



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Materiali catodici per batterie litio-ione e loro caratterizzazione in celle da laboratorio

C. Arbizzani, L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco e M. Mastragostino



Report RdS/2011/298

MATERIALI CATODICI PER BATTERIE LITIO-IONE E LORO CARATTERIZZAZIONE IN CELLE DA LABORATORIO

C. Arbizzani, L. Damen, F. De Giorgio, S. Monaco e M. Mastragostino (Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, Dipartimento di Scienza dei Metalli, Elettrochimica e Tecniche Chimiche)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile Progetto: Mario Conte, ENEA

SOMMARIO

Indice di figure e tabelle.....	3
Introduzione	11
Risultati e discussione.....	12
Caratterizzazione chimico-fisica della polvere di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ commerciale.....	12
Ottimizzazione della formulazione e preparazione degli elettrodi di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ e caratterizzazione in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1 M).....	15
Cella ENEA_LiFePO4_1 a 30°C.....	16
Cella ENEA_LiFePO4_14 sottoposta a 200 cicli a C/1 a 30°C	17
Cella ENEA_LiFePO4_5 a 50°C.....	18
Cella ENEA_LiFePO4_7 a 10°C.....	19
Sintesi di LiMnPO_4	22
Preparazione degli elettrodi di LiMnPO_4 e caratterizzazione in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M)	28
Sintesi del $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$	38
Preparazione degli elettrodi di $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ e caratterizzazione in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M)	40
Caratterizzazione secondo protocolli ENEA di batterie - Grafite SLP/EC-DMC $\text{LiPF}_6/\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ con elettrodi bilanciati.....	48
Batterie testate a 30°C.....	50
Batterie senza elettrodo di riferimento, testate a 30°C.....	61
Batterie testate a 50°C.....	69
CONCLUSIONI.....	80
Elettrodi di LiFePO_4 commerciale	80
Nuovi materiali elettrodici: LiMnPO_4 e $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$: sintesi e caratterizzazione	80
Batterie litio-ione: Grafite SLP/EC-DMC $\text{LiPF}_6/\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	80

INDICE DI FIGURE E TABELLE

<i>Figura 1. XRD relativi alla polvere di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ nell'intervallo di 2θ da 10° a 80° (a) e nell'intervallo di 2θ da 16° a 18° per determinare la dimensione del cristallita (b).</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2. TGA di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$: sotto flusso di N_2 a 10°min^{-1} da temperatura ambiente fino a 700°C (2a); sotto flusso di O_2 a $20^\circ \text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente fino a 700°C.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3. Distribuzione della dimensione del particolato della polvere di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 4. Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a 77 K.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 5. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFePO4_1 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 30°C.</i>	<i>16</i>

Figura 6. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFePO4_1 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 30°C.....	17
Figura 7. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFePO4_14 testata a C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 30°C.....	17
Figura 8. Capacità in funzione del numero di cicli (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) della cella ENEA_LiFePO4_14 testata a C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 30°C.	18
Figura 9. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFePO4_5 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 50°C.....	18
Figura 10. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFePO4_5 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC.	19
Figura 11. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFePO4_7 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 10°C.....	20
Figura 12. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFePO4_7 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 10°C.....	20
Figura 13. XRD relativi al LiMnPO ₄ sintetizzato a partire da Mn acetato pirolizzato a 700°C. Le frecce indicano i picchi relativi all'impurezza di MnO presente nel campione.	23
Figura 14. TGA del LiMnPO ₄ sintetizzato a partire da Mn acetato.....	23
Figura 15. XRD relativi al LiMnPO ₄ sintetizzato a partire da Mn carbonato pirolizzato a 700°C.	24
Figura 16. TGA del LiMnPO ₄ sintetizzato a partire da Mn carbonato.	25
Figura 17. XRD relativi al LiMnPO ₄ sintetizzato a partire da Mn carbonato pirolizzato a 650°C.	26
Figura 18. XRD del Mn citrato monoidrato sintetizzato e del Mn citrato monoidrato riportato in letteratura.....	27
Figura 19. XRD relativi al LiMnPO ₄ sintetizzato da Mn citrato monoidrato e pirolizzato a 650°C. ...	28
Figura 20. Istogramma dei valori di capacità specifica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{attivo}}$) di elettrodi di LiMnPO ₄ al 3° ciclo testati a 30° e a 50°C a C/10.	30
Figura 21. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_4 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off di 3,0 e 4,6 V vs. Li.	30
Figura 22. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO ₄ (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da Mn carbonato (MnCO ₃) e pirolizzato a 700°C. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_4 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off di 3,0 e 4,6 V vs. Li.....	31
Figura 23. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_8 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	31

Figura 24. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO_4 (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da Mn citrato, pirolizzato a 650°C e macinato per 20 minuti a 250 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_8 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	32
Figura 25. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_9 testata a 30°C (cicli 1-3) e a 50°C (cicli 4-23) a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.....	32
Figura 26. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO_4 (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da Mn citrato, pirolizzato a 650°C e macinato per 20 minuti a 250 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_9 a 30°C (cicli1-3) e a 50°C (cicli 4-23) a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.....	33
Figura 27. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_12 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	34
Figura 28. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO_4 (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO_3 , pirolizzato a 650°C e macinato per 3 ore a 300 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_12 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	34
Figura 29. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_13 testata a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	35
Figura 30. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO_4 (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO_3 , pirolizzato a 650°C e macinato per 3 ore a 300 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_13 a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	35
Figura 31. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_16 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li.	36
Figura 32. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO_4 (70% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO_3 , macinato per 3 ore a 500 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_16 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li.....	36
Figura 33. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_15 testata a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li.	37
Figura 34. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO_4 (70% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO_3 , macinato per 3 ore a 500 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_15 a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li.....	37
Figura 35. XRD relativi al $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ sintetizzato a partire da MnCO_3 e $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39
Figura 36. TGA del $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ sintetizzato a partire da MnCO_3 e $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39

Figura 37. . Istogramma dei valori di capacità specifica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{attivo}}$) di elettrodi di $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ al 3° ciclo testati a 30° e a 50°C a C/10.....	41
Figura 38. Profili di carica/scarica galvanostatici (V vs. $\text{mAh g}^{-1}\text{LiFeMnPO}_4$) relativi alle celle ENEA_LiFeMnPO4_3 ed ENEA_LiFeMnPO4_12 testate a C/10, rispettivamente a 30° e 50°C in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.....	42
Figura 39. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_1 testata a 30°C a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	42
Figura 40. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFeMnPO4_1 a 30°C a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.....	43
Figura 41. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_2 testata a 30°C (cicli 1-6) e a 50°C (cicli 7-51) a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.....	43
Figura 42. Capacità in (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFeMnPO4_2 a 30°C (cicli 1-6) e a 50°C (cicli 7-51) a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	44
Figura 43. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_3 testata a 30°C a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	44
Figura 44. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFeMnPO4_3 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.....	45
Figura 45. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_12 testata a 50°C a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.	45
Figura 46. Capacità in funzione del numero di cicli (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) della cella ENEA_LiFeMnPO4_12 a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.....	46
Figura 47. Profili di carica/scarica galvanostatici/potenziostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_6 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20).....	46
Figura 48. Capacità in funzione del numero di cicli (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) della cella ENEA_LiFeMnPO4_6 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20).	47
Figura 49. Profili di carica/scarica galvanostatici/potenziostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_7 testata a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20).....	47

Figura 50. Capacità in funzione del numero di cicli (in mAh g ⁻¹ _{LiFeMnPO₄} e in mAh cm ⁻²) della cella ENEA_LiFeMnPO ₄ _7 a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF ₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20).	48
Figura 51. Schematizzazione dei Protocolli ENEA: Protocollo A: ciclazione standard a 1C per 100 cicli; Protocollo B: ciclazioni a differenti condizioni di carica; Protocollo C: ciclazioni a differenti condizioni di scarica.	48
Figura 52. Profili di potenziale e capacità specifica dei primi 3 cicli a C/3 dell'elettrodo di grafite vs. Li. °C.	49
Figura 53. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al primo ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E _{we} 3,90 V vs. Li, CV da E _{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 2° e 100° ciclo a 1C (CC a C/1 fino a E _{we} 3,90 V vs. Li, CV da E _{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/10; scarica a C/1). Batteria ENEA_SLPLFP_2 testata a 30°C secondo il protocollo A.	51
Figura 54. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi ai cicli 1, 2, 3 e 10 e ai cicli 1, 5, 10, 50 e 100. Batteria ENEA_SLPLFP_2 testata a 30°C secondo il protocollo A.	51
Figura 55. Capacità (in mAh g ⁻¹ _{attivo batteria} e in mAh cm ⁻²) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_2 testata a 30°C secondo il protocollo A con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.	52
Figura 56. Misure di impedenze effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_2 testata a 30°C secondo il protocollo A.	53
Figura 57. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E _{we} 3,90 V vs. Li, CV da E _{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° della prima e della decima famiglia a c/5 (CC a C/5 fino a E _{we} 3,90 V vs. Li, CV da E _{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente 1/10 di C/5). Batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B.	54
Figura 58. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla prima ed alla decima famiglia di cicli. Batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B.	55
Figura 59. Capacità specifica (in mAh g ⁻¹ _{attivo batteria}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.	55
Figura 60. Capacità (in mAh g ⁻¹ _{attivo batteria} e in mAh cm ⁻²) vs. densità di corrente in carica (mA cm ⁻²) dalla prima alla decima famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg ⁻¹ _{attivo batteria}) vs. potenza specifica (W kg ⁻¹ _{attivo batteria}) della prima e della decima famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.	56
Figura 61. Misure di impedenze effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B.	57
Figura 62. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E _{we} 3,90 V vs. Li, CV da E _{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° ciclo della prima e della decima famiglia a C/5 (CC a C/5 fino a E _{we} 3,90 V vs. Li, CV da E _{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente 1/10 di C/5). Batteria ENEA_SLPLFP_13 testata a 30°C secondo il protocollo C.	58

Figura 63. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla prima ed alla decima famiglia di cicli. Batteria ENEA_SLPLFP_13 testata a 30°C secondo il protocollo C.	59
Figura 64. Capacità specifica (in mAh g ⁻¹ attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_13 testata a 30°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.....	59
Figura 65. Capacità (in mAh g ⁻¹ attivo batteria e in mAh cm ⁻²) vs. densità di corrente in carica (mA cm ⁻²) dalla prima alla decima famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg ⁻¹ attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg ⁻¹ attivo batteria) della prima e della decima famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.	60
Figura 66. Misure di impedenze effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_13 testata a 30°C secondo il protocollo C.	61
Figura 67. Profilo di carica/scarica della batteria ENEA_SLPLFP_14 relativo al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E _{we} -E _{ce} : 4,0 V, CV da 4,0 V fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10). Batteria testata a 30°C secondo il protocollo B.	61
Figura 68. Profili di tensione vs. capacità specifica della batteria ENEA_SLPLFP_14 testata a 30°C	62
Figura 69. Capacità specifica (in mAh g ⁻¹ attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_14 testata a 30°C secondo il protocollo B. Cut-off di batteria 4,00 e 1,00 V.	62
Figura 70. Capacità (in mAh g ⁻¹ attivo batteria e in mAh cm ⁻²) vs. densità di corrente in carica (mA cm ⁻²) dalla 1 ^a alla 10 ^a famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg ⁻¹ attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg ⁻¹ attivo batteria) della 1 ^a e della 10 ^a famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_14 testata a 30°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off 4,0 V e 1,00 V.	63
Figura 71. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_14 testata a 30°C secondo il protocollo B.	64
Figura 72. Profili di potenziale di carica/scarica della batteria ENEA_SLPLFP_15 relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E _{we} -E _{ce} : 4,0 V, CV da 4,0 V fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° ciclo della 1 ^a e della 10 ^a famiglia di cicli a C/5 (CC di C/5 fino a E _{we} -E _{ce} : 4,0 V, CV da 4,0 V fino a decadimento corrente C/50). Batteria testata a 30°C secondo il protocollo C.	65
Figura 73. Profili di potenziale vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo e alla 1 ^a e alla 10 ^a famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_15 testata a 30°C secondo il protocollo C.....	66
Figura 74. Capacità specifica (in mAh g ⁻¹ attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_15 testata a 30°C secondo il protocollo C, con potenziali di cut-off di batteria tra 4,0 V e 1 V.	66
Figura 75. Capacità (in mAh g ⁻¹ attivo batteria e in mAh cm ⁻²) vs. densità di corrente in carica (mA cm ⁻²) dalla prima alla decima famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg ⁻¹ attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg ⁻¹ attivo batteria) della prima e della decima famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_15 testata a 30°C secondo il protocollo C, con potenziali di cut-off di batteria tra 4,0 e 1,00 V.....	67

Figura 76. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_15 testata a 30°C secondo il protocollo C.	68
Figura 77. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al primo ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 2° e 100° ciclo a 1C (CC a C/1 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/10; scarica a C/1). Batteria ENEA_SLPLFP_9 testata a 50°C secondo il protocollo A.	69
Figura 78. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi ai cicli 1, 2, 3 e 10 e ai cicli 1, 5, 10, 50 e 100. Batteria ENEA_SLPLFP_9 testata a 50°C secondo il protocollo A.	70
Figura 79. Capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_9 testata a 50°C secondo il protocollo A con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.	70
Figura 80. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_9 testata a 50°C secondo il protocollo A.	71
Figura 81. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° ciclo della prima e dell'undicesima famiglia di cicli a C/5 (CC a C/5 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente 1/10 di C/5). Batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B.	72
Figura 82. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla prima e all'undicesima famiglia di cicli. Batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B.	73
Figura 83. Capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.	73
Figura 84. Capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) vs. densità di corrente in carica (mA cm^{-2}) dalla prima all'undicesima famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg^{-1} attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg^{-1} attivo batteria) della prima e dell'undicesima famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.	74
Figura 85. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B.	75
Figura 86. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° ciclo della prima e dell'ottava famiglia di cicli a C/5 (CC a C/5 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente 1/10 di C/5). Batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C.	76
Figura 87. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla 1 ^a e all'8 ^a famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C. ...	76
Figura 88. Capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.	77

<i>Figura 89. Capacità (in mAh g⁻¹attivo batteria e in mAh cm⁻²) vs. densità di corrente in carica (mA cm⁻²) dalla prima all'ottava famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg⁻¹attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg⁻¹attivo batteria) della prima e dell'ottava famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 90. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C.</i>	<i>78</i>
<i>Tabella 1. Volume totale poroso (V_{TOT}, valutato dal valore di N₂ adsorbito a p/p°= 0,99), area B.E.T, dimensione prevalente dei pori (d_{pori}).</i>	<i>14</i>
<i>Tabella 2. Codici delle celle testate, pesi materiale composito e materiale attivo, C-rate impostate, potenziali di cut-off e temperature di lavoro.</i>	<i>15</i>
<i>Tabella 3. Valori di capacità (mAh g⁻¹_{LiFePO4} e in mAh cm⁻²) delle celle ENEA_LiFePO4_1, ENEA_LiFePO4_5 e ENEA_LiFePO4_7, testate rispettivamente a 30°, a 50° e a 10°C.</i>	<i>21</i>
<i>Tabella 4. Valori di capacità (mAh g⁻¹_{LiFePO4} e in mAh cm⁻²) della cella ENEA_LiFePO4_14, testata a 30°C e sottoposta a 200 cicli a C/1.</i>	<i>21</i>
<i>Tabella 5. Grandezze dei cristalliti del LiMnPO₄ sintetizzato a partire da MnCO₃ seguendo le due diverse strategie di sintesi.</i>	<i>26</i>
<i>Tabella 6. Codici delle celle testate, condizioni di sintesi e di macinazione del LiMnPO₄, carico degli elettrodi, temperatura di lavoro, potenziali di cut-off e capacità specifica (mAh g⁻¹_{attivo}) al terzo ciclo a C/10.</i>	<i>29</i>
<i>Tabella 7. Codici delle celle testate, condizioni di sintesi e di macinazione del LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄, carico degli elettrodi, temperatura di lavoro, potenziali di cut-off e capacità specifica (mAh g⁻¹_{attivo}) al terzo ciclo a C/10.</i>	<i>41</i>
<i>Tabella 8. Batterie testate.</i>	<i>50</i>
<i>Tabella 9. Valori di impedenza ad 1 Hz delle varie batterie testate a 30°C.</i>	<i>68</i>
<i>Tabella 10. Valori di impedenza misurata ad 1 Hz delle batterie testate a 50°C.</i>	<i>79</i>
<i>Schema 1. Schema di sintesi del LiMnPO₄.</i>	<i>22</i>
<i>Schema 2. Schema di sintesi del LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄.</i>	<i>38</i>

INTRODUZIONE

Le batterie litio-ione commercializzate su larga scala hanno anodi di grafite e catodi a base di ossidi di alcuni metalli di transizione ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) e la cobaltite (LiCoO_2) è la più utilizzata. In tali ossidi la reazione redox nel processo di intercalazione implica la coppia M^{3+}/M^{4+} che si posiziona intorno a 4V rispetto al litio e questo ha reso possibile lo sviluppo di batterie litio-ione di alto voltaggio all'interno della finestra di stabilità degli elettroliti organici convenzionali basati su miscele di carbonati. Gli ossidi di ferro, economici e non tossici, non possono essere utilizzati in quanto il potenziale di intercalazione della coppia $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ risulta troppo vicino al litio (attualmente studiato come anodo) mentre la coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ risulta metastabile e di scarse prestazioni.

Alla fine degli anni novanta si è avuta una svolta: Padhi e Goodenough (*A. K. Padhi et al, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 4, April 1997*) proposero l'uso dei fosfati dei metalli di transizione a struttura olivina come materiali catodici di intercalazione; l'anione fosfato, modificando l'intorno chimico del metallo, sposta il potenziale della coppia M^{2+}/M^{3+} a valori più elevati; pertanto il litio ferro fosfato (LiFePO_4) avendo un potenziale di intercalazione/deintercalazione di 3,45 V vs.Li, con una capacità teorica di 170 mAh/g, fornisce un adeguato potenziale di cella. Un vantaggio dei fosfati rispetto agli ossidi è il forte legame covalente tra fosforo e ossigeno che stabilizza l'ossigeno anche a temperature elevate evitando i ben noti problemi di sicurezza in condizioni di abuso della batteria. Uno svantaggio dei fosfati è la loro minor conducibilità elettrica intrinseca, essendo gli atomi del metallo separati da gruppi PO_4 anziché da O. Dopo 10 anni di intensa attività di ricerca, principalmente sulla sintesi del materiale, oggi viene commercializzato LiFePO_4 con coating di carbone o altro dopaggio in grado di dare ottime prestazioni anche ad elevate C-rate.

Padhi e Goodenough presero in considerazione anche il: LiMnPO_4 , materiale ancora più promettente del LiFePO_4 , in quanto ha un potenziale di intercalazione/ deintercalazione più elevato, 4.1 V vs. Li, pertanto ancora nel campo di stabilità degli elettroliti convenzionali, e capacità specifica teorica analoga, il che consentirebbe lo sviluppo di una batteria litio-ione con energia più elevata di circa il 20%. Da subito fu però evidenziata la difficoltà di litiare/delitiare completamente tale materiale per le alte sovratensioni mostrate e fu suggerito l'uso di composti misti del tipo $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ o con tenore ancora minore di Mn. Si ipotizzò anche che le problematiche di funzionamento del LiMnPO_4 fossero ascrivibili al ben noto effetto Jahn-Teller del Mn^{3+} . In tempi più recenti Tarascon (*C. Delacourt et al., Journal of The Electrochemical Society, 152 (5) A913-A921 (2005)*) si è occupato del LiMnPO_4 : mediante delitiazione chimica ha evidenziato come il LiMnPO_4 non sia mai completamente delitiabile e che valori elevati di delitiazione vengono ottenuti solo a temperature elevate. Inoltre da misure elettrochimiche ha evidenziato che la conducibilità intrinseca del LiMnPO_4 di cinque ordini di grandezza inferiore rispetto a quella del LiFePO_4 e conclude che le limitazioni del LiMnPO_4 risiedono nel trasporto ionico e/o elettronico e suggerisce per bypassare il carattere fortemente isolante del materiale di sviluppare procedure di sintesi che conducano a nanoparticelle. In tempi più recenti Exnar e Graetzel (*D. Wang et al., Journal of Power Sources 189 (2009) 624–628*) hanno proposto una sintesi innovativa di LiMnPO_4 basata sulla tecnica dei polioli a temperatura moderata ed i risultati appaiono molto promettenti.

Queste sono le premesse dell'attività di ricerca svolta dall'Università di Bologna nell'ambito dell'Accordo di Collaborazione con ENEA focalizzata su materiali catodici della famiglia delle olivine. In particolare l'attività è stata indirizzata verso:

- l'ottimizzazione della formulazione di elettrodi a base di LiFePO_4 commerciale e loro caratterizzazione come materiali catodici in etilencarbonato (EC) dimetilcarbonato (DMC) $-\text{LiPF}_6$;
- la sintesi di LiMnPO_4 e di $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ e caratterizzazione elettrodi a base di tali materiali in EC:DMC- LiPF_6

- c) Caratterizzazione di batterie litio-ione secondo Protocolli ENEA, con elettrodi bilanciati (anodi preparati dall'Università di Camerino e catodi preparati dall'Università di Bologna).

RISULTATI E DISCUSSIONE

CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DELLA POLVERE DI $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ COMMERCIALE

Tra i materiali catodici a base di litio ferro fosfato attualmente in commercio per le batterie litio-ione, è stato selezionato il $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ dell'Advanced Lithium Electrochemistry Co., Ltd. Tale materiale è stato sottoposto a caratterizzazione chimico-fisica mediante analisi diffrattometrica, termogravimetrica, granulometrica e porosimetrica.

Di seguito è riportato il data sheet della polvere di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$:

	CAS Number	Chemical Formula	Concentration (%)
Lithium Iron Phosphate cocrystallized Vanadium oxide	15365-14-7	$\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	97%, minimo
Carbon	57-48-7	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	1% ~ 3%

Analisi diffrattometrica

L'analisi strutturale della polvere di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ è stata condotta attraverso diffrattometria a raggi X (diffrattometro *Philips X'Pert*). Il diffrattogramma è stato acquisito nell'intervallo di 2θ da 10° a 80° (Figura 1a). La dimensione del cristallita è risultato di $77,3 \text{ nm}$, valutata attraverso l'equazione di Scherrer:

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

in cui K è $0,9$, λ ($\text{CuK}\alpha$) è la lunghezza d'onda dei raggi X e β è la larghezza a metà altezza del picco θ a $17,21^\circ$ (Figura 1b).

