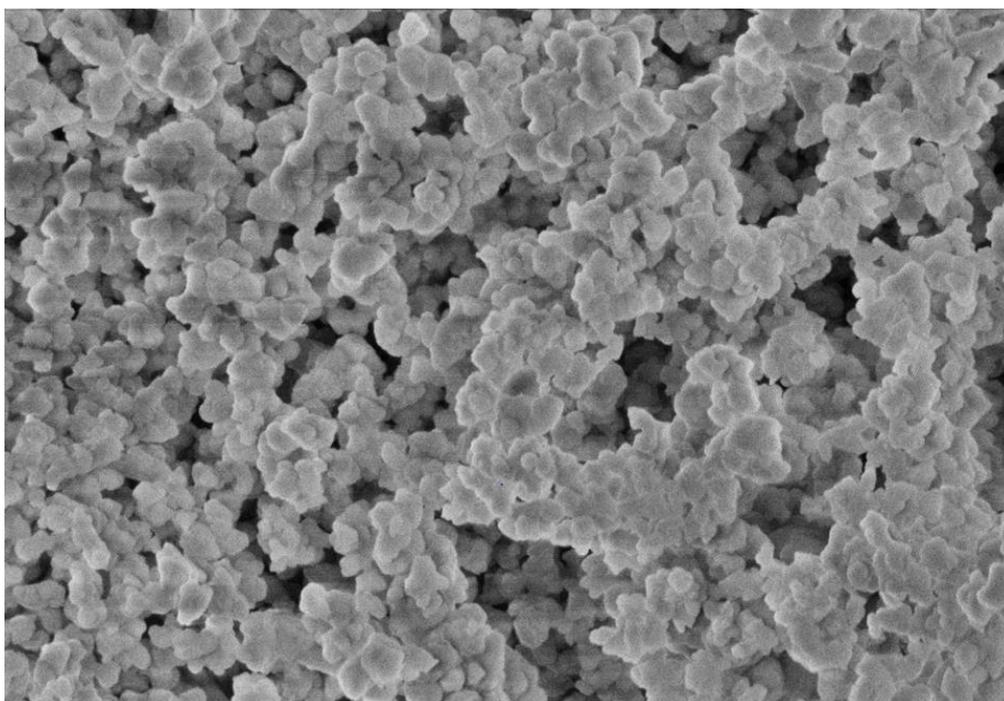


Figura 40. Immagine SEM di un campione di LiFePO_4 preparato in assenza di carbone (materiale MP-17) ingrandito 50.000 volte

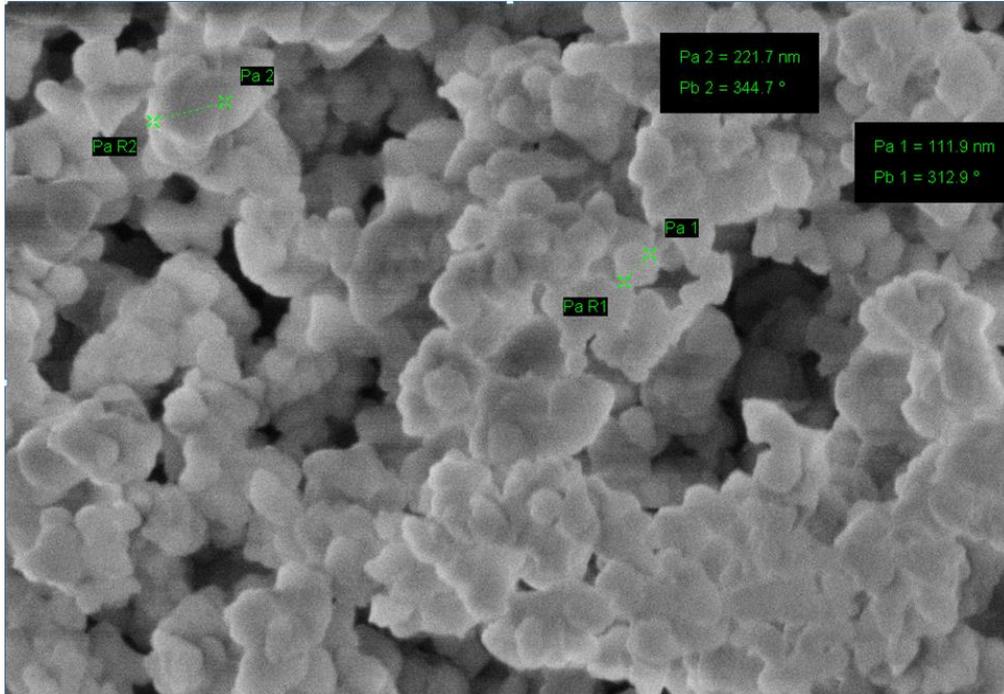


Figura 41. Immagine SEM di un campione di LiFePO_4 preparato in assenza di carbone (materiale MP-17) ingrandito 100.000 volte.

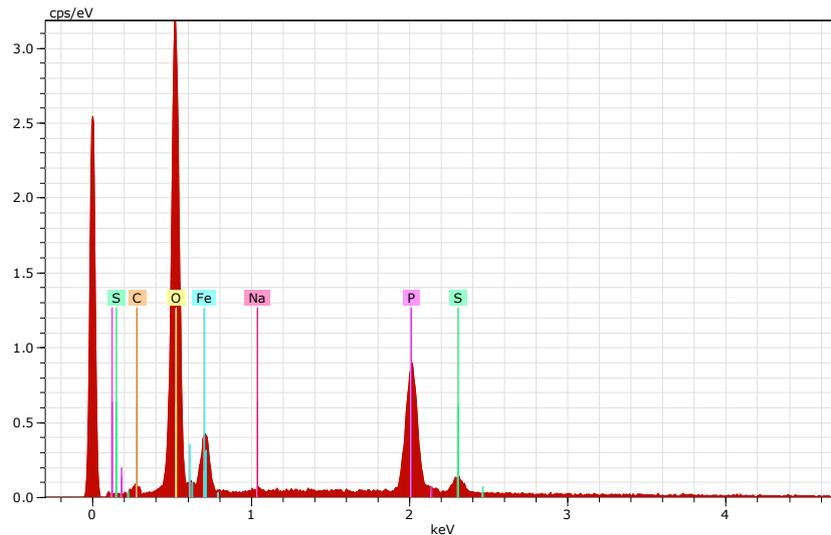


Figura 42. Risultato dell'analisi EDS del campione di LiFePO_4 preparato in assenza di carbone.

Le particelle appaiono di forma non proprio regolare e sembrano delle piastrelle depositate l'una sull'altra a formare diversi piani sovrapposti, piuttosto che delle sfere. Le particelle sembrano inoltre parzialmente coese tra loro a formare dei gruppi discontinui separati da spazi vuoti presenti tra i diversi gruppi di

agglomerati di particelle. La figura 41, scattata con un ingrandimento pari a 100K, mette in evidenza un raggruppamento di particelle. Le dimensioni dei cristalliti anche in questo caso, variano tra i 100 e i 200 nm. Anche in questo caso il campione è stato sottoposto ad un'analisi di EDS ai raggi X ed il risultato dell'analisi è illustrato nella 42 a destra. Parimenti al risultato precedente si nota la presenza di una piccola quantità di zolfo che deriva dal solfato di ferro rimasto nel campione durante il processo di sintesi. Pur non essendo stato aggiunto del carbone, il campione presenta nello spettro di dispersione, anche il picco corrispondente al carbonio.

Tabella 5. Risultato quantitativo dell'analisi di mappatura chimica del campione preparato in assenza di carbone.

Spectrum: 100_2

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	51.55	48.98	70.26	6.66
Fe	26	K-series	33.73	32.05	13.17	1.97
P	15	K-series	15.29	14.53	10.76	0.64
C	6	K-series	2.32	2.20	4.21	0.75
S	16	K-series	2.35	2.23	1.60	0.14
Total:			105.24	100.00	100.00	

La presenza del carbone a livello atomico è comunque pari alla metà del campione precedente. Tale carbone deriva probabilmente dalla decomposizione dell'acetato di litio utilizzato durante il processo di riduzione del fosfato di ferro. Il risultato presenta un anomalo valore nella quantità di ossigeno, difficile da spiegare, anche tenendo conto delle quantità di ferro e di zolfo che risultano non essere eccessive. Il rapporto Fe/P è pari a 1.22, più alto rispetto al valore precedente. La quantità di solfato di ferro trovata nel campione è paragonabile a quella trovata in precedenza.