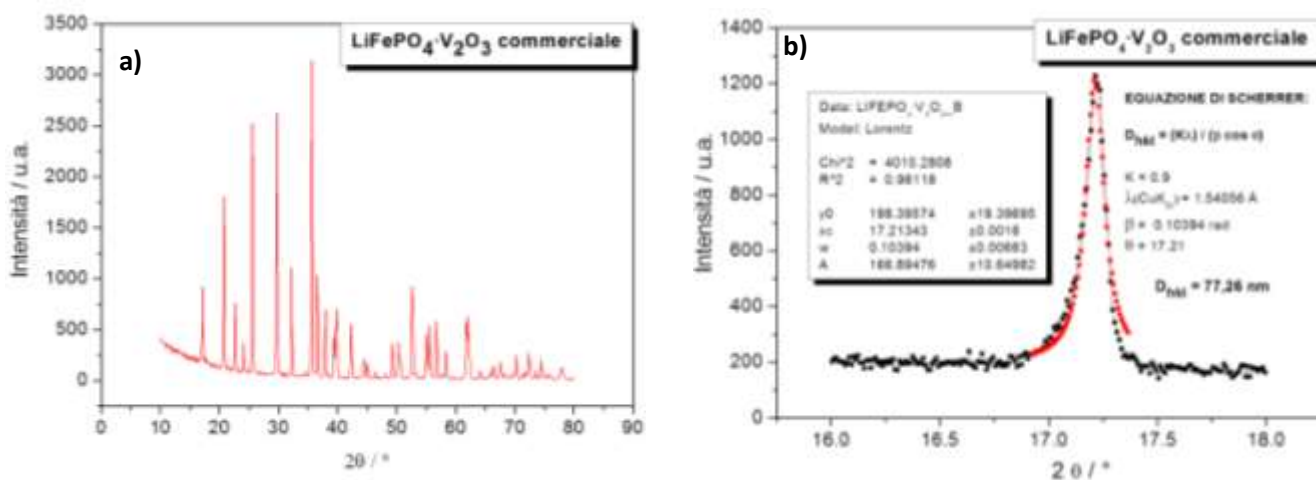


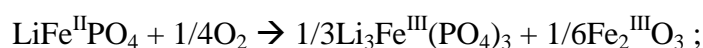
Figura 1. XRD relativi alla polvere di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ nell'intervallo di 2θ da 10° a 80° (a) e nell'intervallo di 2θ da 16° a 18° per determinare la dimensione del cristallita (b).

Analisi termogravimetrica (TGA)

In Figura 2 sono riportate le curve termogravimetriche del $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ ottenute sotto flusso di azoto (Figura 2a) e sotto flusso di ossigeno (Figura 2b).

La TGA sotto flusso di azoto (*TA Instruments, Q600*) è stata condotta a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente fino a 700°C ed ha una perdita in peso dell'1%.

La TGA sotto flusso di ossigeno (*TA Instruments, Q50*) è stata condotta a $20^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente fino a 700°C e si è osservato un aumento in peso del 3,06%. Tale aumento inizia ad osservarsi sopra i 300°C ed è dovuto alla formazione di Fe_2O_3 e $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ a seguito dell'ossidazione dell'olivina (I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine, *Electrochem. Commun.* 7 (1983 - 1988))



mentre fra i 400°C e i 500°C si osserva una stabilizzazione del peso dovuto alla concorrente perdita del carbonio contenuto nel $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ sotto forma di CO_2 (I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine, *Electrochem. Commun.* 7 (1983 - 1988))

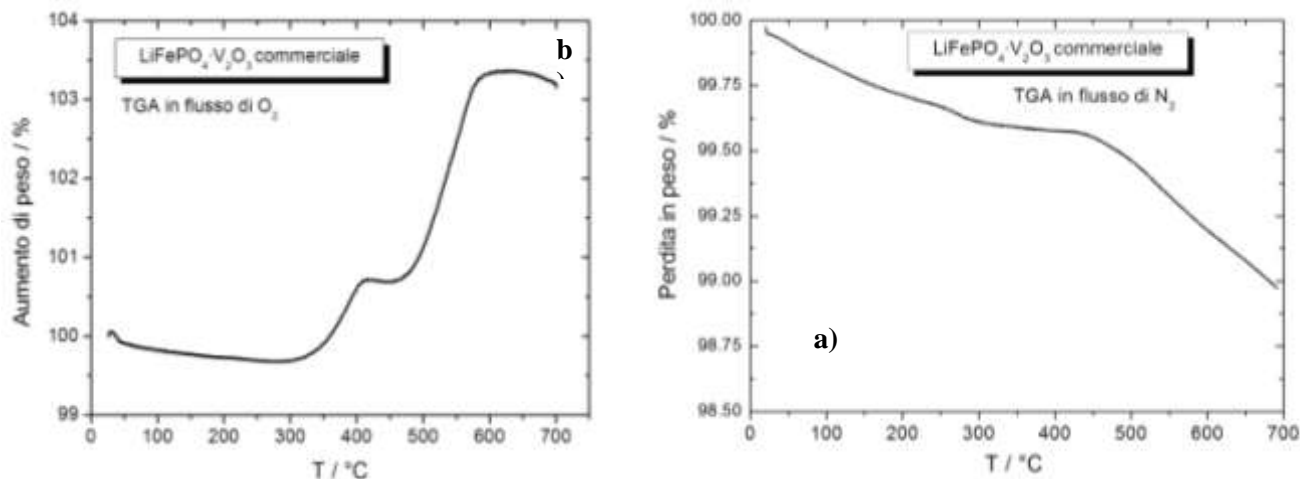
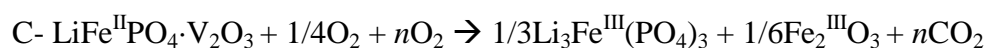


Figura 2. TGA di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$: sotto flusso di N_2 a 10°min^{-1} da temperatura ambiente fino a 700°C (2a); sotto flusso di O_2 a $20^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente fino a 700°C .

Analisi granulometrica

Dall'analisi granulometrica effettuata mediante *Analysette 22* è risultato che la polvere di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ ha grani di dimensioni comprese tra $0,32 \mu\text{m}$ e $17 \mu\text{m}$ con una dimensione media di $3,3 \mu\text{m}$ (Figura 3).

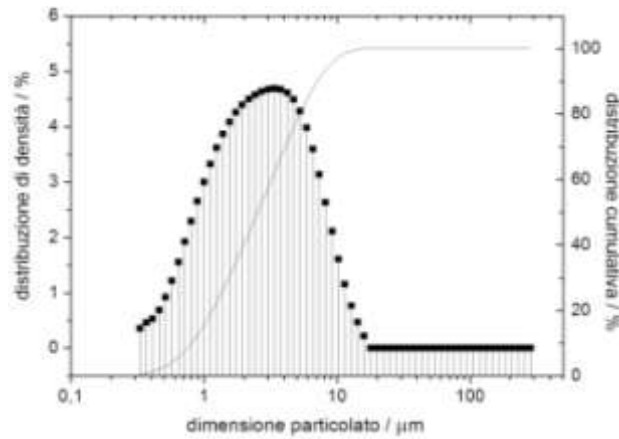


Figura 3. Distribuzione della dimensione del particolato della polvere di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$.

Analisi porosimetrica

In Figura 4 sono riportate le isoterme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a 77 K a pressioni relative $p/p^\circ > 0,01$ effettuate mediante porosimetro *ASAP2020 Micromeritics*. Dall' isoterma è stata valutata l'area B.E.T., il volume totale poroso (V_{TOT} , dal valore di N_2 adsorbito a $p/p^\circ = 0,99$) e da analisi DFT la dimensione prevalente dei pori (d_{pori}) considerati di geometria cilindrica, e questi valori sono riportati in Tabella 1

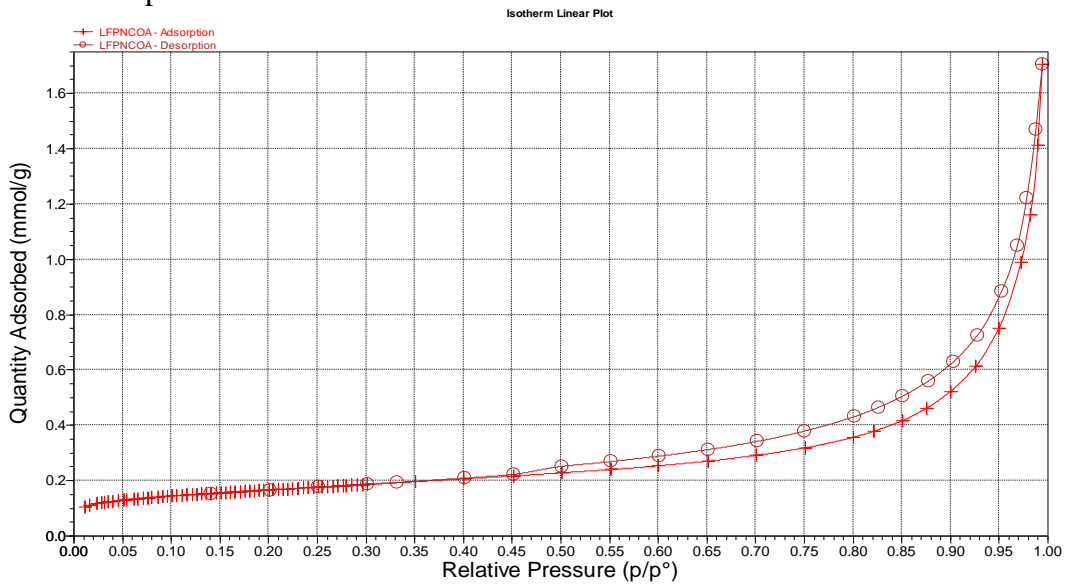


Figura 4. Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a 77 K.

Tabella 1. Volume totale poroso (V_{TOT} , valutato dal valore di N_2 adsorbito a $p/p^\circ = 0,99$), area B.E.T, dimensione prevalente dei pori (d_{pori}).

CAMPIONE	Area B.E.T.	V_{TOT} a $p/p^\circ = 0,99$	d_{pori}
	m^2/g	cm^3/g	nm
$\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	13,6	0,059	10-30

OTTIMIZZAZIONE DELLA FORMULAZIONE E PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI DI $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ E CARATTERIZZAZIONE IN EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1 M)

Sono state preparate delle stese di $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ con formulazione ottimizzata per la preparazione degli elettrodi da caratterizzare come catodi in celle vs. Li. Di seguito viene riportata la procedura eseguita per la preparazione di tali stese aventi 90% p/p $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ (puro al 97%, quindi 87,3% di materiale attivo), 5% carbone_{Super P} e 5% PVDF Kynar HSV 900, su foglio di Al sottoposto ad etching (spessore di 15 μm e peso di 4,0 mg cm^{-2}).

Le tre polveri (peso totale 4,5 g) venivano miscelate a secco al *Mulino Planetario (Planetary mill PULVERISETTE 6)* in una giara di agata (80 cm^3) contenente 25 sfere di agata di diametro di 10 mm e le condizioni di macinazione erano: 250 rpm, 15 minuti in senso orario e 15 minuti in senso antiorario. Quindi veniva preparata una slurry aggiungendo 5,3 mL di N-metilpirrolidone (NMP) alle polveri precedentemente miscelate ed il tutto era ulteriormente trattato al *Mulino Planetario* sempre a 250 rpm, 15 minuti in senso orario e 15 minuti in senso antiorario. Da tale slurry venivano preparate tre stese (ca. 9 x 10 cm) su collettore di Al, precedentemente sottoposto ad etching (in KOH 5% p/p per 1 minuto e lavato con acqua millipore), utilizzando un *Mini Coating machine (Hohsen Corporation)*; condizioni operative: distanza del rullo: 10 mil (= 250 μm), velocità: 10 (= 0,3 cm s^{-1}).

Le stese venivano seccate prima a 60°C fino a completa evaporazione del solvente e successivamente a 120°C per 2 ore. Dalle stese venivano ritagliati, mediante una fustella, elettrodi circolari di diametro 9 mm che venivano pressati esercitando sull'elettrodo una forza di 3000 psi per 3 minuti con pressa *E-Z Press 12 tons (ICL-International Crystal Laboratories)* e seccati a 150°C sotto vuoto dinamico per una notte.

La conduttività di tali elettrodi, misurata con il metodo a 4 punte su analoghe stese su mylar era di 0,125 S cm^{-1} (dev. stand. 0,002).

Successivamente gli elettrodi venivano caratterizzati in EC:DMC 1:1 - LiPF_6 1 M a 10°, 30° e 50°C, mediante cicli galvanostatici di carica/scarica a diverse C-rate (C/10, C/5, C/3 e 1 C) vs. Li in celle a tre elettrodi con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,2 V vs. Li di riferimento.

In Tabella 2 sono riportati i codici delle celle testate, i pesi del materiale composito e del materiale attivo, le C-rate impostate, i potenziali di cut-off e le temperature di lavoro.

Tabella 2. Codici delle celle testate, pesi materiale composito e materiale attivo, C-rate impostate, potenziali di cut-off e temperature di lavoro.

CELLA	MATERIALE COMPOSITO		MATERIALE ATTIVO		CORRENTE		POTENZIALI DI CUT-OFF	T DI LAVORO
	mg	mg cm^{-2}	mg	mg cm^{-2}	mA	mA cm^{-2}	V	°C
ENEALiFePO4_1	4,88	7,63	4,26	6,66	0,072 (C/10) 0,145 (C/5) 0,241 (C/3) 0,724 (C/1)	0,113 (C/10) 0,227 (C/5) 0,377 (C/3) 1,131 (C/1)	2,5 - 4,2	30
ENEALiFePO4_5	4,06	6,34	3,54	5,53	0,060 (C/10) 0,120 (C/5) 0,201 (C/3) 0,602 (C/1)	0,094 (C/10) 0,188 (C/5) 0,314 (C/3) 0,941 (C/1)		50
ENEALiFePO4_7	6,46	10,09	5,64	8,81	0,096 (C/10) 0,192 (C/5) 0,320 (C/3) 0,959 (C/1)	0,150 (C/10) 0,300 (C/5) 0,500 (C/3) 1,498 (C/1)		10
ENEALiFePO4_14	3,70	5,78	3,23	5,05	0,549 (C/1)	0,858 (C/1)		30

Cella ENEA_LiFePO4_1 a 30°C

La cella ENEA_LiFePO4_1 è stata testata a 30°C, effettuando cicli galvanostatici a quattro diverse C-rate (C/10, C/5, C/3 e C/1); in Figura 5 sono riportati i profili di carica/scarica galvanostatici alle varie C-rate ed in Figura 6 sono riportate la capacità (espressa in mAh g^{-1} composito, mAh g^{-1} LiFePO4 e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli. Tale cella ha mostrato una capacità specifica di scarica a C/10 di 160 mAh g^{-1} LiFePO4 (1 mAh cm^{-2}) e solo un calo di capacità del 18% passando da C/10 a C/1.

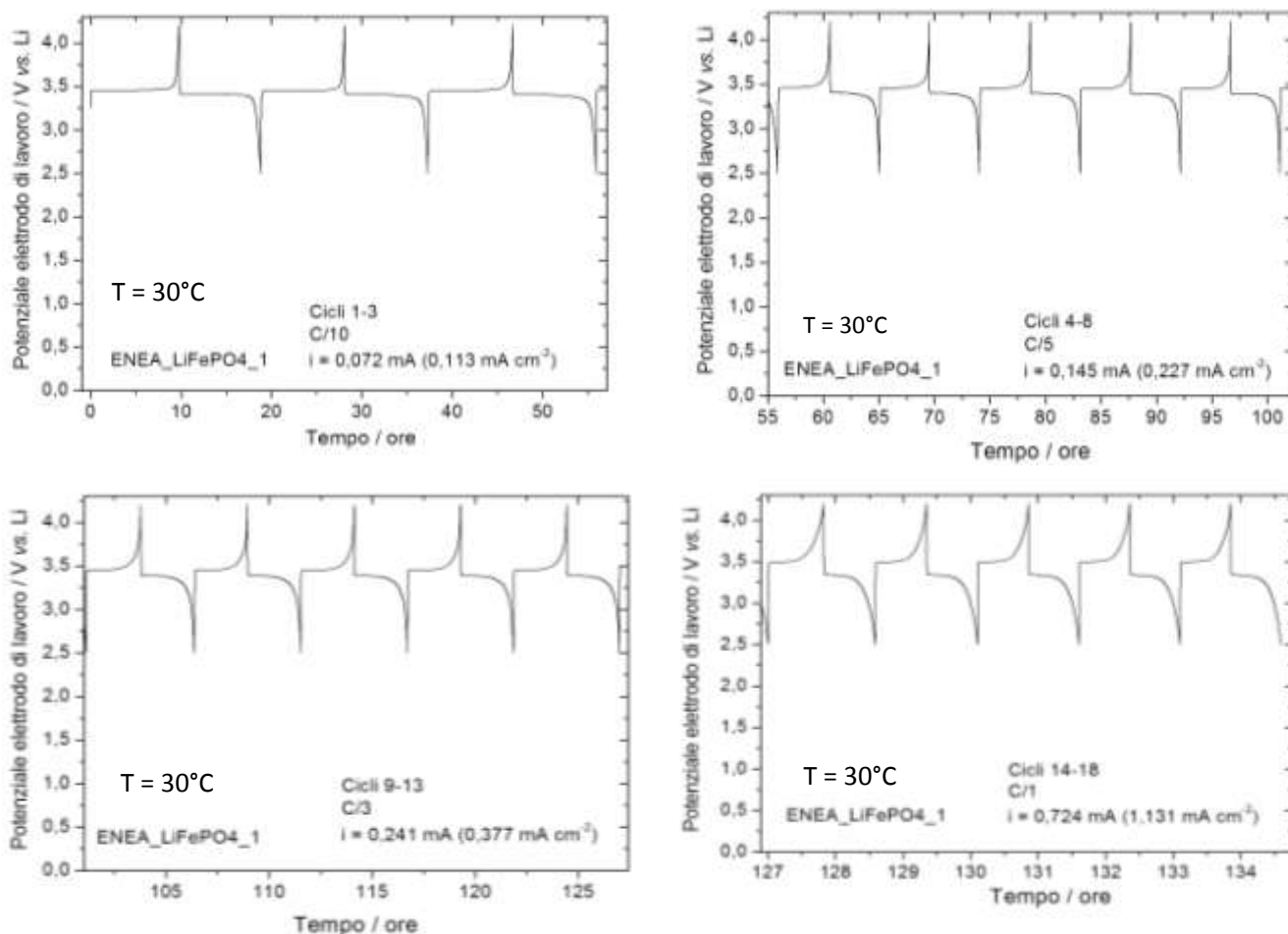


Figura 5. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFePO4_1 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 30°C.

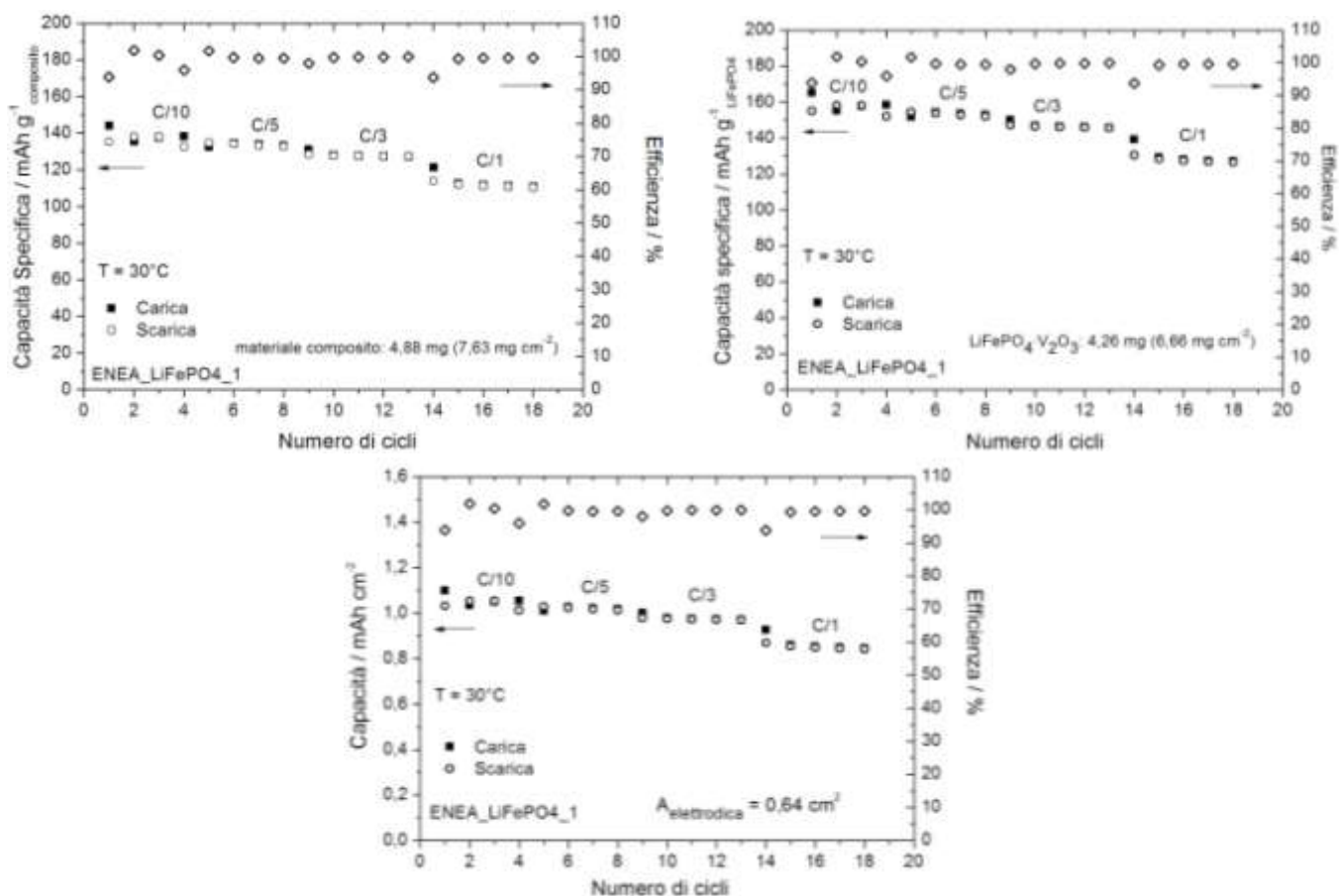


Figura 6. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFePO4_1 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 30°C.