2.1.3 Analisi strutturale.

L'analisi cristallografica, per tutti i campioni preparati, ha dato risultati molto simili tra loro. Innanzitutto si nota sempre la struttura di tipo olivina, tipica del LiFePO_4 . A titolo di esempio la figura 43 riporta il diffrattogramma del materiale preparato per trattamento termico a 560°C per 20 minuti del FePO_4 anidro in aria ed in presenza di acetato di litio (campione MP_19). Nonostante il materiale mostri i caratteristici picchi di diffrazione del LiFePO_4 cristallino con struttura di tipo olivina (JCPDS n° 40-1499), i picchi sono di piccola intensità ed allargati, indici che la struttura cristallina ha un intervallo di coerenza molto breve (cioè i cristalliti sono di piccole dimensioni). La figura 42 mostra un ingrandimento del diffrattogramma precedente per mostrare il picco appartenente ai piani 131 del LiFePO_4 . I numeri nelle figure indicano i valori degli angoli corrispondenti al massimo del picco e quelli dell'ampiezza calcolati a metà altezza. Tali angoli sono stati utilizzati per valutare il valore delle dimensioni dei cristalliti calcolato con la formula di Sherrer: $d = k\lambda / B \cos\theta$, dove d è la dimensione dei cristalliti, k è una costante che dipende dalla forma dei cristalliti (e che nel nostro caso è stata assunta pari a 0,89), λ è la lunghezza d'onda della radiazione usata (pari a $1,54 \text{ \AA}$ avendo utilizzato una lampada di rame), B è la larghezza del picco a mezza altezza e θ è l'angolo di diffrazione del picco. Utilizzando tale formula la dimensione dei cristalliti è risultata essere di circa 28 nm.

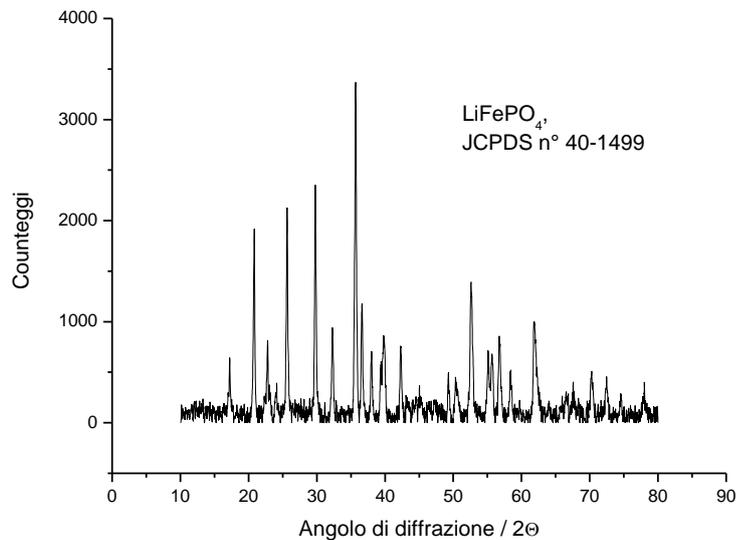


Figura 43. Diffattogramma di un campione di LiFePO_4 preparato per riscaldamento del FePO_4 con il litio acetato a 560°C per 20 minuti.