Cella ENEA_LiFePO4_14 sottoposta a 200 cicli a C/1 a 30°C

La cella ENEA_LiFePO4_14 è stata sottoposta a 200 cicli a C/1 a 30°C. In Figura 7 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici ed in Figura 8 sono riportate la capacità (espressa in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli. Tale cella ha mostrato una buona stabilità al ciclaggio, subendo un calo di capacità dell'11% su 200 cicli, pari a 0,06%/ciclo.

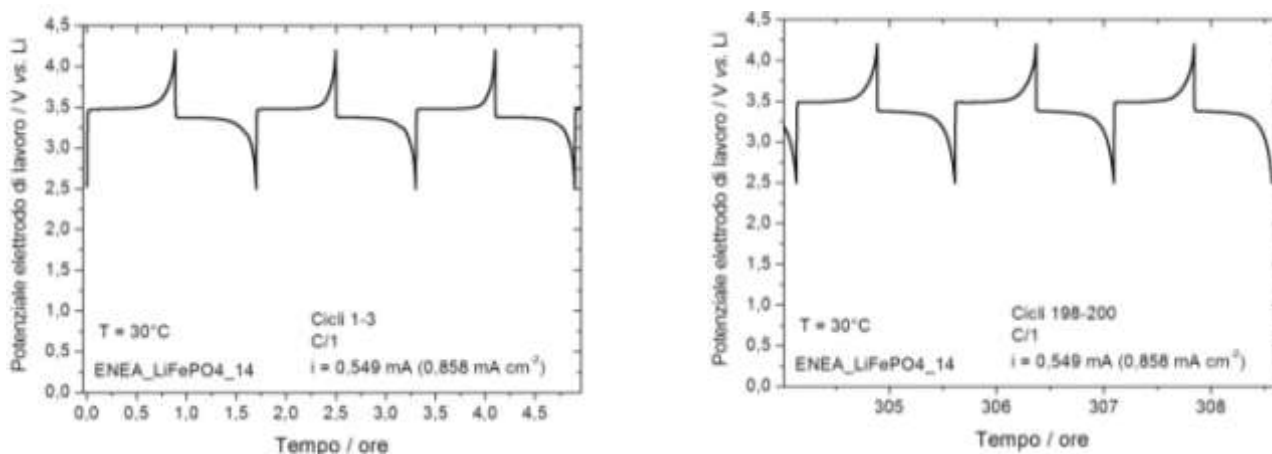


Figura 7. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFePO4_14 testata a C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 30°C.

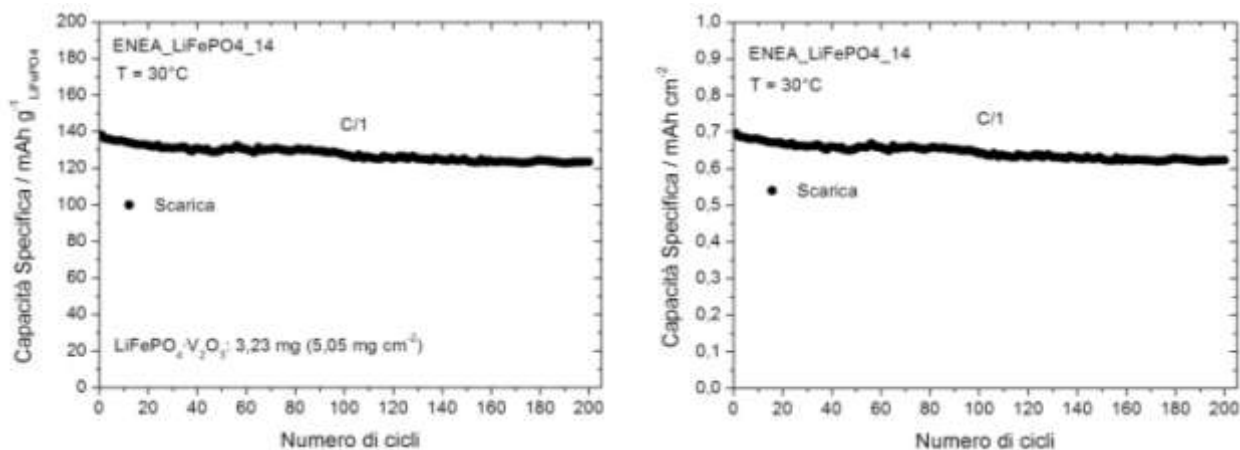


Figura 8. Capacità in funzione del numero di cicli (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) della cella ENEA_LiFePO4_14 testata a C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 30°C.

Cella ENEA_LiFePO4_5 a 50°C

La cella ENEA_LiFePO4_5 è stata testata a 50°C, effettuando cicli galvanostatici a quattro diverse C-rate (C/10, C/5, C/3 e C/1); in Figura 9 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici ed in Figura 10 la capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli. Tale cella passando dalla C-rate di C/10 a C/1, ha mostrato una perdita di capacità del 38%.

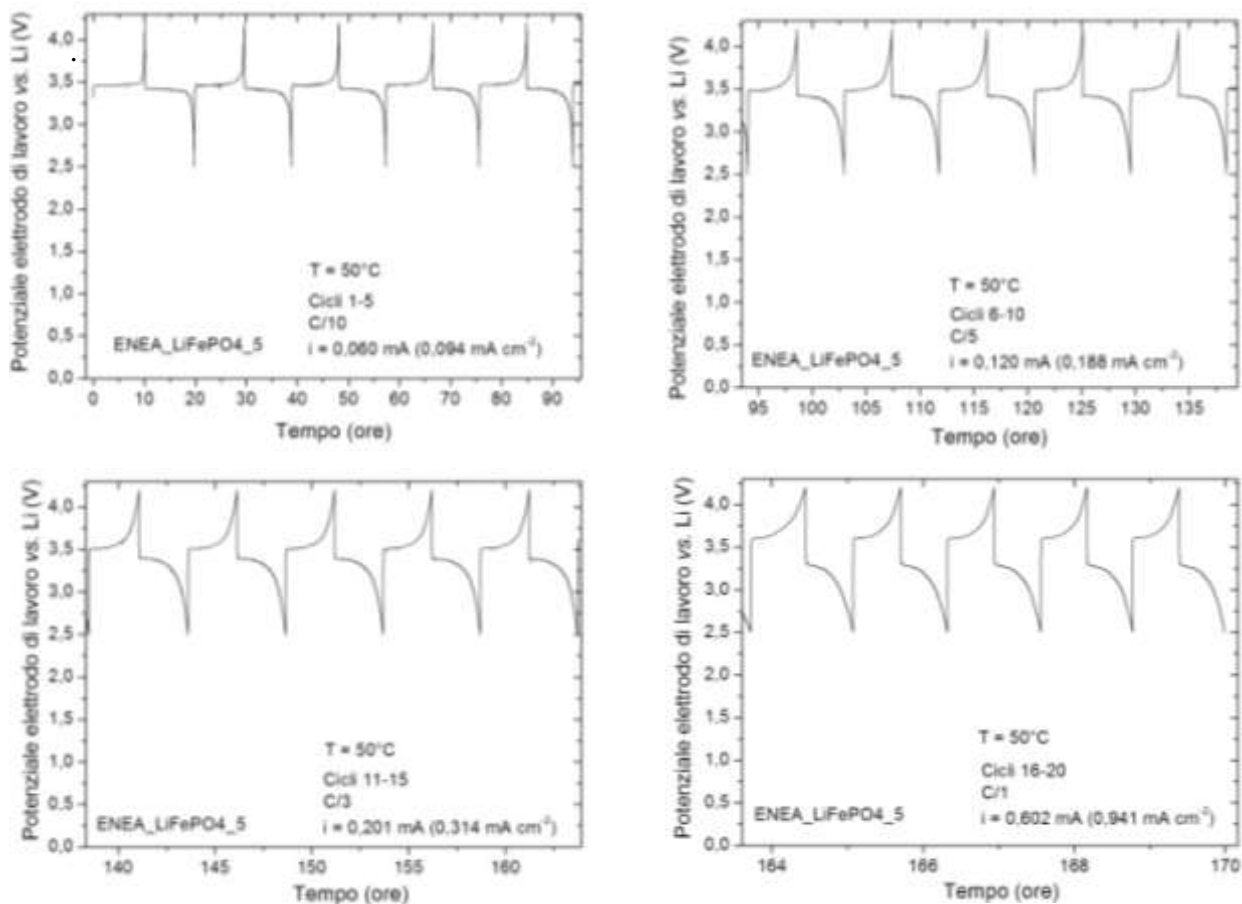


Figura 9. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFePO4_5 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 50°C.

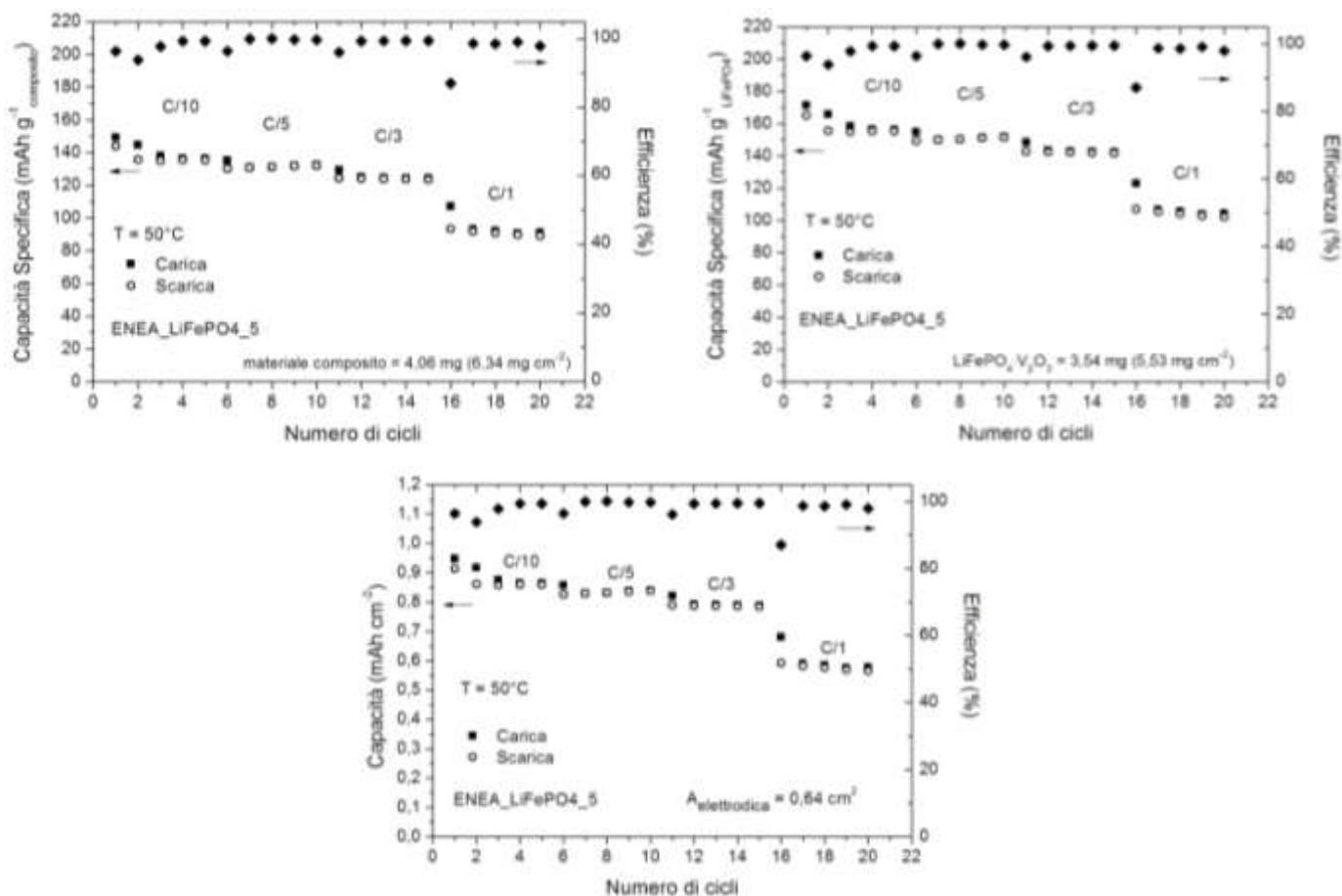
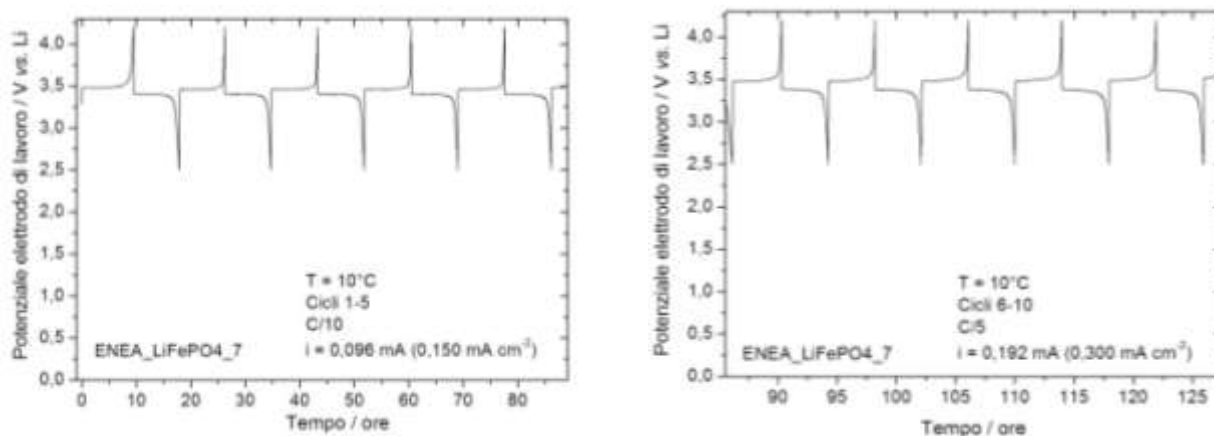


Figura 10. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFePO4_5 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC.

Cella ENEA_LiFePO4_7 a 10°C

La cella ENEA_LiFePO4_7 è stata testata a 10°C, effettuando cicli galvanostatici a quattro diverse C-rate (C/10, C/5, C/3 e C/1); in Figura 11 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici ed in Figura 12 la capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli. Tale cella passando dalla C-rate di C/10 a C/1, ha mostrato una perdita di capacità del 46%.



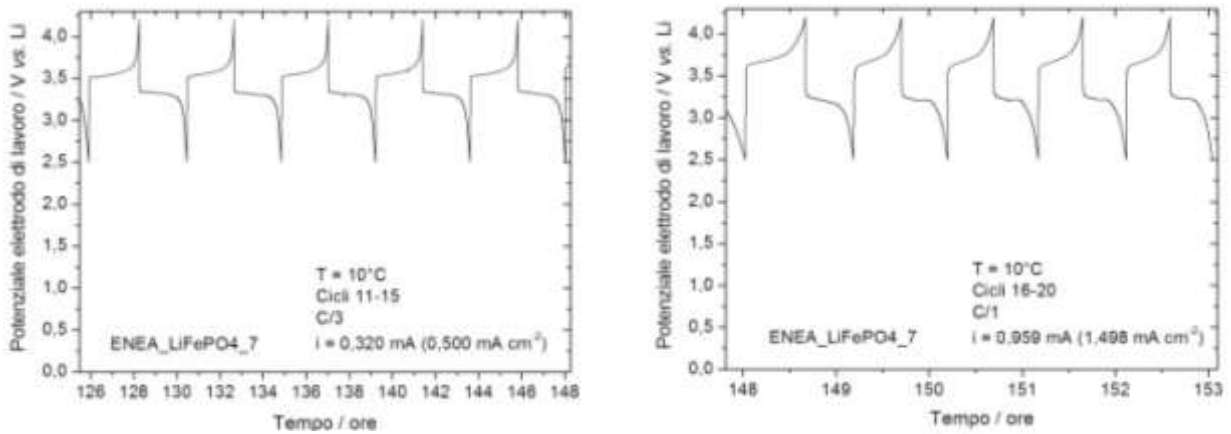


Figura 11. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFePO4_7 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 10°C.

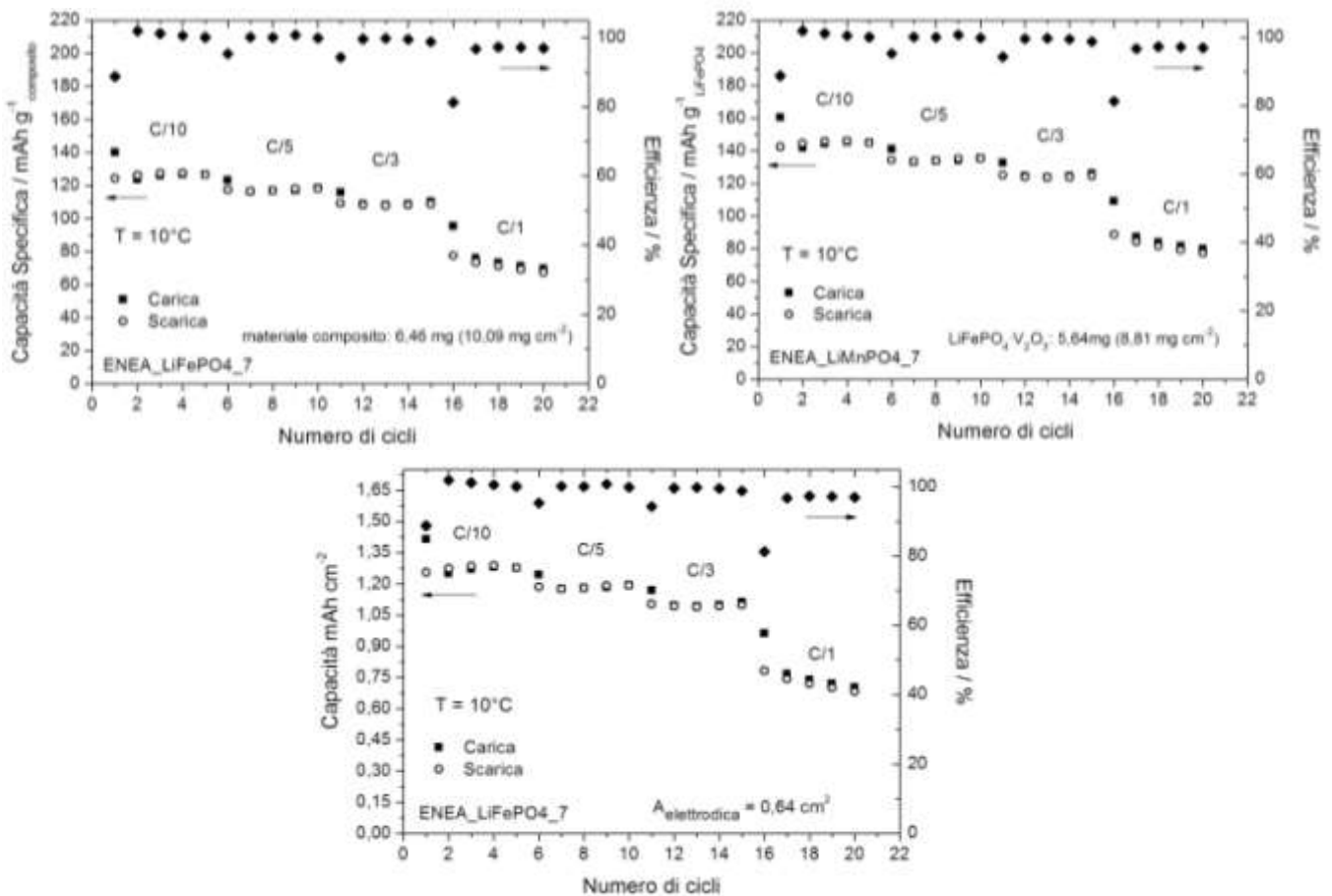


Figura 12. Capacità (in mAh g⁻¹_{composito}, mAh g⁻¹_{LiFePO4} e in mAh cm⁻²) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFePO4_7 testata a C/10, C/5, C/3 e C/1 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off tra 2,5 e 4,2 V vs. Li a 10°C.

In Tabella 3 sono messi a confronto i valori di capacità (mAh g⁻¹_{LiFePO4} e in mAh cm⁻²) delle celle ENEA_LiFePO4_1, ENEA_LiFePO4_5 e ENEA_LiFePO4_7, testate rispettivamente a 30°, a 50° e a 10°C, ed in Tabella 4 sono riportati i valori di capacità (mAh g⁻¹_{LiFePO4} e in mAh cm⁻²) della cella ENEA_LiFePO4_14, testata a 30°C e sottoposta a 200 cicli a C/1.

Tabella 3. Valori di capacità ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) delle celle ENEA_LiFePO4_1, ENEA_LiFePO4_5 e ENEA_LiFePO4_7, testate rispettivamente a 30°, a 50° e a 10°C.

CICLO	C-rate	ENEA_LiFePO4_1 mat attivo 6,66 mg cm^{-2} 30°C		ENEA_LiFePO4_5 mat attivo 5,53 mg cm^{-2} 50°C		ENEA_LiFePO4_7 mat attivo 8,81 mg cm^{-2} 10°C	
		$\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$	mAh cm^{-2}	$\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$	mAh cm^{-2}	$\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$	mAh cm^{-2}
2	C/10	158,2	1,05	155,6	0,86	144,5	1,27
6	C/5	153,8	1,02	149,4	0,83	134,5	1,18
12	C/3	145,9	0,97	142,3	0,79	123,9	1,09
18	C/1	126,5	0,84	104,2	0,58	81,6	0,72
20	C/1	125,9	0,84	102,2	0,57	77,3	0,68

Tabella 4. Valori di capacità ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) della cella ENEA_LiFePO4_14, testata a 30°C e sottoposta a 200 cicli a C/1.

CICLO	ENEA_LiFePO4_14 mat attivo 5,05 mg cm^{-2} 30°C	
	$\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFePO}_4}$	mAh cm^{-2}
1	138,1	0,70
10	134,8	0,68
50	129,9	0,66
100	127,2	0,64
150	124,2	0,63
200	123,4	0,62
PERDITA DI CAPACITÀ	11% dal 1° al 200° ciclo 0,06%/ciclo	

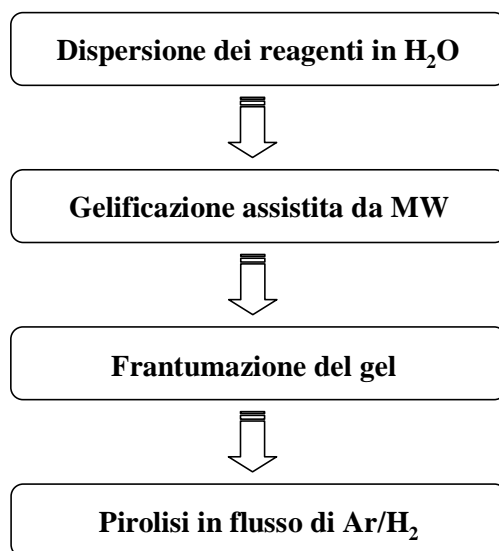
SINTESI DI LiMnPO₄

Come detto precedentemente un altro membro della famiglia delle olivine, il LiMnPO₄, non tossico e di basso costo, con un potenziale operativo di 4,0 vs. Li/Li⁺, quindi entro il limite massimo di potenziale accessibile a molti elettroliti, potrebbe essere un ottimo materiale catodico per batterie litio-ione, in grado di fornire energie specifiche teoriche del 20% superiori a quelle con litio-ferro-fosfato.

Il LiMnPO₄ è caratterizzato da una più bassa conducibilità elettronica rispetto al LiFePO₄ ed è ancora un materiale abbastanza giovane che necessita di studi approfonditi.

Il LiMnPO₄ è stato da noi sintetizzato seguendo tre diverse strategie di sintesi, partendo da tre diversi precursori del manganese, facendo riferimento alla letteratura (*J. Pow. Sour.* 153 (2006) 274–280, *J. Pow. Sour.* 194 (2009) 1094–1098 e *J. Alloys Comp.* 506 (2010) 372–376).

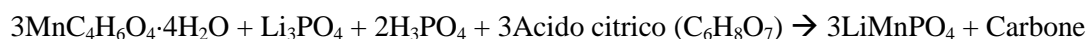
Lo schema generale delle sintesi è il seguente:



Schema 1. Schema di sintesi del LiMnPO₄.

1. Sintesi LiMnPO₄ per gelificazione da Mn acetato (MnC₄H₆O₄·4H₂O) (pirolisi a 700°C)

La reazione che porta alla formazione del LiMnPO₄ a partire da MnC₄H₆O₄·4H₂O come precursore è la seguente:



I reagenti, nei rapporti molari indicati nella reazione, venivano disciolti in 50 mL di H₂O a temperatura ambiente. La soluzione aveva un pH di 4 e si osservava, dopo alcune decine di minuti, la formazione di un precipitato bianco/rosa.

Il tutto veniva trattato al microonde. Evaporando l'acqua, si aveva la formazione di un gel secco giallo chiaro.

Il gel ottenuto veniva frantumato manualmente in un mortaio di ceramica.

Le polveri venivano sottoposte a pirolisi in un forno tubolare a 700°C per un'ora (20°C min⁻¹) sotto flusso di Ar/H₂ (150 mL/min).

La polvere ottenuta dal processo di pirolisi appariva di colore nero e la resa della reazione era di circa l'89%.

Dall'analisi ai raggi X (Figura 13) si ha la conferma che la sintesi del LiMnPO₄ a partire da Mn acetato come precursore è avvenuta con successo; tuttavia, nel prodotto risulta presente un'impurezza di MnO, identificabile dai picchi a 40,6 e 58,9° nell'intervallo di 2θ. Tale impurezza è probabilmente dovuta all'acetato di manganese di partenza.

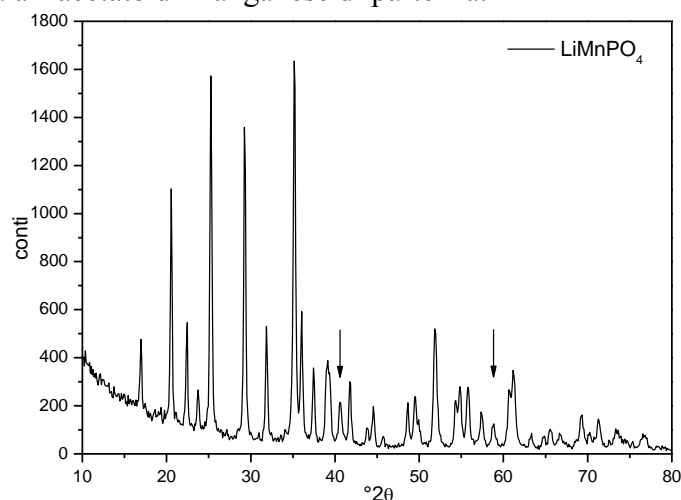


Figura 13. XRD relativi al LiMnPO₄ sintetizzato a partire da Mn acetato pirolizzato a 700°C. Le frecce indicano i picchi relativi all'impurezza di MnO presente nel campione.

La curva termogravimetrica relativa al LiMnPO₄ (Figura 14) mostra un calo di peso del 5,5%. Tale calo è dovuto interamente alla perdita di carbone presente nel campione. L'analisi è stata eseguita scaldando il campione da 25° a 700°C (10°C min⁻¹) in aria.

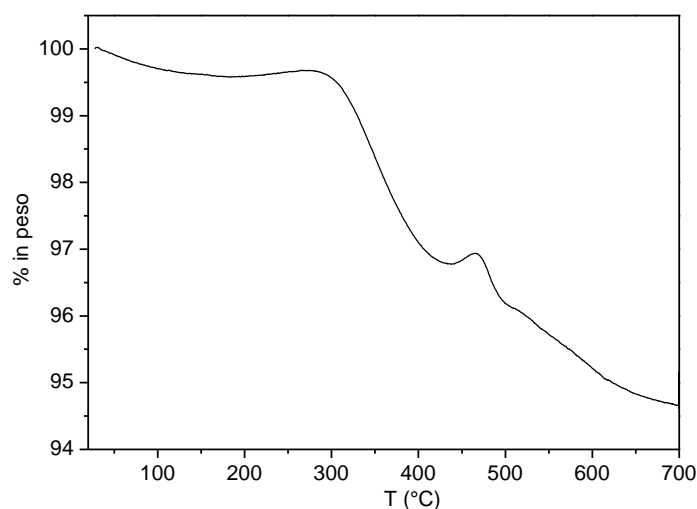
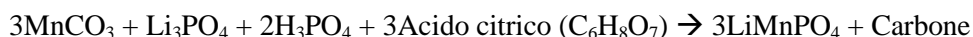


Figura 14. TGA del LiMnPO₄ sintetizzato a partire da Mn acetato.

2.1 Sintesi LiMnPO_4 per gelificazione da Mn carbonato (MnCO_3) (pirolisi a 700°C)

La reazione che porta alla formazione del LiMnPO_4 a partire da MnCO_3 come precursore è la seguente:



I reagenti, nei rapporti molari indicati nella reazione, venivano disciolti in 50 mL di H_2O a temperatura ambiente. La soluzione appariva torbida e si osservava lo sviluppo di gas.

Il tutto veniva trattato al microonde. Evaporando l'acqua, si aveva la formazione di un gel secco giallo scuro.

Il gel ottenuto veniva frantumato manualmente in un mortaio di ceramica.

Le polveri venivano sottoposte a pirolisi in un forno tubolare a 700°C per un'ora ($20^\circ\text{C min}^{-1}$) sotto flusso di Ar/H_2 (150 mL min^{-1}).

La polvere ottenuta dal processo di pirolisi appariva di colore nero e la resa della reazione era di circa l'88%.

Dall'analisi ai raggi X (Figura 15) si ha la conferma che la sintesi del LiMnPO_4 a partire da Mn carbonato come precursore è avvenuta con successo, inoltre, il prodotto risulta privo di impurezze.

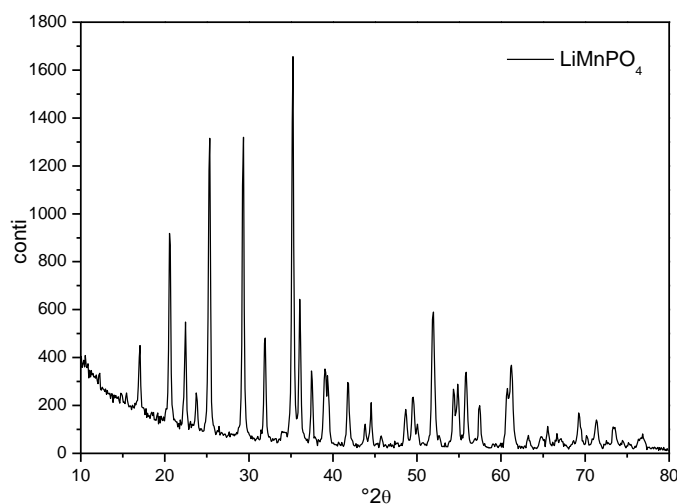


Figura 15. XRD relativi al LiMnPO_4 sintetizzato a partire da Mn carbonato pirolizzato a 700°C .

La curva termogravimetrica relativa al LiMnPO_4 (Figura 16) mostra un calo di peso del 4%. Tale calo è dovuto interamente alla perdita di carbone presente nel campione. L'analisi è stata eseguita scaldando il campione da 25 a 700°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) in aria.

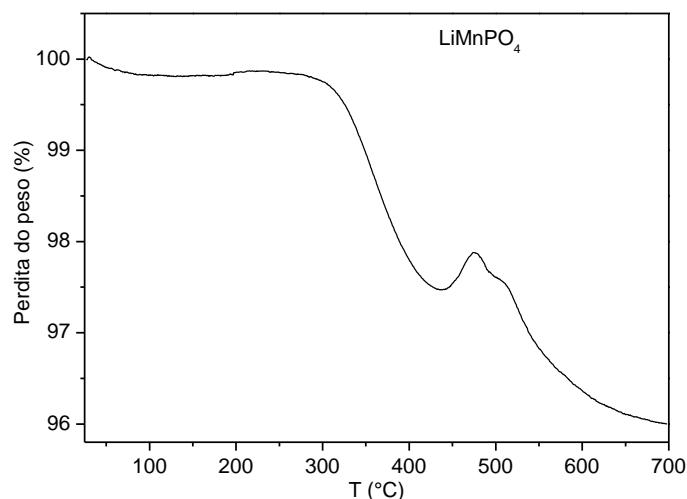
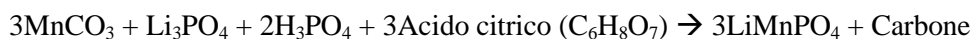


Figura 16. TGA del LiMnPO₄ sintetizzato a partire da Mn carbonato.

2.2 Sintesi LiMnPO₄ per gelificazione da Mn carbonato (MnCO₃) (pirolisi a 650°C)

Con lo scopo di migliorare le prestazioni elettrochimiche del LiMnPO₄ sintetizzato, è stata ripetuta la sintesi diminuendo la temperatura di pirolisi (da 700 a 650°C) (J. Alloys Comp. 506 (2010) 372–376). Di seguito è riportata la reazione di sintesi:



I reagenti, nei rapporti molari indicati nella reazione, venivano disciolti in 50 mL di H₂O a temperatura ambiente. La soluzione appariva torbida e si osservava lo sviluppo di gas.

Il tutto veniva trattato al microonde. Evaporando l'acqua, si aveva la formazione di un gel secco giallo scuro.

Il gel ottenuto veniva frantumato manualmente in un mortaio di ceramica.

Le polveri venivano sottoposte a pirolisi in un forno tubolare a 650°C per un'ora (20°C min⁻¹) sotto flusso di Ar/H₂ (150 mL min⁻¹).

La polvere ottenuta dal processo di pirolisi appariva di colore nero e la resa della reazione era di circa l'84%.

Dall'analisi ai raggi X (Figura 17) si ha la conferma che la sintesi del LiMnPO₄ a partire da Mn carbonato come precursore è avvenuta con successo, inoltre, il prodotto risulta privo di impurezze.

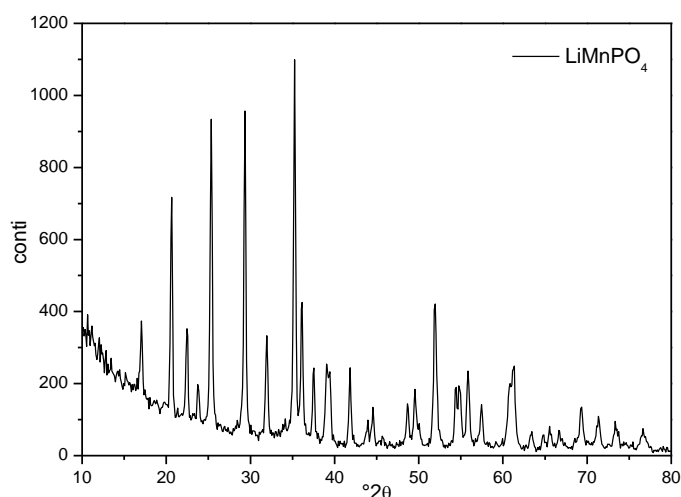


Figura 17. XRD relativi al LiMnPO_4 sintetizzato a partire da Mn carbonato pirolizzato a 650°C .

In Tabella 5 sono riportate le grandezze dei cristalliti del LiMnPO_4 , sintetizzato a partire da MnCO_3 seguendo le due diverse strategie di sintesi. Le dimensioni dei cristalliti sono state valutate dal primo picco del diffrattogramma a raggi X delle polveri, attraverso l'equazione di Scherrer. Si osserva che, aumentando la temperatura di pirolisi, si ha un aumento della dimensione dei cristalliti.

Tabella 5. Grandezze dei cristalliti del LiMnPO_4 sintetizzato a partire da MnCO_3 seguendo le due diverse strategie di sintesi.

Campione (da MnCO_3)	Grandezza cristallita (nm)
LiMnPO_4 pirolisi a 650°C	32
LiMnPO_4 pirolisi a 700°C	44

3. Sintesi LiMnPO_4 per gelificazione da Mn citrato ($\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})$)

Con lo scopo di aumentare e migliorare il ricoprimento di carbone, è stata effettuata la sintesi del LiMnPO_4 a partire da Mn citrato. Inizialmente è stato sintetizzato il Mn citrato (*Acta Cryst.* (2003). E59, m310-m312), come riportato di seguito.

Sintesi del precursore : Mn citrato

La sintesi del Mn citrato monoidrato avveniva per precipitazione da soluzione acquosa di cloruro di manganese (MnCl_2) e acido citrico a pH 2,8.

12,5 mmoli di $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 25 mmoli di acido citrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) venivano disciolti in 25 mL di H_2O . Il pH iniziale della soluzione risultava di 1,5 e veniva portato ad un valore di 2,8 per aggiunta di idrossido di ammonio.

La miscela veniva scaldata a 65°C all'aria e dopo 20 minuti iniziava la precipitazione del prodotto.

La reazione veniva fermata, raffreddando il tutto, dopo 2 ore e 30 minuti.

Il precipitato formatosi veniva lavato con acqua ed etanolo e seccato sotto vuoto dinamico a 80°C per una notte. La resa della reazione era di circa il 63%.

Dall'analisi ai raggi X si ha la conferma che la sintesi del Mn citrato monoidrato è avvenuta con successo. In Figura 18 sono messi a confronto il diffrattogramma del Mn citrato monoidrato sintetizzato e quello riportato in letteratura.

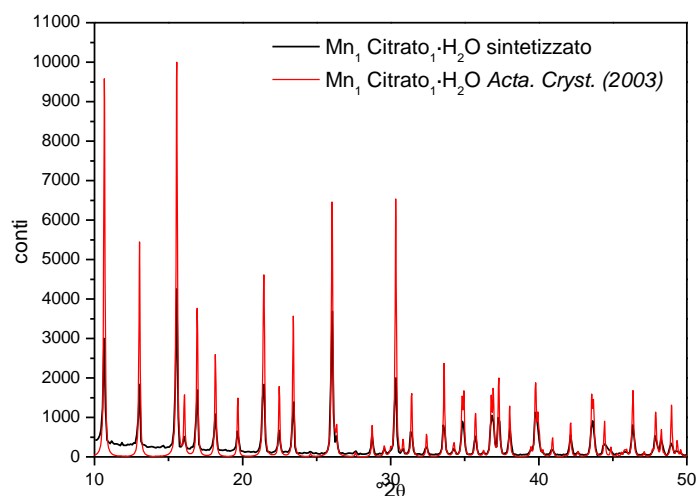
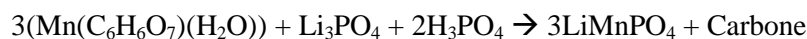


Figura 18. XRD del Mn citrato monoidrato sintetizzato e del Mn citrato monoidrato riportato in letteratura.

Sintesi LiMnPO₄

Di seguito è riportata la reazione di sintesi che porta alla formazione del LiMnPO₄ a partire da Mn citrato monoidrato come precursore:



I reagenti, nei rapporti molarli indicati nella reazione, venivano disciolti in 35 mL di H₂O a temperatura ambiente. La soluzione appariva torbida e si osservava lo sviluppo di gas.

Il tutto veniva trattato al microonde. Evaporando l'acqua, si aveva la formazione di un gel secco giallo scuro.

Il gel ottenuto veniva frantumato manualmente in un mortaio di ceramica.

Le polveri venivano sottoposte a pirolisi in un forno tubolare a 650°C per un'ora (20°C min⁻¹) sotto flusso di Ar/H₂ (150 mL min⁻¹).

La polvere ottenuta dal processo di pirolisi appariva di colore nero e la resa della reazione era di circa il 92%.

Dall'analisi ai raggi X (Figura 19) si ha la conferma che la sintesi del LiMnPO₄ partendo da Mn citrato monoidrato come precursore è avvenuta con successo. Il prodotto risulta essere privo di impurezze; la grandezza dei cristalliti è di 37 nm.

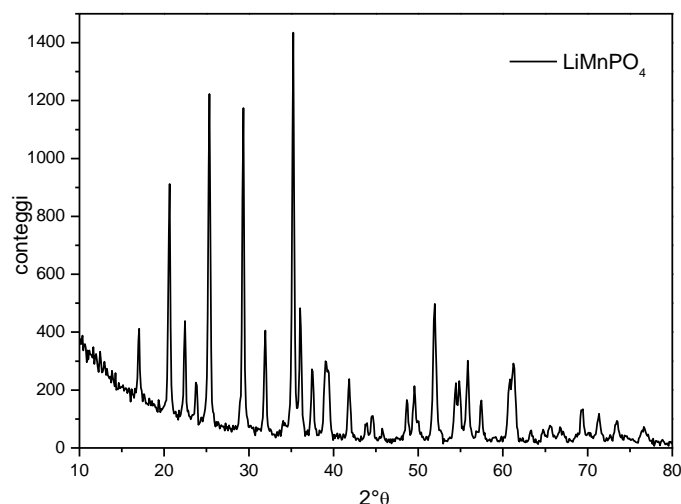


Figura 19. XRD relativi al LiMnPO_4 sintetizzato da Mn citrato monoidrato e pirolizzato a 650°C .

PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI DI LiMnPO_4 E CARATTERIZZAZIONE IN EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M)

Sono state preparate delle stese di LiMnPO_4 con formulazione ottimizzata per la preparazione degli elettrodi da caratterizzare come catodi in celle vs. Li. Di seguito viene riportata la procedura eseguita per la preparazione di tali stese aventi 85% p/p (o 70%) LiMnPO_4 , 10% (o 20%) carbone_{Super P} e 5% (o 10%) PVDF Kynar HSV 900, su foglio di Al sottoposto ad etching (spessore di $15\ \mu\text{m}$ e peso di $4,0\ \text{mg cm}^{-2}$).

Prima della preparazione delle stese, il LiMnPO_4 veniva sottoposto a macinazione al Mulino Planetario per rendere più fini le particelle del materiale sintetizzato; le condizioni di macinazione erano: 250 rpm (o 300 rpm), 10 minuti (o 90 minuti) in senso orario e 10 minuti (o 90 minuti) in senso antiorario.

La preparazione delle stese veniva effettuata mediante *Mulino Planetario (Planetary mill PULVERISETTE 6)* e mediante omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax Tube Dispenser*, in quanto quest'ultimo consente di preparare quantità inferiori di slurry rispetto a quelle preparate con il Mulino Planetario.

Per la preparazione della stesa mediante *Mulino Planetario* veniva seguita la seguente procedura: le tre polveri (peso totale 4,75 g) venivano miscelate a secco al *Mulino Planetario* in una giara di agata ($80\ \text{cm}^3$) contenente 25 sfere di agata di diametro di 10 mm e le condizioni di macinazione: 250 rpm, 20 minuti in senso orario e 20 minuti in senso antiorario. Quindi veniva preparata una slurry aggiungendo 9,6 mL di N-metilpirrolidone (NMP) alle tre polveri precedentemente miscelate ed il tutto era ulteriormente trattato al *Mulino Planetario* sempre a 250 rpm, 20 minuti in senso orario e 20 minuti in senso antiorario. Da tale slurry venivano preparate tre stese (ca. $9 \times 10\ \text{cm}$) su collettore di Al, precedentemente sottoposto ad etching (in KOH 5% p/p per 1 minuto e lavato con acqua millipore), utilizzando un *Mini Coating*.

Per la preparazione della stesa mediante omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax Tube Dispenser* veniva seguita la seguente procedura:

le tre polveri (peso totale 1,0 g) venivano omogeneizzate a secco nell'omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax Tube Dispenser* in una provetta di polipropilene (BMT-20) ($15\ \text{cm}^3$) contenente 9 sfere di vetro di diametro di 5 mm e le condizioni operative erano: 3000 giri, per 10 minuti. Quindi veniva preparata una slurry aggiungendo 2,1 mL di N-metilpirrolidone (NMP) alle tre polveri precedentemente omogeneizzate ed il tutto era ulteriormente trattato all'omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax Tube Dispenser* sempre a 3000 giri per 29 minuti.

Dalle slurry ottenute mediante entrambe le preparazioni venivano preparate delle stese (ca. 9 x 10 cm) su collettore di Al, precedentemente sottoposto ad etching (in KOH 5% p/p per 1 minuto e lavato con acqua millipore), utilizzando un *Mini Coating machine (Hohsen Corporation)*; condizioni operative: distanza del rullo: 10 mil (= 250 μm), velocità: 10 (= 0,3 cm s^{-1}).

Le stese venivano seccate prima a 60°C fino a completa evaporazione del solvente e successivamente a 120°C per 2 ore. Dalle stese venivano ritagliati, mediante una fustella, elettrodi circolari di diametro 9 mm che venivano pressati esercitando sull'elettrodo una forza di 3000 psi per 3 minuti con pressa *E-Z Press 12 tons (ICL-International Crystal Laboratories)* e seccati a 150°C sotto vuoto dinamico per una notte.