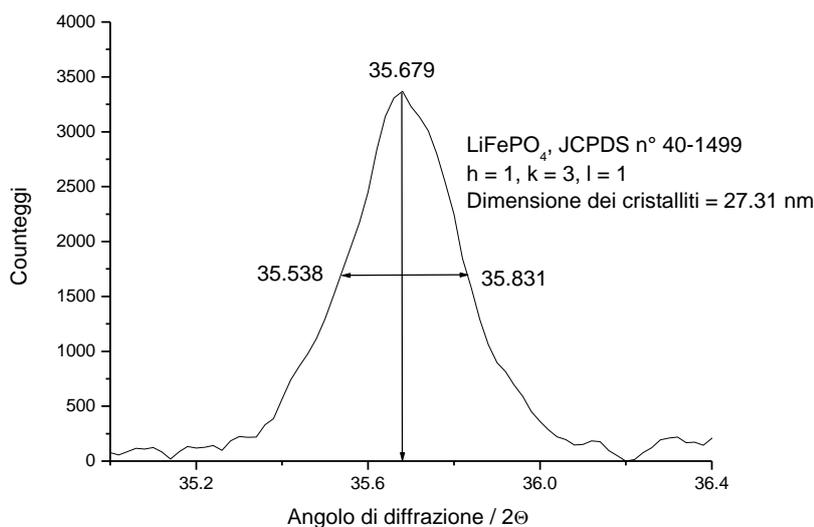


Figura 44. Ingrandimento del diffattogramma illustrato nella figura 43 nell'intervallo di diffrazione $35.0\text{-}36.4^\circ$.

3 Conclusioni

Il lavoro condotto sull'ottimizzazione della sintesi del LiFePO_4 ha dimostrato che è possibile sintetizzare questo materiale con un doppio trattamento termico senza l'utilizzo di atmosfera modificata. Inoltre, il trattamento termico a più alta temperatura è effettuato a temperatura moderata (560°C) e per un breve tempo (20 minuti). I vantaggi introdotti da questo metodo includono la capacità di eseguire la sintesi del materiale in aria e con ridotto consumo energetico con una notevole riduzione delle attrezzature e di processo di sintesi dei costi. Questa procedura permette di produrre una fase microcristallina di litio-ferro-fosfato con una struttura di tipo globulare con granulometria media tra 180 e 200 nm. Dall'analisi XRD risulta che c'è una perfetta sovrapposizione sia nella posizione che nell'intensità dei picchi tra i

diffattogrammi e i riflessi riportati nella carta del Joint Committee on Powder Diffraction Standards. La dimensione dei cristalliti è risultata essere di circa 28 nm. Le proprietà elettrochimiche del materiale sono strettamente connesse con la struttura e morfologia che consente un percorso ideale per la rapida diffusione di ioni di litio. L'analisi X-EDS dei campioni rivela che il materiale contiene dal 2 al 5 % di carbone che proviene dal processo di sintesi, dall'acetato di litio o dall'eventuale carbone o materiale carbonioso aggiunto per ridurre il ferro da Fe(III) a Fe(II). Inoltre si nota una certa quantità di zolfo e di un eccesso di ferro, fenomeni riconducibili alla presenza di solfato di ferro che deriva direttamente dal processo di sintesi. Occorrerà in futuro prestare più attenzione al processo di purificazione del fosfato di ferro dopo lo step di precipitazione condotto con l'acqua ossigenata in modo da rimuovere il solfato co-precipitato.

4 Riferimenti bibliografici

1. B. Markovsky, M.D. Levi, D. Aurbach, "The basic electroanalytical behavior of practical graphite-lithium intercalation electrodes", *Electrochim. Acta*, 43(1998), 2287-2304.
2. L. Fransson, T. Eriksson, K. Edstrom, T. Gustafsson, J.O. Thomas, "Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries " *J. Power Sources* 101 (2001) 1-9
3. W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, "Optimizing the surfactant for the aqueous processing of LiFePO₄ composite electrodes " , *J. Power Sources* 195 (2010) 2835-2843.
4. S.F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, "Low Cost, Environmentally Benign Binders for Lithium-Ion Batteries " , *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A320-A325.
5. J.H. Lee, H.H. Kim, D.S. Zang, Y.M. Choi, H. Kim, D.K. Yi, W.M. Sigmund, U. Paik, " Evaluation of Surface Acid and Base Properties of LiFePO₄ in Aqueous Medium with pH and Its Electrochemical Properties " , *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 4466-4472.
6. P.P. Prosini, M. Carewska, C. Cento, A. Masci, "Poly vinyl acetate used as a binder for the fabrication of a LiFePO₄-based composite cathode for lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta*, 150 (2014) 129-135.
7. P.P. Prosini, M. Carewska, A. Masci, "A high voltage cathode prepared by using polyvinyl acetate as a binder", *Solid State Ionics* Volume: 274 (2015) 88-93.