La conduttività di tali elettrodi, misurata con il metodo a 4 punte su analoghe stese su mylar era di 0,198 S cm^{-1} (dev. stand. 0,004).

Successivamente gli elettrodi venivano caratterizzati in EC:DMC (1:1) LiPF_6 1 M a 10°, 30° e 50°C, mediante cicli galvanostatici di carica/scarica a diverse C/10 (calcolata sul valore di capacità specifica teorica del LiMnPO_4 , 170 mAh g^{-1}) vs. Li in celle a tre elettrodi con potenziali di cut-off di 3,0 e 4,6 V o di 2,7 e 4,6 V vs. Li di riferimento.

In Tabella 6 sono riportati i codici delle celle testate, le condizioni di sintesi e di macinazione del LiMnPO_4 , il carico degli elettrodi, la temperatura di lavoro, i potenziali di cut-off e la capacità specifica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{attivo}}$) al terzo ciclo a C/10.

Tabella 6. Codici delle celle testate, condizioni di sintesi e di macinazione del LiMnPO_4 , carico degli elettrodi, temperatura di lavoro, potenziali di cut-off e capacità specifica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{attivo}}$) al terzo ciclo a C/10.

Cella	Materiale elettrodico	Carico $\text{mg}_{\text{attivo}}\text{cm}^{-2}$	T (°C)	Cut - off (V vs. Li)	Capacità $\text{mAh g}^{-1}_{\text{attivo}}$
ENEA_LiMnPO4_4	LiMnPO_4 da MnCO_3 , pirolisi 700°C (85% attivo, 10% Carbone SuperP)	6,16	30	3,0 – 4,6	43
ENEA_LiMnPO4_8	LiMnPO_4 da Mn citrato, pirolisi 650°C macinato 20 minuti (85% attivo, 10% Carbone SuperP)	5,36	30	2,7 – 4,6	34
ENEA_LiMnPO4_9		6,45	50		42
ENEA_LiMnPO4_12	LiMnPO_4 da MnCO_3 , pirolisi 650°C macinata 3 ore (85% attivo, 10% Carbone SuperP)	4,88	30		42
ENEA_LiMnPO4_13		4,55	50		59
ENEA_LiMnPO4_16	LiMnPO_4 da MnCO_3 macinata a umido 3 ore (70% attivo, 20% Carbone SuperP)	2,7	30	2,5 – 4,6	62
ENEA_LiMnPO4_15		2,5	50		69

In Figura 20 è riportato l'istogramma che mette a confronto i valori di capacità specifica espressa in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{attivo}}$ di elettrodi di LiMnPO_4 al 3° ciclo testati a 30° e a 50°C a C/10.

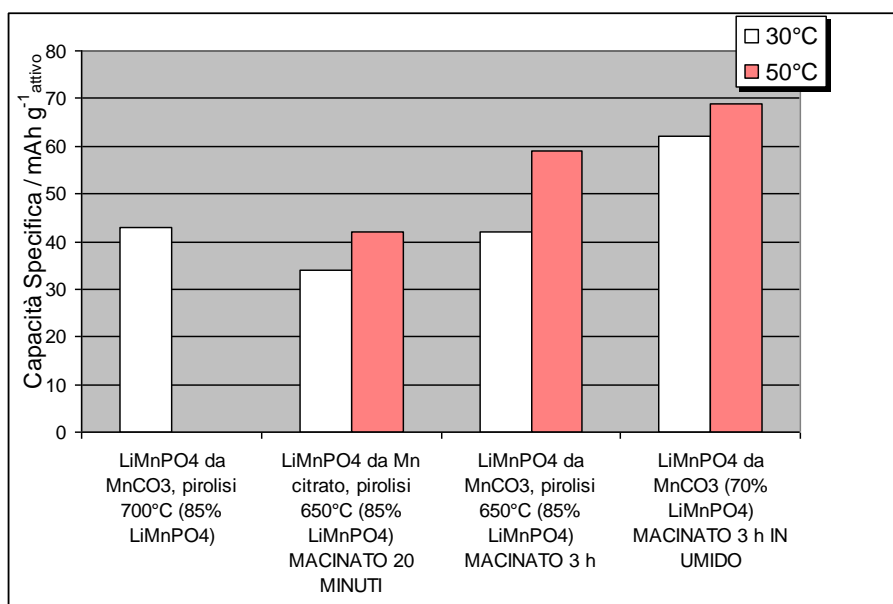


Figura 20. Istogramma dei valori di capacità specifica ($\text{mAh g}^{-1}_{\text{attivo}}$) di elettrodi di LiMnPO_4 al 3° ciclo testati a 30° e a 50°C a C/10.

Il valore di capacità specifica più alto è stato ottenuto con l'elettrodo di LiMnPO_4 macinato a 300 rpm per 3 ore. Tale condizione di macinazione consente di ottenere valori di capacità specifica maggiori rispetto a quelli relativi alla polvere non macinata o macinata per 20 minuti a 250 rpm.

Cella ENEA_LiMnPO₄_4 a 30°C

L'elettrodo di LiMnPO_4 (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO_3 e pirolizzato a 700°C è stato testato nella cella ENEA_LiMnPO₄_4 a 30°C.

In Figura 21 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella testata a C/10 con potenziali di cut-off di 3,0 e 4,6 V vs. Li e in Figura 22 sono riportate la capacità (espressa in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

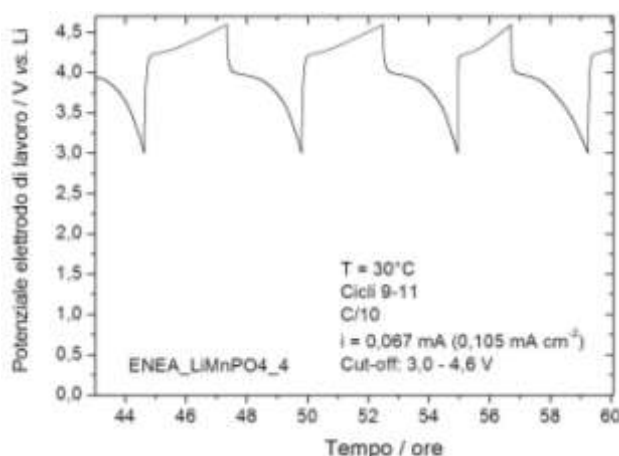


Figura 21. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO₄_4 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 3,0 e 4,6 V vs. Li.

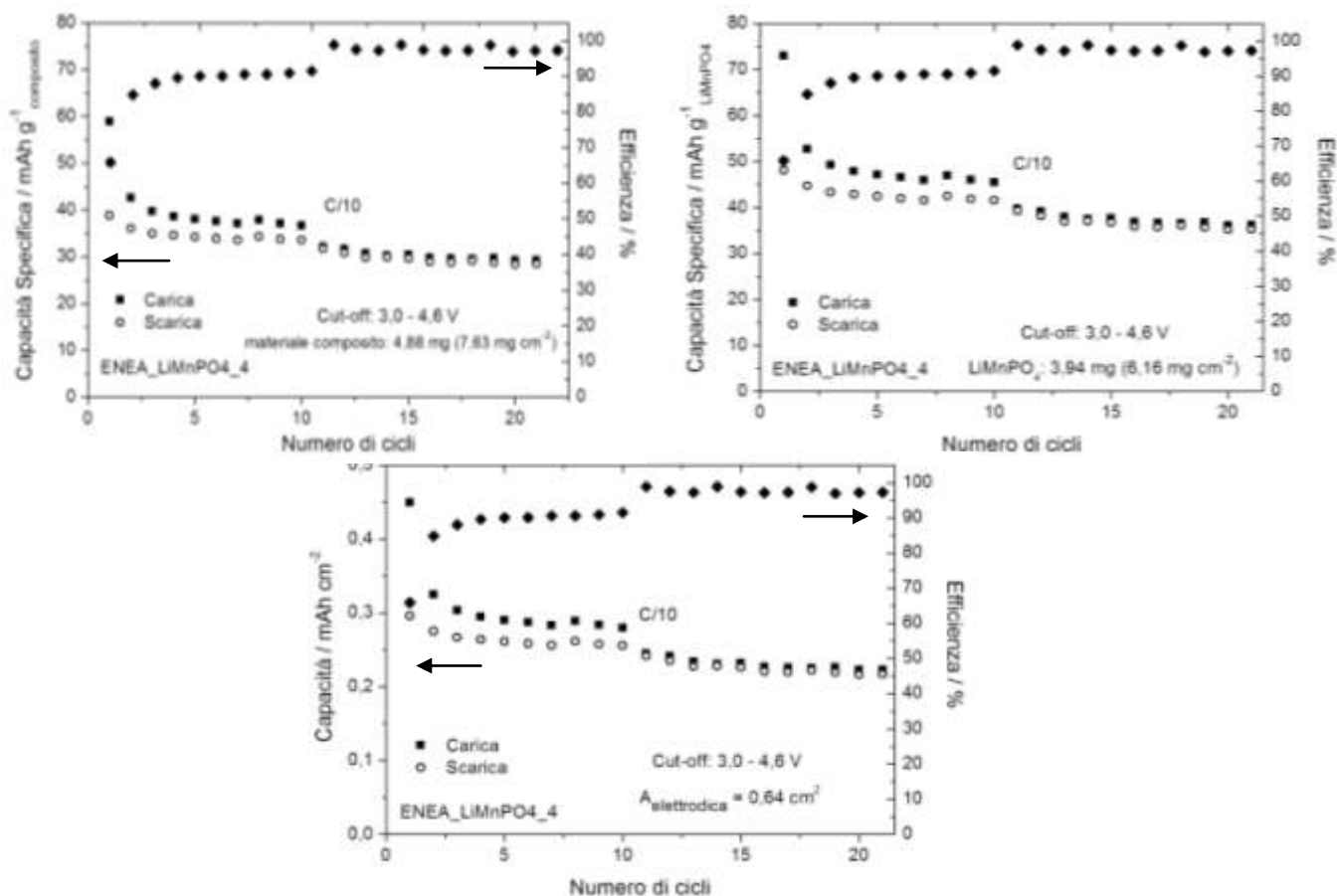


Figura 22. Capacità (in mAh g^{-1} _{composito}, mAh g^{-1} _{LiMnPO₄} e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO₄ (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da Mn carbonato (MnCO₃) e pirolizzato a 700°C. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_4 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 3,0 e 4,6 V vs. Li.

Gli elettrodi di LiMnPO₄ (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da Mn citrato, pirolizzato a 650°C e macinato per 20 minuti a 250 rpm, sono stati testati a 30° e 50°C, rispettivamente nelle celle ENEA_LiMnPO4_8 ed ENEA_LiMnPO4_9.

Cella ENEA_LiMnPO4_8 testata a 30°C

In Figura 23 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiMnPO4_8 testata a 30°C a C/10 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li, e in Figura 24 sono riportate la capacità (espressa in mAh g^{-1} _{composito}, in mAh g^{-1} _{LiMnPO₄} e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

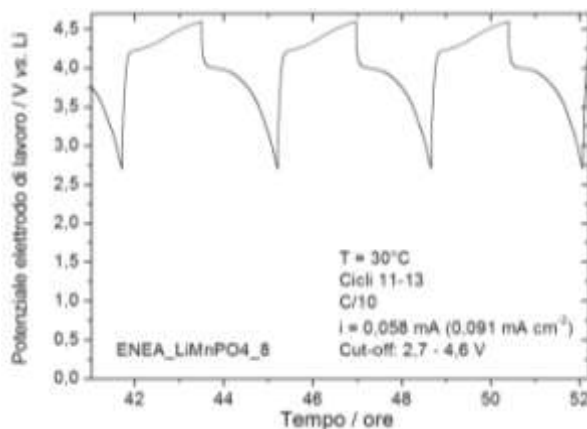


Figura 23. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_8 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

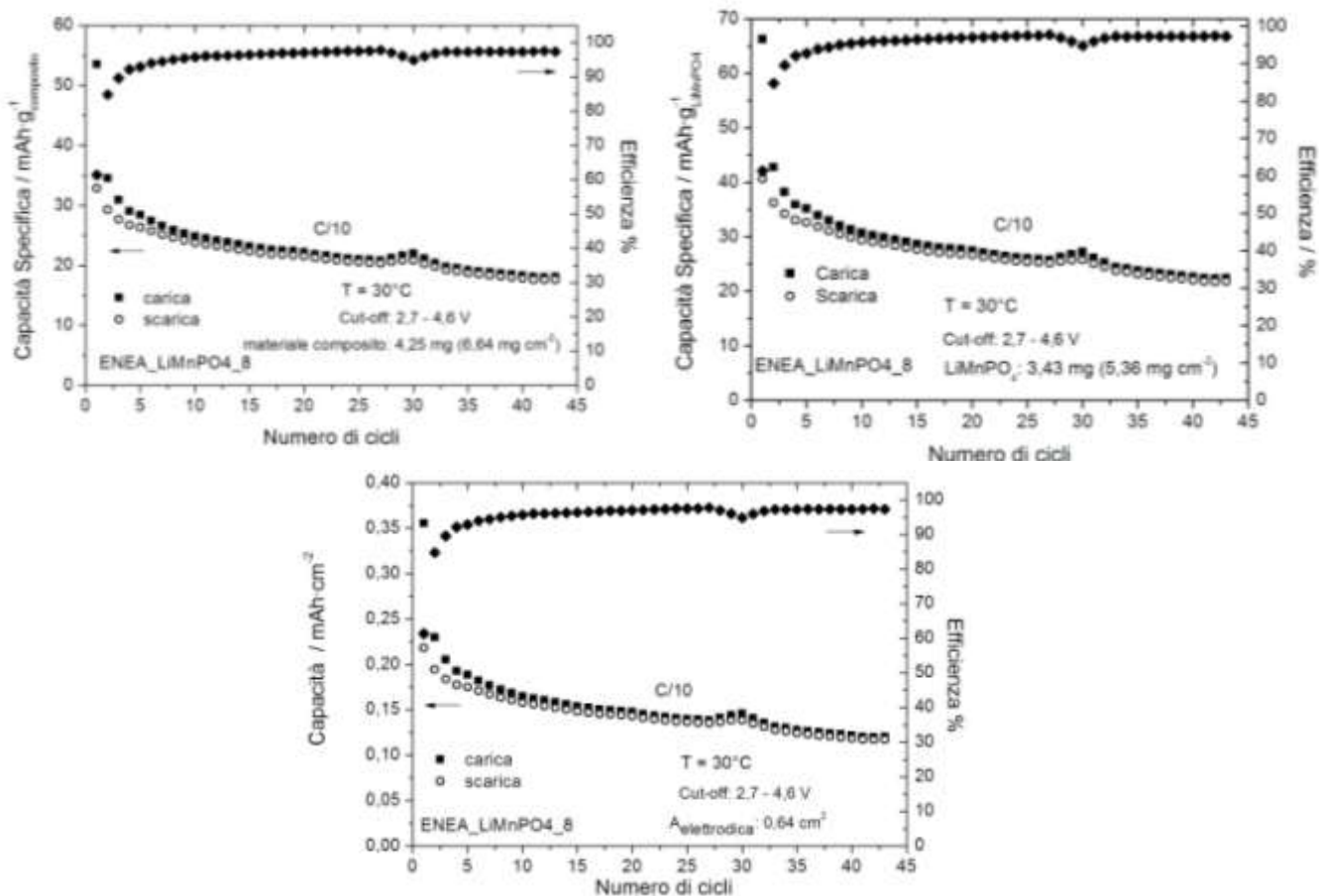


Figura 24. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO_4 (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da Mn citrato, pirolizzato a 650°C e macinato per 20 minuti a 250 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_8 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

Cella ENEA_LiMnPO4_9 primi cicli a 30°C e successivi cicli a 50°C

In Figura 25 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiMnPO4_9 testata a 30°C (cicli 1-3) e a 50°C (cicli 4-23) a C/10 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li e in Figura 26 sono riportate la capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

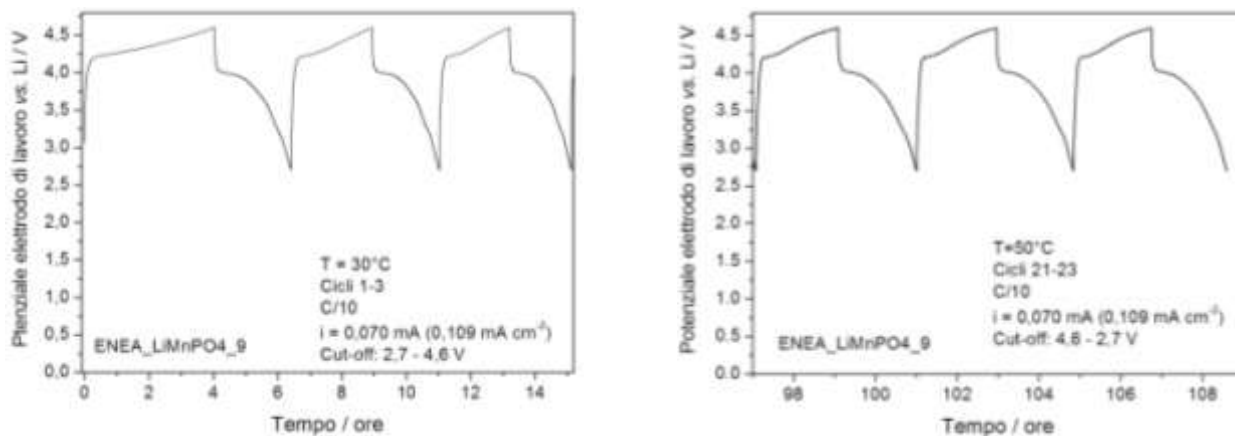


Figura 25. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_9 testata a 30°C (cicli 1-3) e a 50°C (cicli 4-23) a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

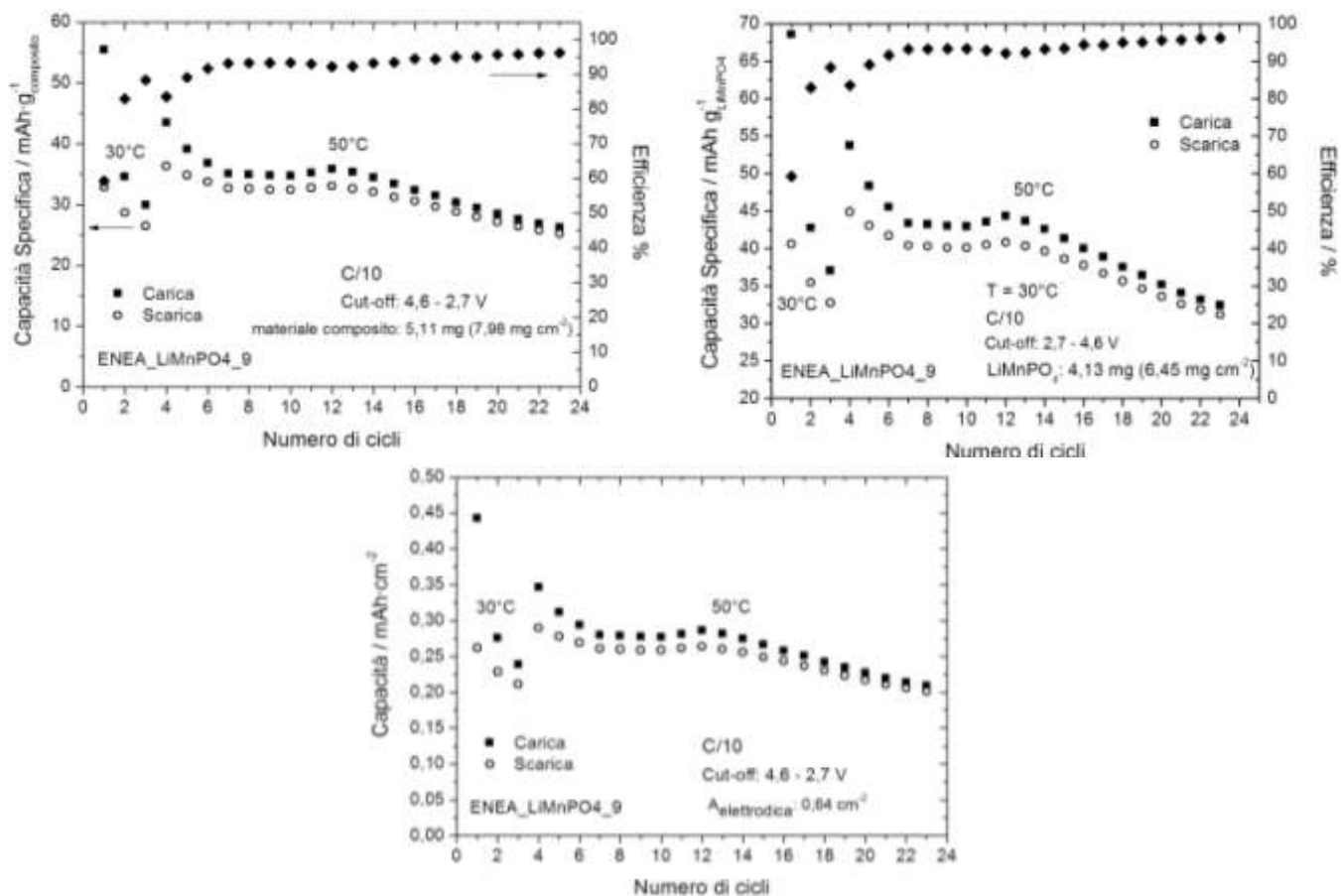


Figura 26. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO_4 (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da Mn citrato, pirolizzato a 650°C e macinato per 20 minuti a 250 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_9 a 30°C (cicli 1-3) e a 50°C (cicli 4-23) a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

Gli elettrodi di LiMnPO_4 (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO_3 , pirolizzato a 650°C e macinato per 3 ore a 300 rpm, sono stati testati a 30° e 50°C , rispettivamente nelle celle ENEA_LiMnPO4_12 ed ENEA_LiMnPO4_13.

Cella ENEA_LiMnPO4_12 a 30°C

In Figura 27 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiMnPO4_12 testata a 30°C a C/10 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li e in Figura 28 sono riportate la capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

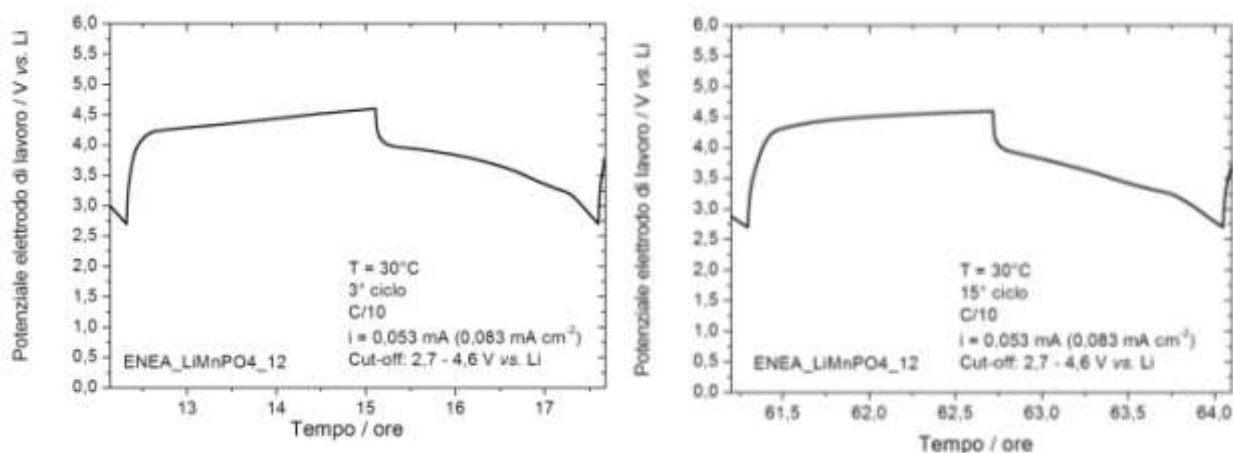


Figura 27. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_12 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

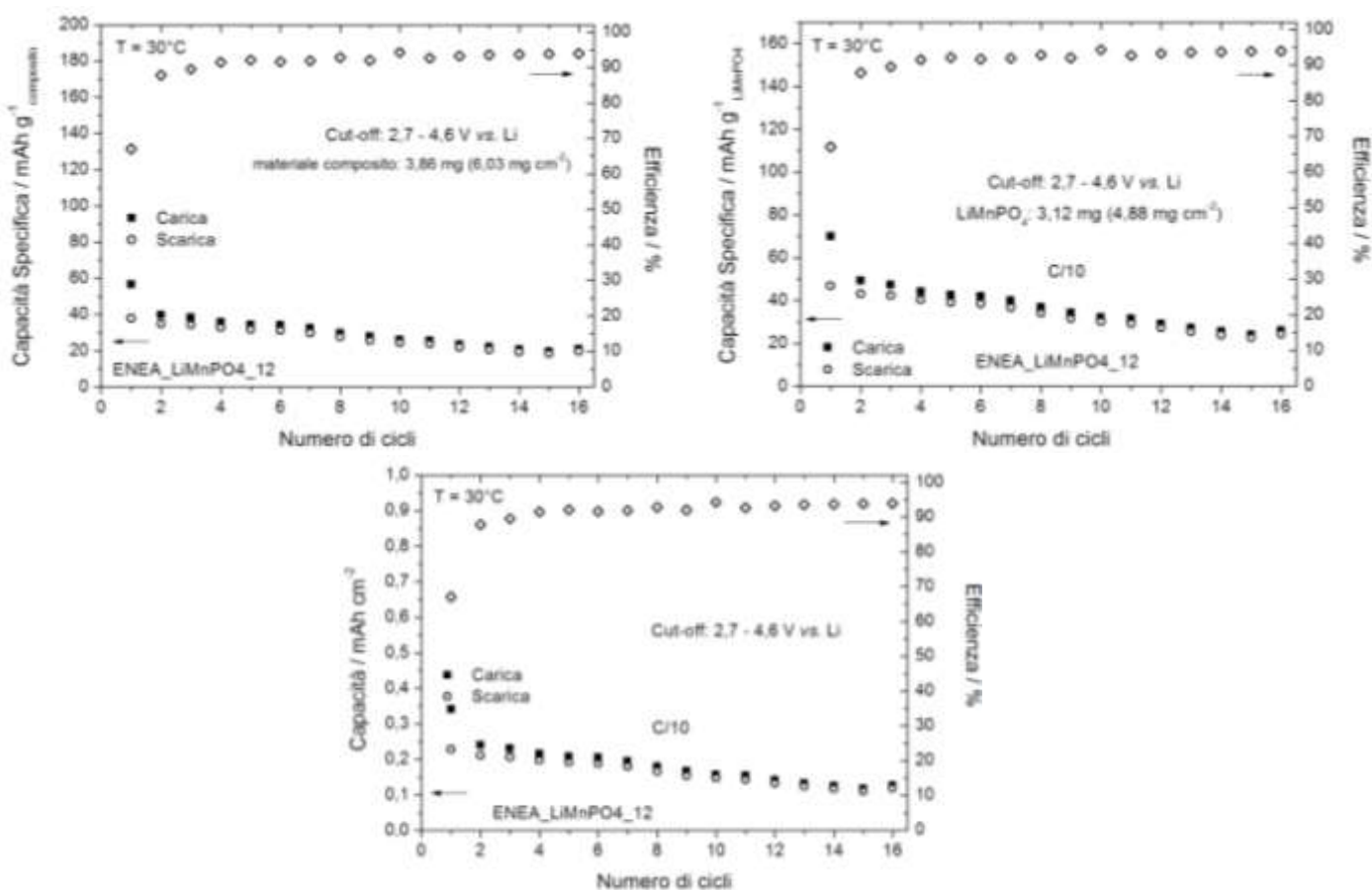


Figura 28. Capacità (in mAh g⁻¹_{composito}, mAh g⁻¹_{LiMnPO4} e in mAh cm⁻²) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO₄ (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO₃, pirolizzato a 650°C e macinato per 3 ore a 300 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_12 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

Cella ENEA_LiMnPO4_13 a 50°C

In Figura 29 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiMnPO4_13 testata a 50°C a C/10 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li e in Figura 30 sono riportate la capacità (in mAh g⁻¹_{composito}, in mAh g⁻¹_{LiMnPO4} e in mAh cm⁻²) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

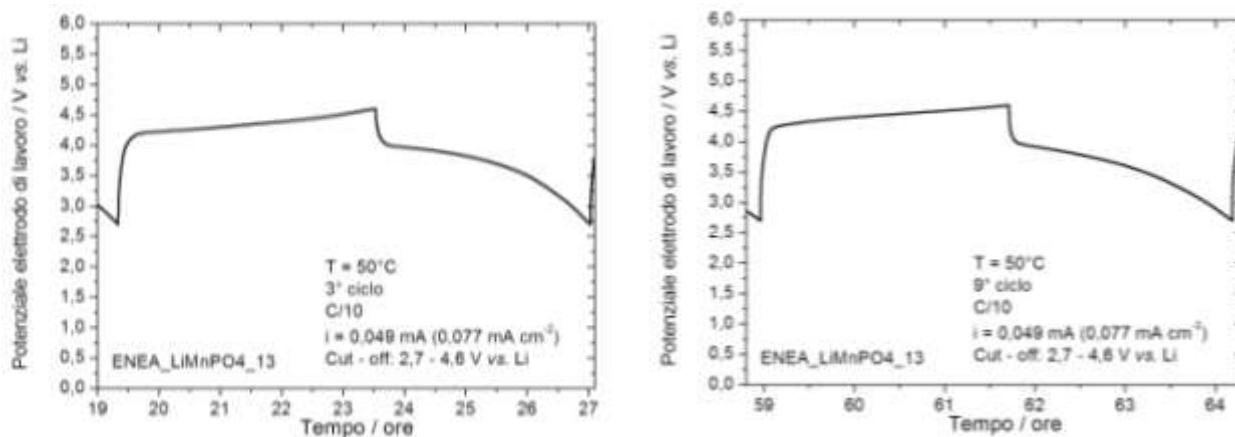


Figura 29. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_13 testata a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

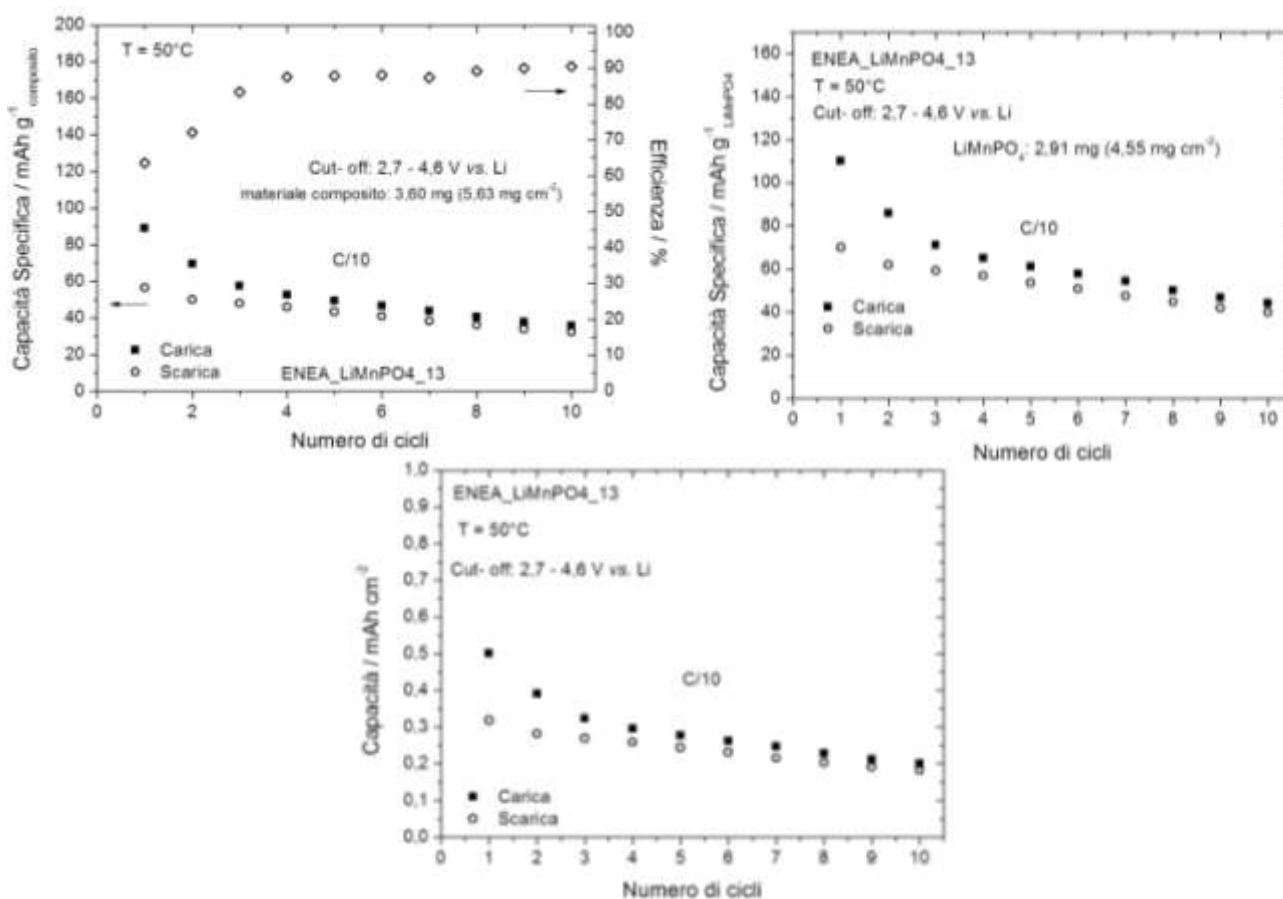


Figura 30. Capacità (in mAh g⁻¹_{composito}, mAh g⁻¹_{LiMnPO₄} e in mAh cm⁻²) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO₄ (85% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO₃, pirolizzato a 650°C e macinato per 3 ore a 300 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_13 a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

Gli elettrodi di LiMnPO₄ (70% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO₃ e macinato in umido per 3 ore a 500 rpm, sono stati testati a 30° e 50°C, rispettivamente nelle celle ENEA_LiMnPO4_16 ed ENEA_LiMnPO4_15.

Cella ENEA_LiMnPO4_16 a 30°C

In Figura 31 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiMnPO4_16 testata a 30°C a C/10 con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li e in Figura 32 sono riportate la capacità (in mAh g⁻¹ composito, in mAh g⁻¹ LiMnPO4 e in mAh cm⁻²) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

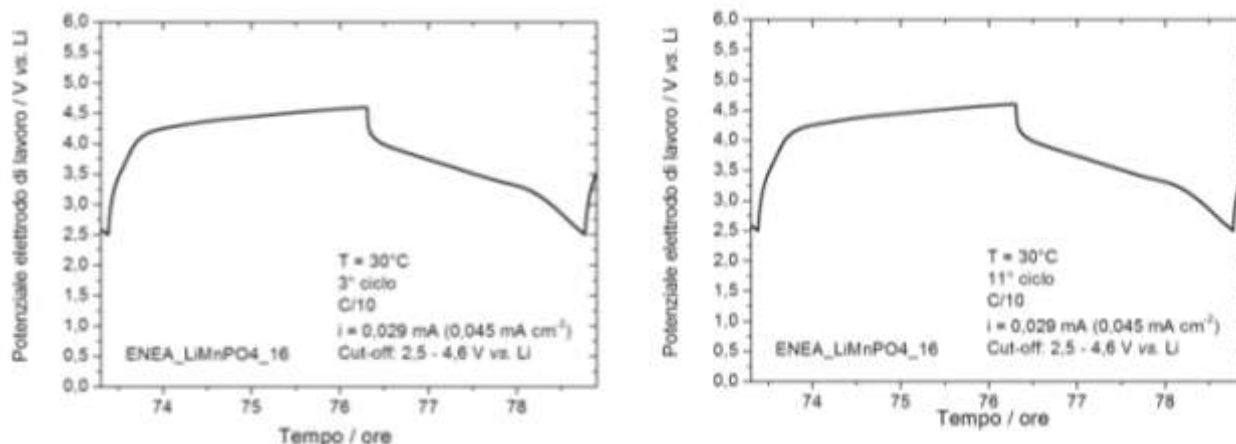


Figura 31. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_16 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li.

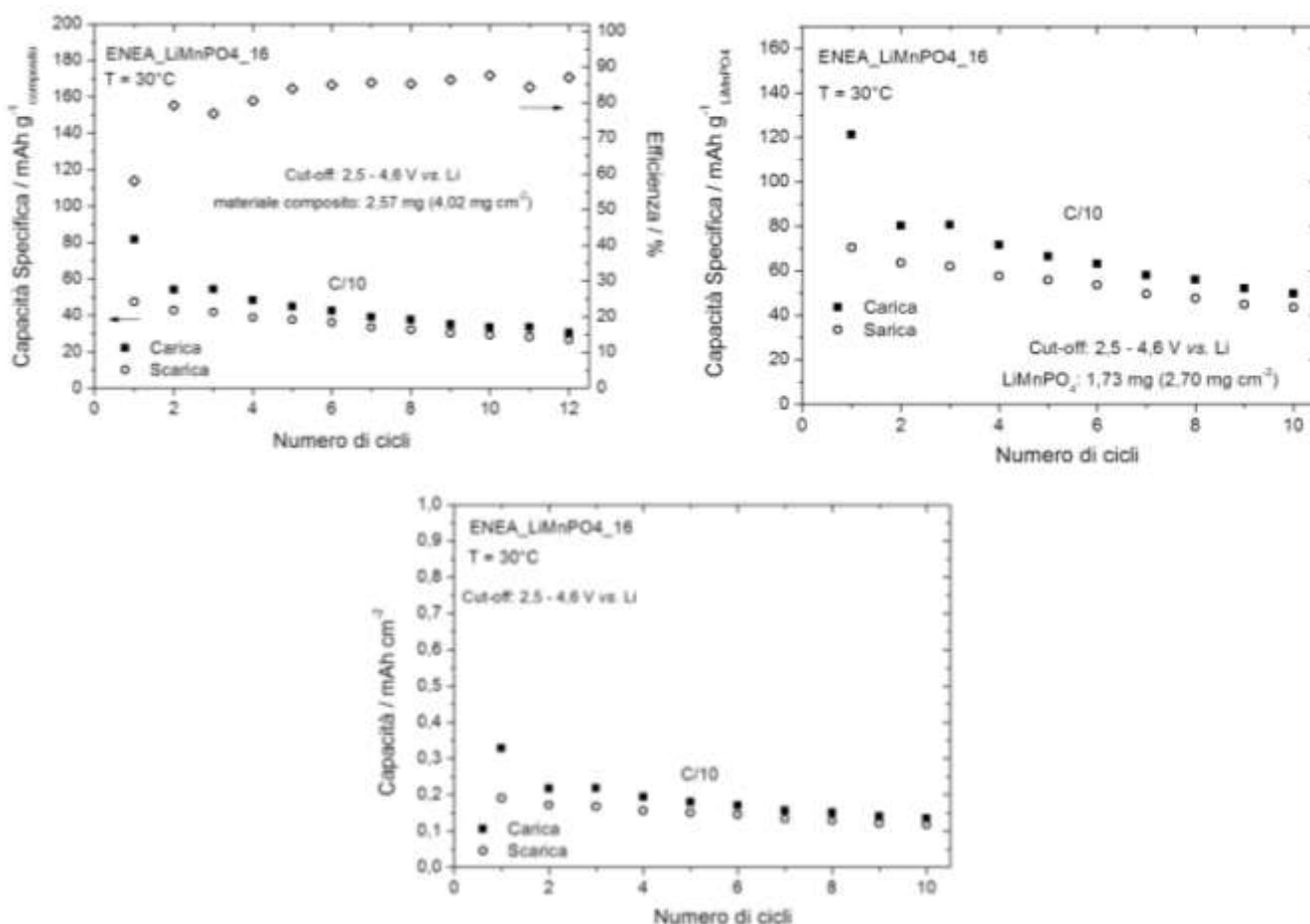


Figura 32. Capacità (in mAh g⁻¹ composito, mAh g⁻¹ LiMnPO4 e in mAh cm⁻²) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO₄ (70% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO₃, macinato per 3 ore a 500 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_16 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li.

Cella ENEA_LiMnPO4_15 a 50°C

In Figura 33 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiMnPO4_15 testata a 50°C a C/10 con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li e in Figura 33 sono riportata la capacità (in mAh g⁻¹composito, in mAh g⁻¹LiMnPO4 e in mAh cm⁻²) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

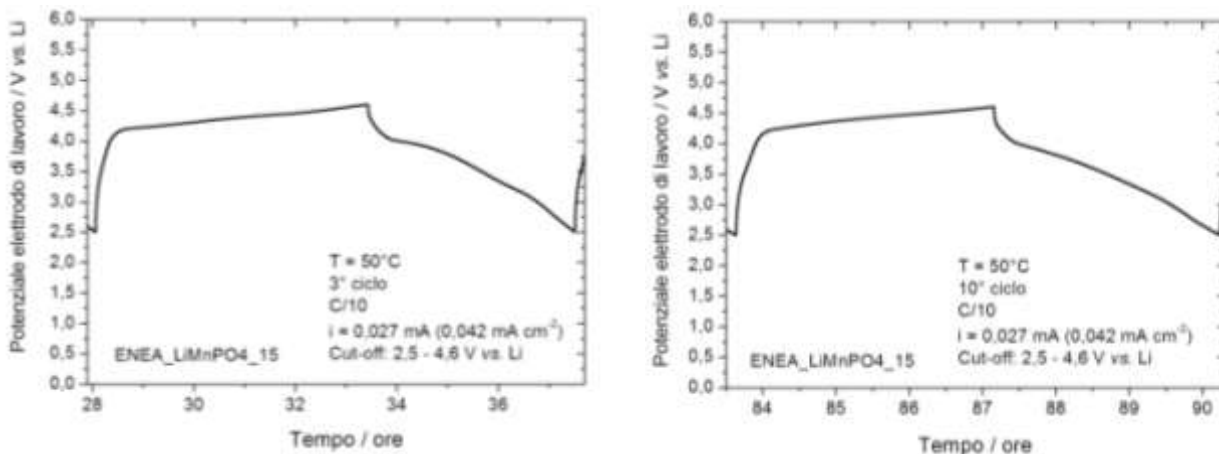


Figura 33. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiMnPO4_15 testata a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li.

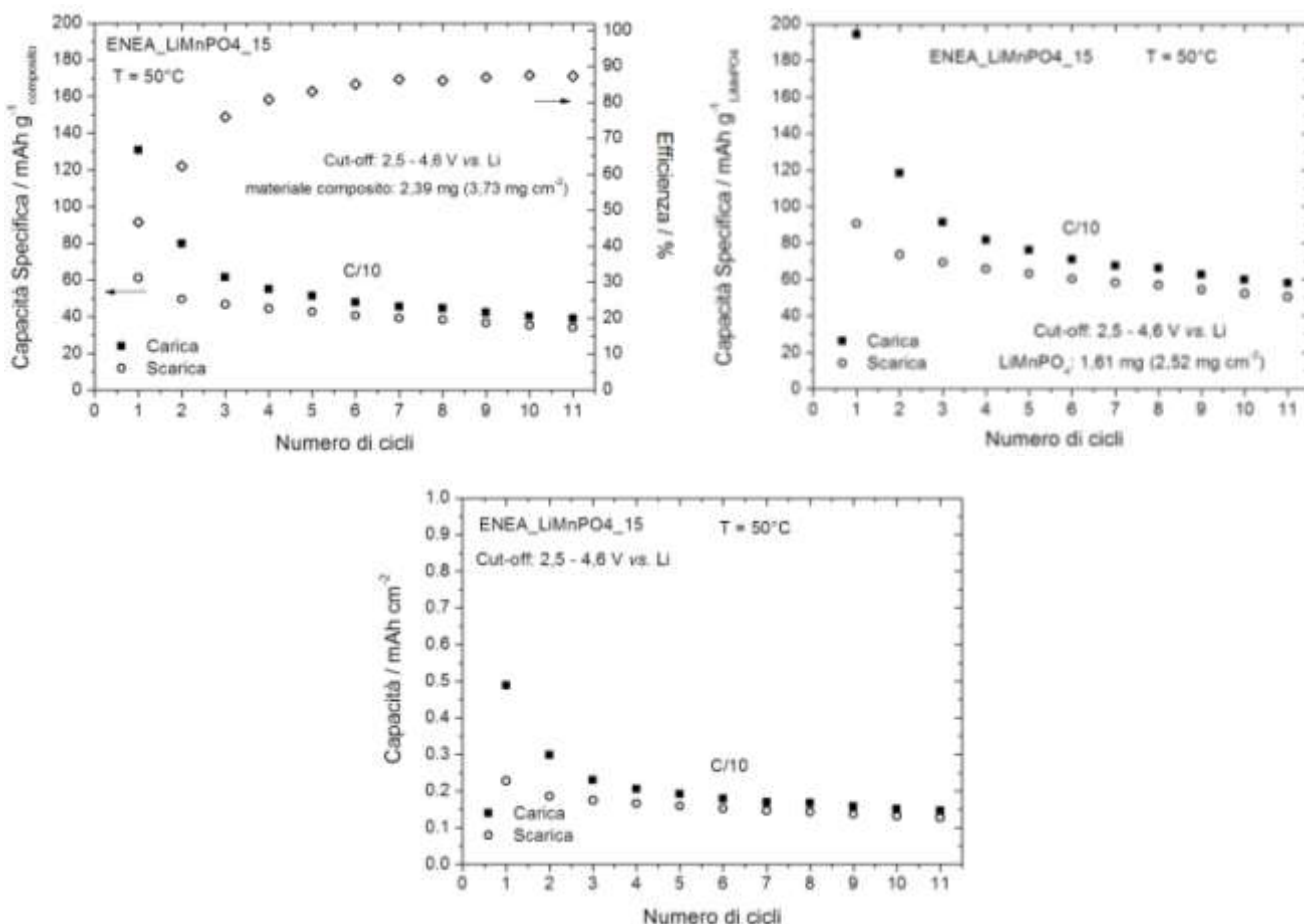


Figura 34. Capacità (in mAh g⁻¹composito, mAh g⁻¹LiMnPO₄ e in mAh cm⁻²) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli dell'elettrodo di LiMnPO₄ (70% p/p) ottenuto per gelificazione a partire da MnCO₃, macinato per 3 ore a 500 rpm. Elettrodo testato nella cella ENEA_LiMnPO4_15 a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,5 e 4,6 V vs. Li.

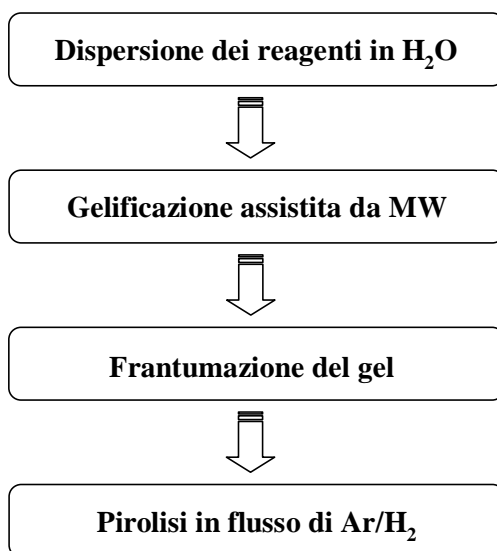
La natura dei precursori del LiMnPO_4 non ha influito significativamente sulle sue prestazioni elettrochimiche, principalmente dipendenti dalla dimensione del particolato e dalla temperatura, in accordo con quanto riportato in letteratura.

Dalle nostre sintesi sono state ottenute polveri dalle dimensioni di alcuni μm , che non permettono di raggiungere alti valori di capacità specifica. Con la macinazione delle polveri di LiMnPO_4 al Mulino Planetario a 300 rpm per 3 ore, sono stati ottenuti i valori più alti di capacità specifica, $60 \text{ mAh g}^{-1} \text{LiMnPO}_4$ a 30°C e $70 \text{ mAh g}^{-1} \text{LiMnPO}_4$ a 50°C , valori ancora troppo bassi per essere di interesse pratico.

SINTESI DEL $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$

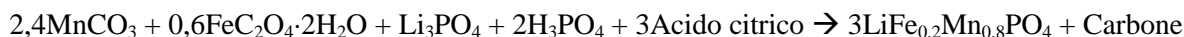
Per superare i problemi legati alle limitate prestazioni elettrochimiche del LiMnPO_4 , è stata sintetizzata un'olivina mista, $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$, contenente il 20% di ferro e l'80% di manganese. La sintesi del $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ è stata eseguita seguendo lo stesso schema di sintesi illustrato per il LiMnPO_4 e facendo riferimento alla letteratura (*J. Pow. Sour.* 153 (2006) 274–280, *J. Pow. Sour.* 194 (2009) 1094–1098 e *J. Pow. Sour.* 196 (2011) 3659–3663).

Schema 2. Schema di sintesi del $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$.



Sintesi $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ per gelificazione da Mn carbonato e (MnCO_3) e Fe ossalato diidrato ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Di seguito è riportata la reazione di sintesi del $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ ottenuto per gelificazione da MnCO_3 e $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



I reagenti, nei rapporti molari indicati nella reazione, venivano disciolti in 50 mL di H_2O a temperatura ambiente. La soluzione appariva torbida e si osservava lo sviluppo di gas.

Il tutto veniva trattato al microonde. Evaporando l'acqua, si aveva la formazione di un gel secco giallo/marrone.

Il gel ottenuto veniva frantumato manualmente in un mortaio di ceramica.

Le polveri venivano sottoposte a pirolisi in un forno tubolare a 700°C per un'ora (20°C min⁻¹) sotto flusso di Ar/H₂ (150 mL min⁻¹).

Dal processo di pirolisi si otteneva una polvere di colore nero e la resa della reazione era di circa il 78%.

Dall'analisi mediante raggi X (Figura 35) si ha la conferma che la sintesi del LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ è avvenuta con successo, inoltre, il prodotto non risulta avere impurezze.

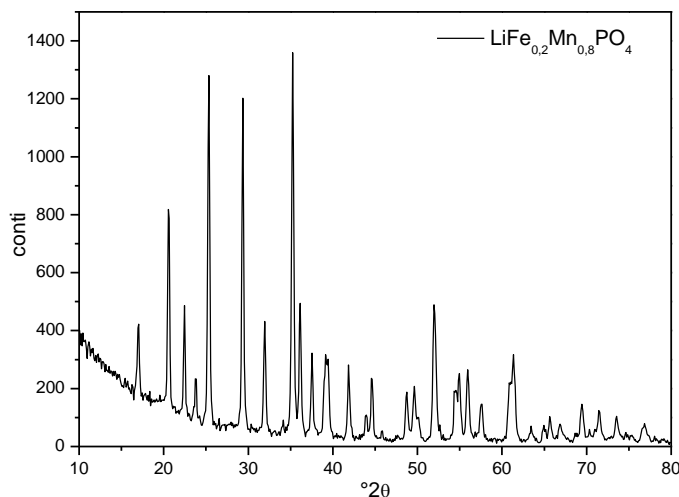


Figura 35. XRD relativi al LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ sintetizzato a partire da MnCO₃ e FeC₂O₄·2H₂O.

La curva termogravimetrica relativa al LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ (Figura 36) mostra un calo di peso del 3%. Tale calo è dovuto interamente alla perdita di carbone presente nel campione. L'analisi è stata eseguita scaldando il campione da 25 a 700°C (10°C min⁻¹) in aria.

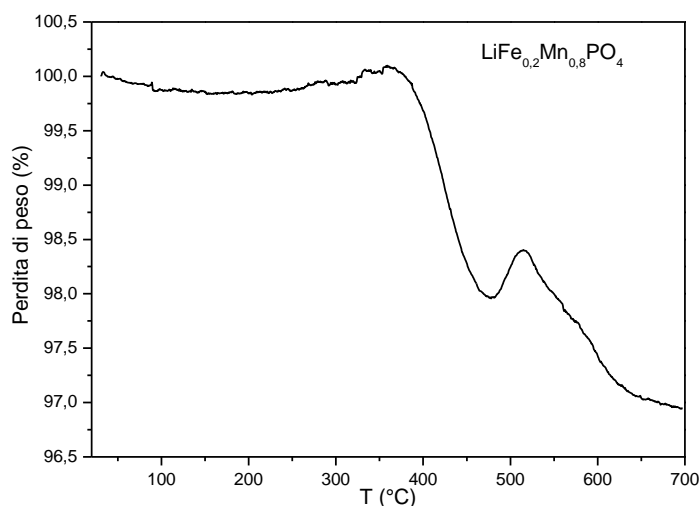


Figura 36. TGA del LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ sintetizzato a partire da MnCO₃ e FeC₂O₄·2H₂O.

PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI DI $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ E CARATTERIZZAZIONE IN EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M)

Sono state preparate delle stese di $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ con formulazione ottimizzata per la preparazione degli elettrodi da caratterizzare come catodi in celle vs. Li. Di seguito viene riportata la procedura eseguita per la preparazione di tali stese aventi 85% p/p $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$, 10% carbone_{Super P} e 5% PVDF Kynar HSV 900, su foglio di Al sottoposto ad etching (spessore di 15 μm e peso di 4,0 mg cm^{-2}).

Prima della preparazione delle stese, il $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ veniva sottoposto a macinazione al Mulino Planetario per rendere più fini le particelle del materiale sintetizzato; le condizioni di macinazione erano: 300 rpm (o 250 rpm o 500 rpm), 90 minuti (o 10 minuti o 180 minuti) in senso orario e 90 minuti (o 10 minuti o 180 minuti) in senso antiorario.

La preparazione delle stese veniva effettuata mediante *Mulino Planetario (Planetary mill PULVERISETTE 6)* e mediante omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax Tube Dispenser*, in quanto quest'ultimo consente di preparare quantità inferiori di slurry rispetto a quelle preparate con il Mulino Planetario.

Per la preparazione della stesa mediante *Mulino Planetario* veniva seguita la seguente procedura: le tre polveri (peso totale 4,75 g) venivano miscelate a secco al *Mulino Planetario* in una giara di agata (80 cm^3) contenente 25 sfere di agata di diametro di 10 mm e le condizioni di macinazione: 250 rpm, 20 minuti in senso orario e 20 minuti in senso antiorario. Quindi veniva preparata una slurry aggiungendo 9,6 mL di N-metilpirrolidone (NMP) alle tre polveri precedentemente miscelate ed il tutto era ulteriormente trattato al *Mulino Planetario* sempre a 250 rpm, 20 minuti in senso orario e 20 minuti in senso antiorario. Da tale slurry venivano preparate tre stese (ca. 9 x 10 cm) su collettore di Al, precedentemente sottoposto ad etching (in KOH 5% p/p per 1 minuto e lavato con acqua millipore), utilizzando un *Mini Coating*.

Per la preparazione della stesa mediante omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax Tube Dispenser* veniva seguita la seguente procedura:

le tre polveri (peso totale 1,0 g) venivano omogeneizzate a secco nell'omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax Tube Dispenser* in una provetta di polipropilene (BMT-20) (15 cm^3) contenente 9 sfere di vetro di diametro di 5 mm e le condizioni operative erano: 3000 giri, per 10 minuti. Quindi veniva preparata una slurry aggiungendo 2,1 mL di N-metilpirrolidone (NMP) alle tre polveri precedentemente omogeneizzate ed il tutto era ulteriormente trattato all'omogeneizzatore *IKA Ultra-Turrax Tube Dispenser* sempre a 3000 giri per 29 minuti.

Dalle slurry ottenute mediante entrambe le preparazioni venivano preparate delle stese (ca. 9 x 10 cm) su collettore di Al, precedentemente sottoposto ad etching (in KOH 5% p/p per 1 minuto e lavato con acqua millipore), utilizzando un *Mini Coating machine (Hohsen Corporation)*; condizioni operative: distanza del rullo: 10 mil (= 250 μm), velocità: 10 (= 0,3 cm s^{-1}).

Le stese venivano seccate prima a 60°C fino a completa evaporazione del solvente e successivamente a 120°C per 2 ore. Dalle stese venivano ritagliati, mediante una fustella, elettrodi circolari di diametro 9 mm che venivano pressati esercitando sull'elettrodo una forza di 3000 psi per 3 minuti con pressa *E-Z Press 12 tons (ICL-International Crystal Laboratories)* e seccati a 150°C sotto vuoto dinamico per una notte.

La conduttività di tali elettrodi, misurata con il metodo a 4 punte su analoghe stese su mylar era di 0,178 S cm^{-1} (dev. stand. 0,004).

Successivamente gli elettrodi venivano caratterizzati in EC:DMC (1:1) LiPF_6 1 M a 10°, 30° e 50°C, mediante cicli galvanostatici di carica/scarica a diverse C/10 o a C/5 (calcolate sul valore di

capacità specifica teorica del LiMnPO_4 , 170 mAh g^{-1}) vs. Li in celle a tre elettrodi con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V o di 2,7 e 4,4 V vs. Li di riferimento.

In Tabella 7 sono riportati i codici delle celle testate, le condizioni di sintesi e di macinazione del $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$, il carico degli elettrodi, la temperatura di lavoro, i potenziali di cut-off e la capacità specifica (mAh g^{-1} attivo) al terzo ciclo a C/10.

Tabella 7. Codici delle celle testate, condizioni di sintesi e di macinazione del $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$, carico degli elettrodi, temperatura di lavoro, potenziali di cut-off e capacità specifica (mAh g^{-1} attivo) al terzo ciclo a C/10.

Cella	Materiale elettrodico	Carico $\text{mg}_{\text{attivo}} \text{cm}^{-2}$	T (°C)	Cut - off (V vs. Li)	Capacità mAh g^{-1} attivo
ENEALiFeMnPO4_1	$\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ da MnCO_3 FeC_2O_4 , pirolisi 700°C Macinato 20 min a 250 rpm (85% attivo, 10% Carbone SuperP)	4,48	30	2,7 – 4,6	61
ENEALiFeMnPO4_2		4,52	50		95
ENEALiFeMnPO4_3	$\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ da MnCO_3 FeC_2O_4 , pirolisi 700°C Macinato 3 ore a 300 rpm (85% attivo, 10% Carbone SuperP)	3,91	30		2,7 – 4,4
ENEALiFeMnPO4_5		5,50	50	112	
ENEALiFeMnPO4_12		3,19	50	113	
ENEALiFeMnPO4_6		4,52	30	82 CC-CV	
ENEALiFeMnPO4_7		4,63	50	110 CC-CV	
ENEALiFeMnPO4_9	$\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ da MnCO_3 FeC_2O_4 , pirolisi 700°C Macinato 3 ore a 300 rpm + 3 ore 500 rpm (6 ore totali) (85% attivo, 10% Carbone SuperP)	7,45	30	2,7 – 4,6	32
ENEALiFeMnPO4_8		7,75	50		57
ENEALiFeMnPO4_10	$\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ da MnCO_3 FeC_2O_4 , (gel macinato a 300 rpm) pirolisi 700°C Macinato 3 ore a 300 rpm (85% attivo, 10% Carbone SuperP)	5,95	30		67
ENEALiFeMnPO4_11		5,36	50	99	

In Figura 37 è riportato l'istogramma che mette a confronto i valori di capacità specifica espressa in mAh g^{-1} attivo di elettrodi di $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ al 3° ciclo testati a 30°C e a 50°C a C/10.

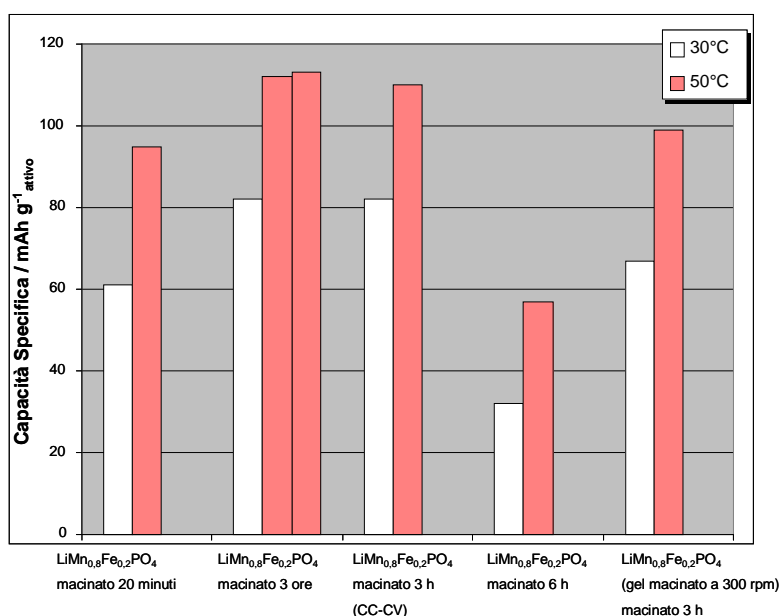


Figura 37. . Istogramma dei valori di capacità specifica (mAh g^{-1} attivo) di elettrodi di $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$ al 3° ciclo testati a 30°C e a 50°C a C/10.

In Figura 38 sono riportati i profili di carica/scarica galvanostatici relativi al terzo ciclo a C/10 delle celle ENEA_LiFeMnPO4_3 ed ENEA_LiFeMnPO4_12 testate rispettivamente a 30° e a 50°C. Sia durante il processo di carica che quello di scarica si osservano in modo ben definito i contributi relativi ai due metalli. In particolare, il contributo del Fe compare a ca. 3,5 V vs. Li sia in carica che in scarica, mentre il plateau dovuto al Mn si osserva intorno a 4,0 V vs. Li, in entrambi i profili di carica/scarica.

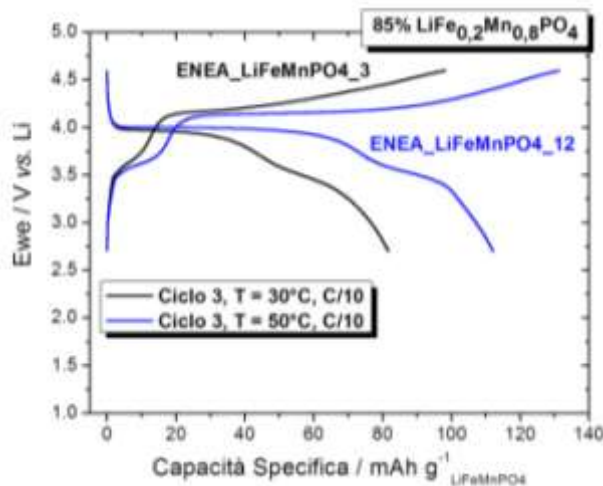


Figura 38. Profili di carica/scarica galvanostatici (V vs. mAh g⁻¹LiFeMnPO₄) relativi alle celle ENEA_LiFeMnPO₄_3 ed ENEA_LiFeMnPO₄_12 testate a C/10, rispettivamente a 30° e 50°C in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

Cella ENEA_LiFeMnPO₄_1 a 30°C

In Figura 39 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiFeMnPO₄_1 testata a 30°C a C/10 e C/5 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li e in Figura 39 sono riportate la capacità (in mAh g⁻¹composito, in mAh g⁻¹LiFeMnPO₄ e in mAh cm⁻²) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

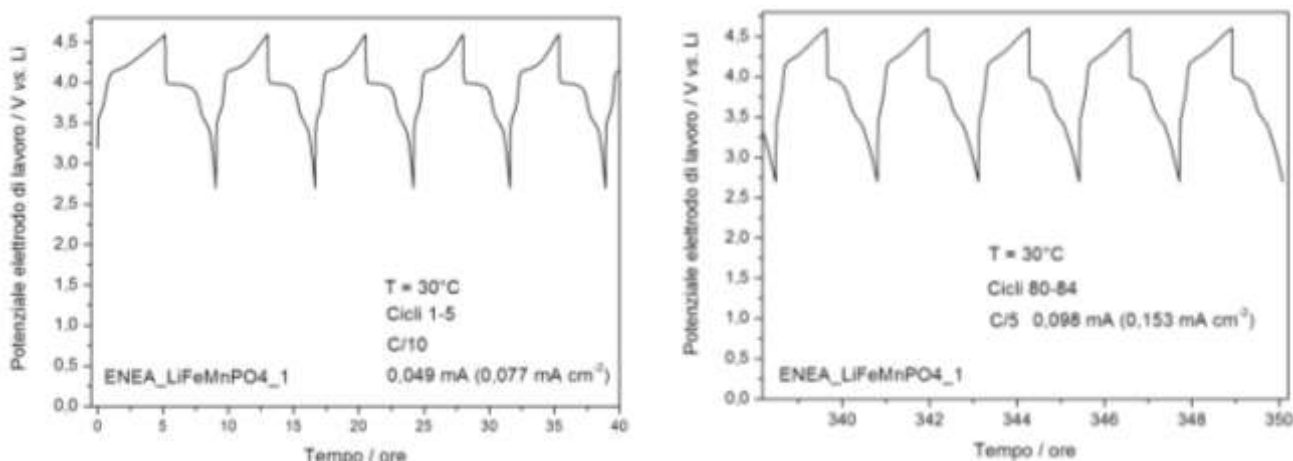


Figura 39. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO₄_1 testata a 30°C a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

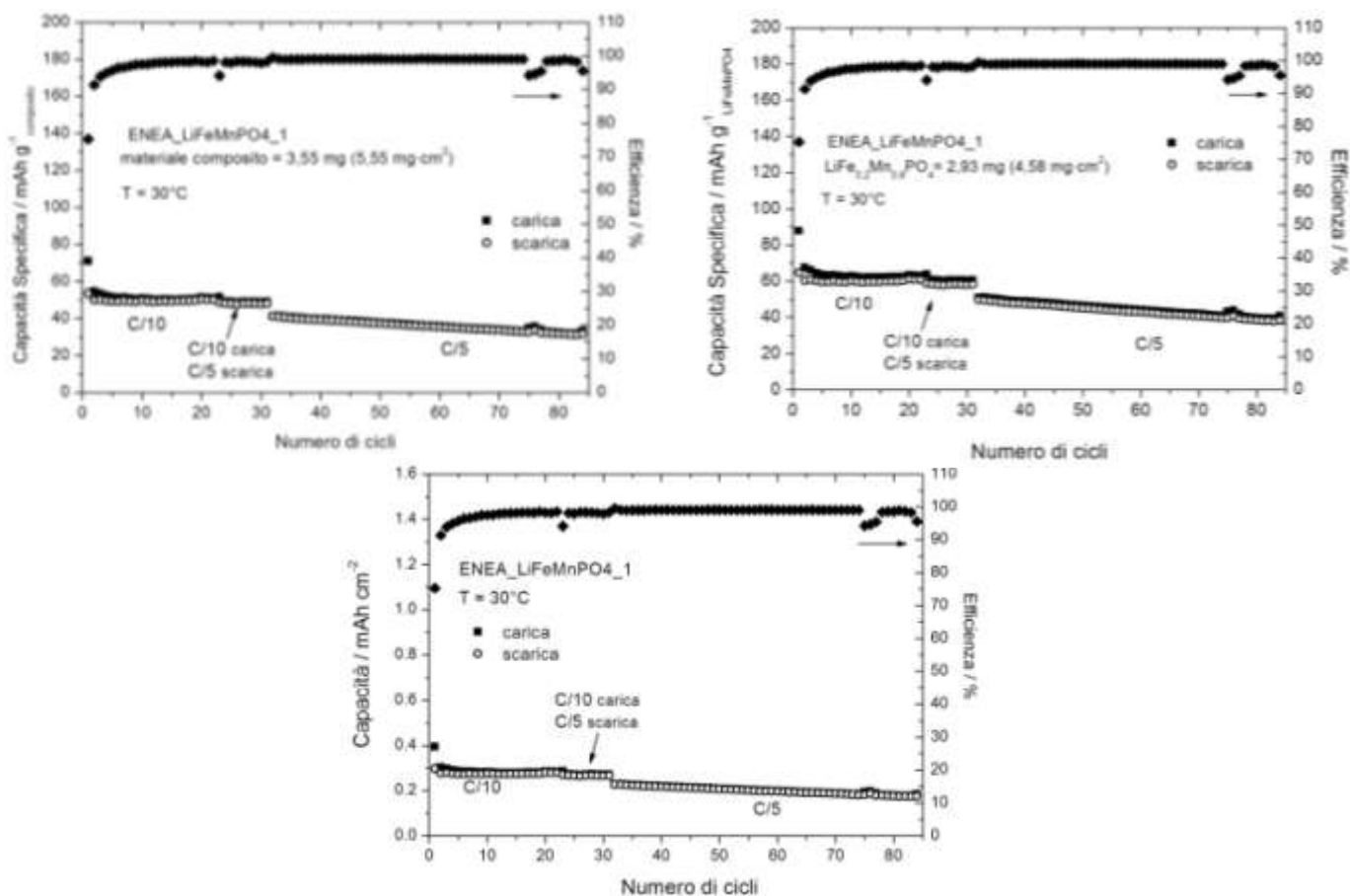


Figura 40. Capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFeMnPO4_1 a 30°C a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

Cella ENEA_LiFeMnPO4_2 primi cicli a 30°C e successivi cicli a 50°C

In Figura 41 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiFeMnPO4_2 a testata a 30°C per i primi sei cicli e successivamente a 50°C a C/10 e C/5 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li e in Figura 42 sono riportate la capacità espressa in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2} e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

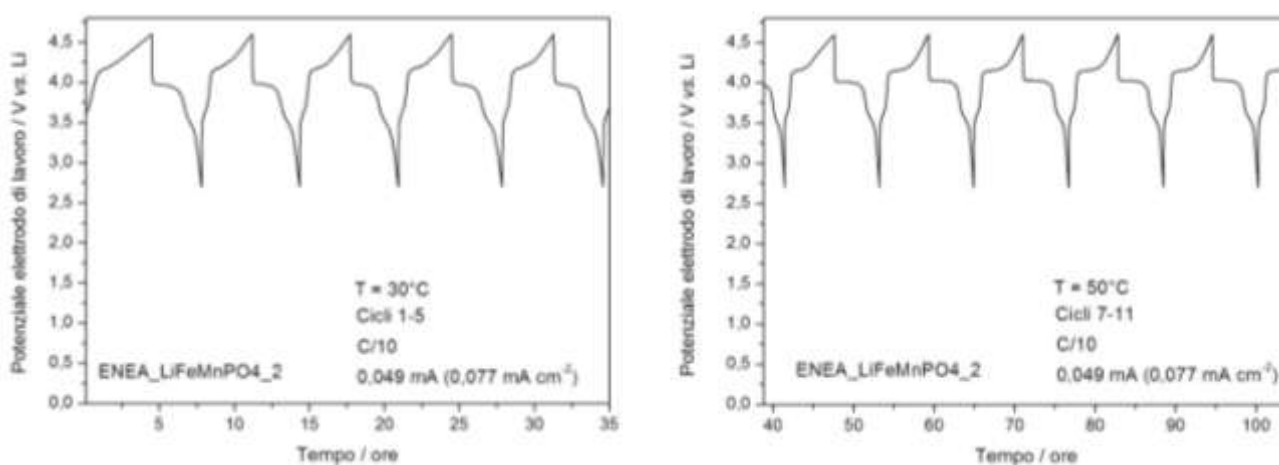


Figura 41. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_2 testata a 30°C (cicli 1-6) e a 50°C (cicli 7-11) a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

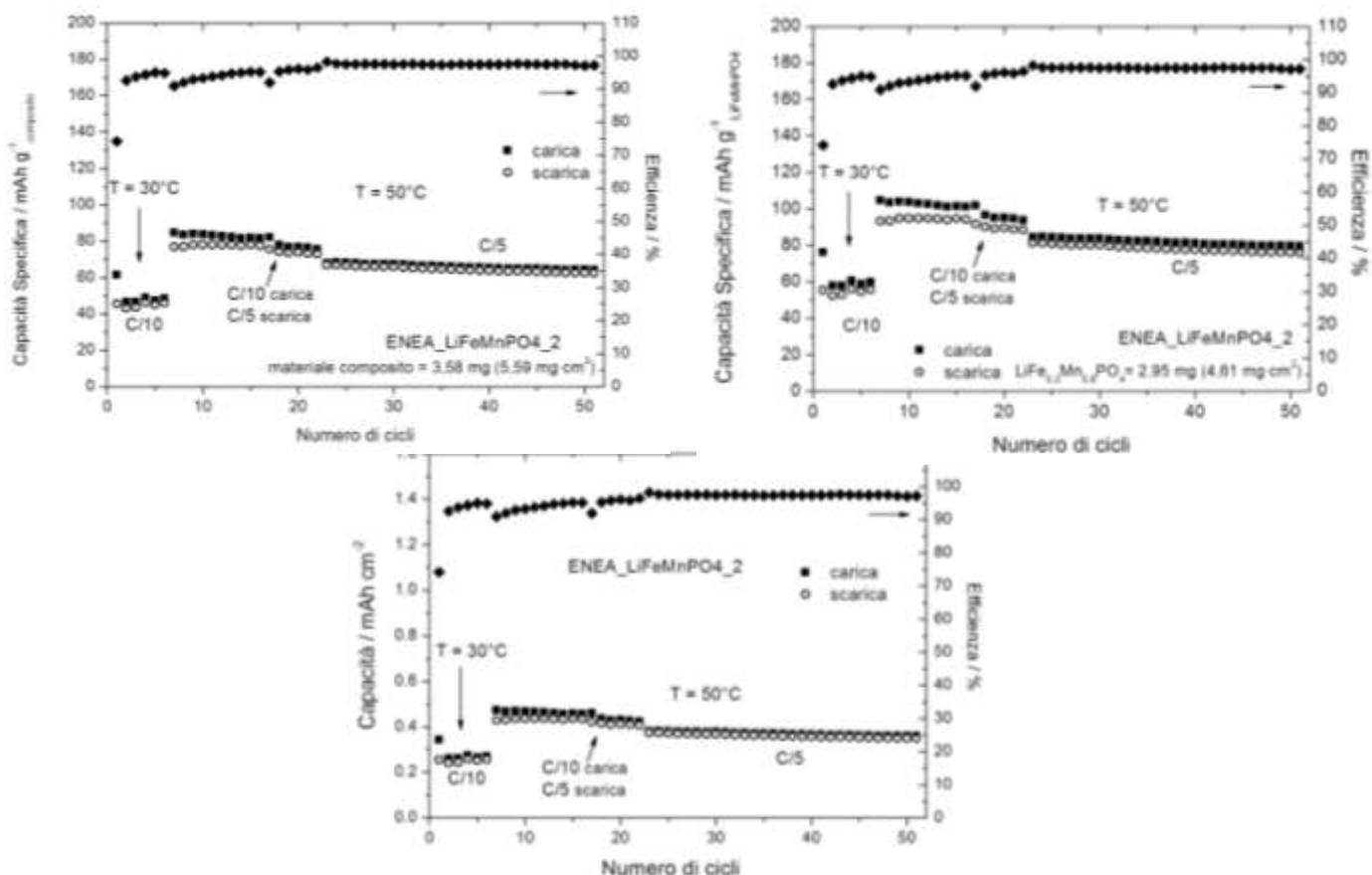


Figura 42. Capacità in (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFeMnPO4_2 a 30°C (cicli 1-6) e a 50°C (cicli 7-51) a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

Cella ENEA_LiFeMnPO4_3 a 30°C

In Figura 43 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiFeMnPO4_3 testata a 30°C a C/10 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li e in Figura 44 sono riportate la capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$, in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica in funzione del numero di cicli.

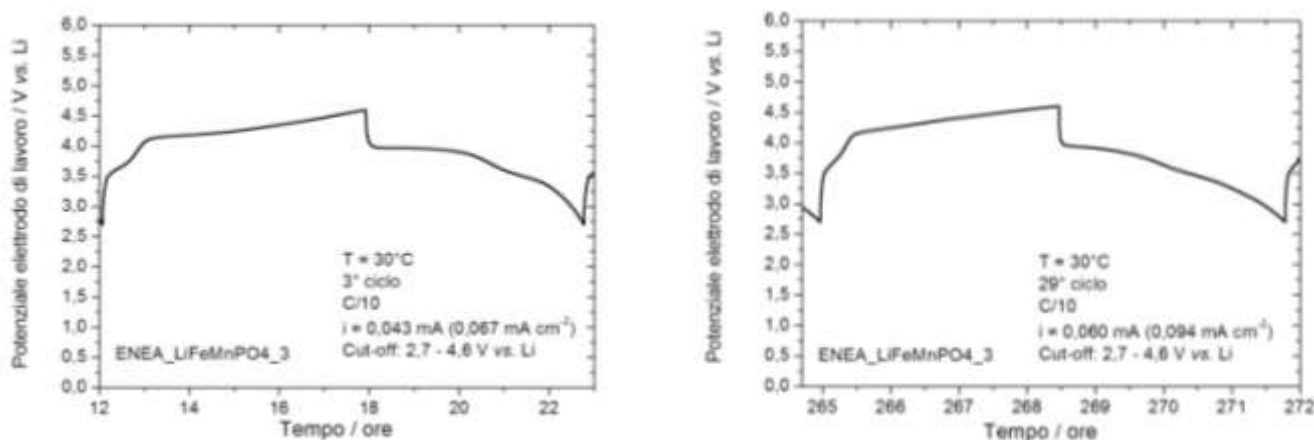


Figura 43. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_3 testata a 30°C a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

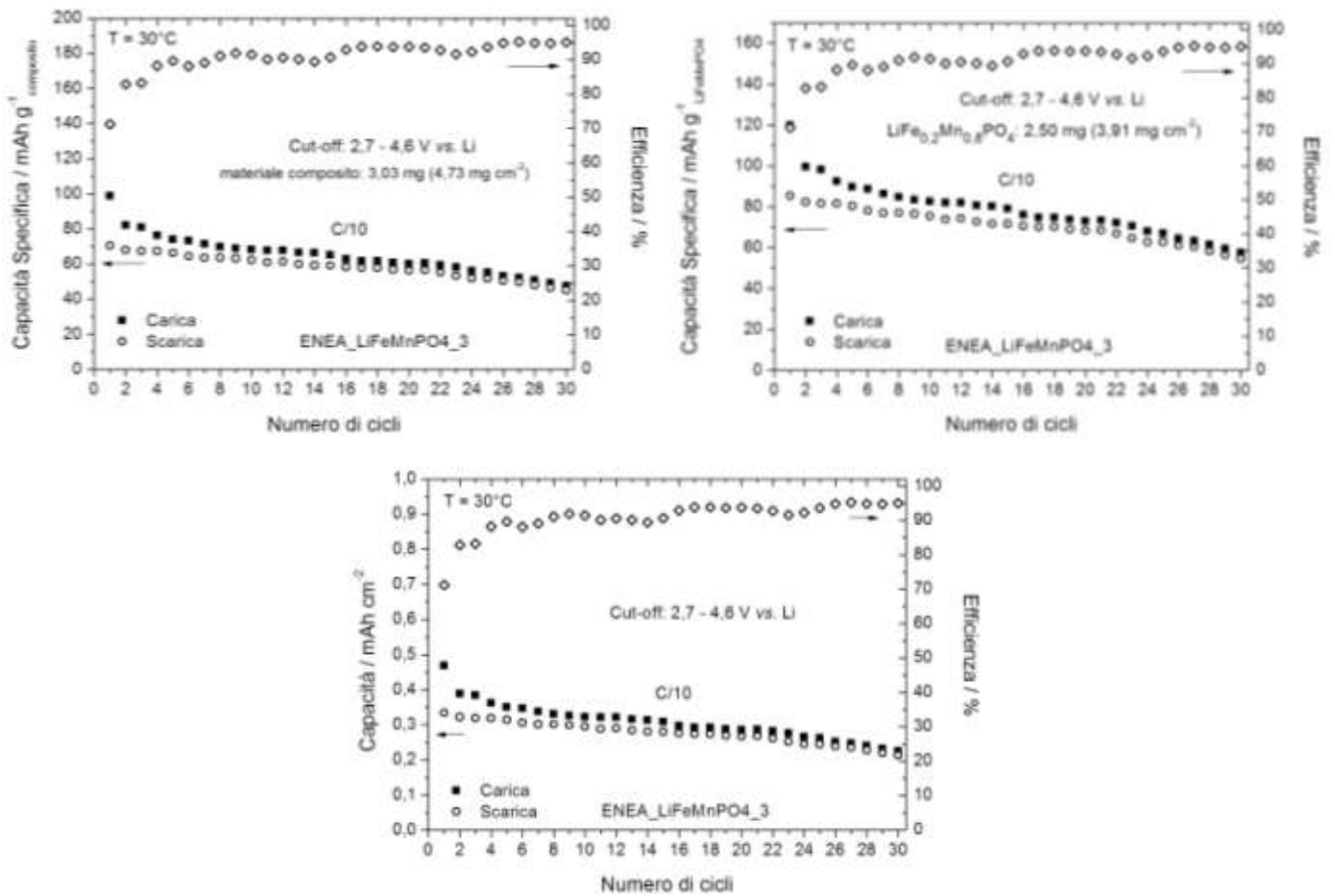


Figura 44. Capacità (in mAh g^{-1} composito, mAh g^{-1} LiFeMnPO_4 e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della cella ENEA_LiFeMnPO4_3 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

Cella ENEA_LiFeMnPO4_12 a 50°C

In Figura 45 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici della cella ENEA_LiFeMnPO4_12 testata a 50°C a C/10 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li e in Figura 46 è riportata la capacità (in mAh g^{-1} composito, in mAh g^{-1} LiFeMnPO_4 e in mAh cm^{-2}) in funzione del numero di cicli.

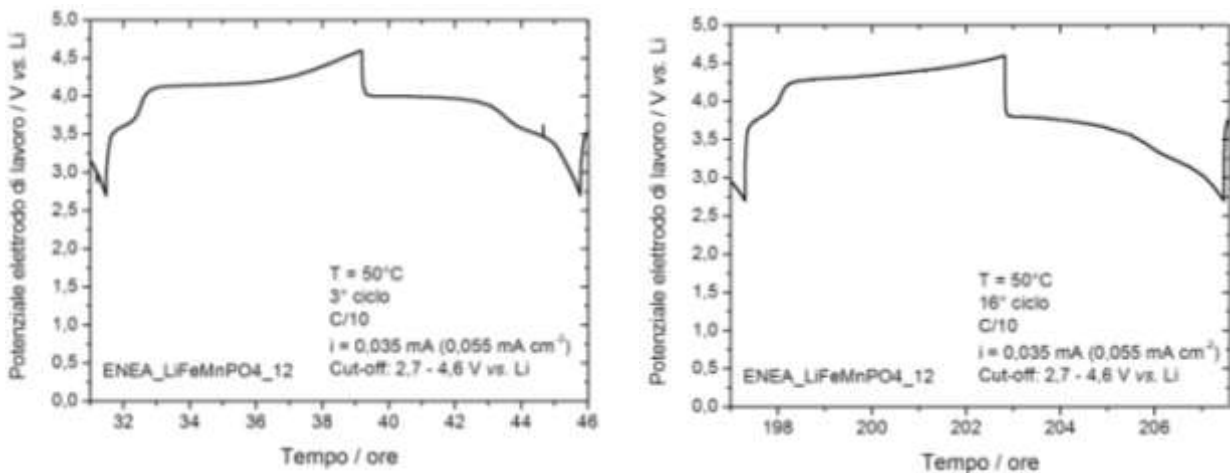


Figura 45. Profili di carica/scarica galvanostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_12 testata a 50°C a C/10 e C/5 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

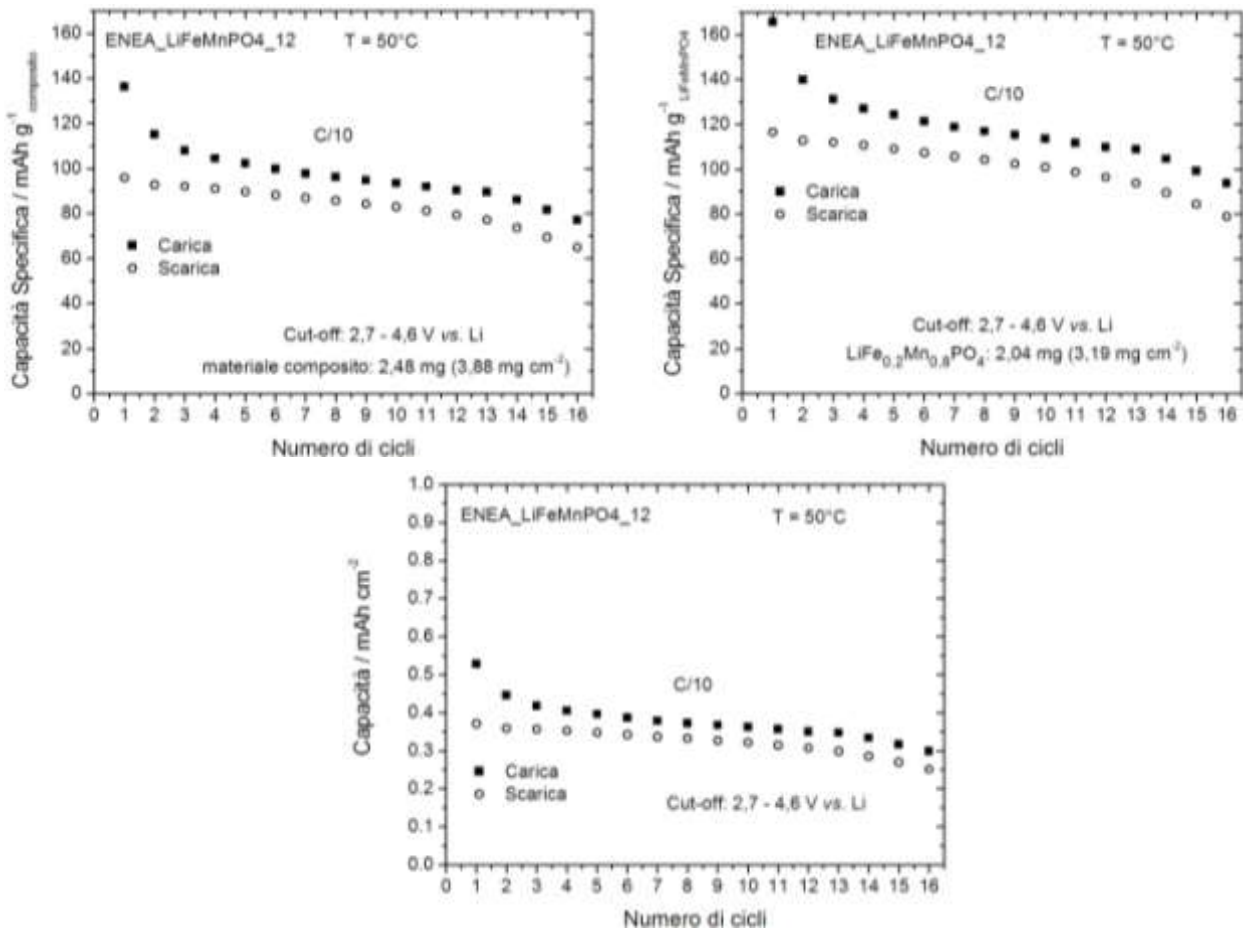


Figura 46. Capacità in funzione del numero di cicli (in mAh g^{-1} composito , mAh g^{-1} LiFeMnPO_4 e in mAh cm^{-2}) della cella ENEA_LiFeMnPO4_12 a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,6 V vs. Li.

Cella ENEA_LiFeMnPO4_6 a 30°C

In Figura 47 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici e potenziostatici della cella ENEA_LiFeMnPO4_6 sottoposta, durante il processo di carica, a misure galvanostatiche/potenziostatiche (CC-CV, Costant Current - Costant Voltage). La cella è stata testata a 30°C a C/10 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20).

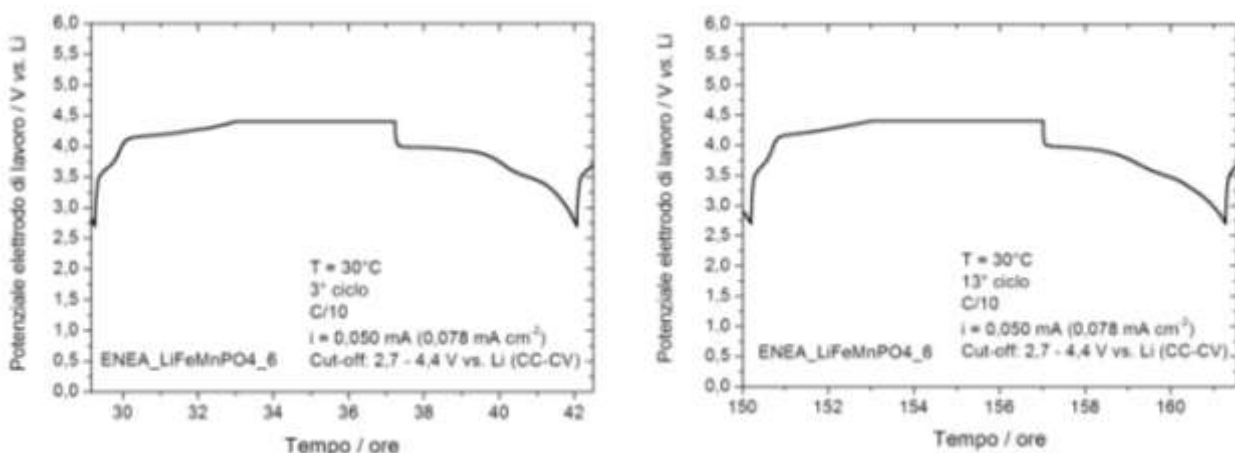


Figura 47. Profili di carica/scarica galvanostatici/potenziostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_6 testata a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF_6 (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20).

In Figura 47 è riportata la capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) in funzione del numero di cicli.

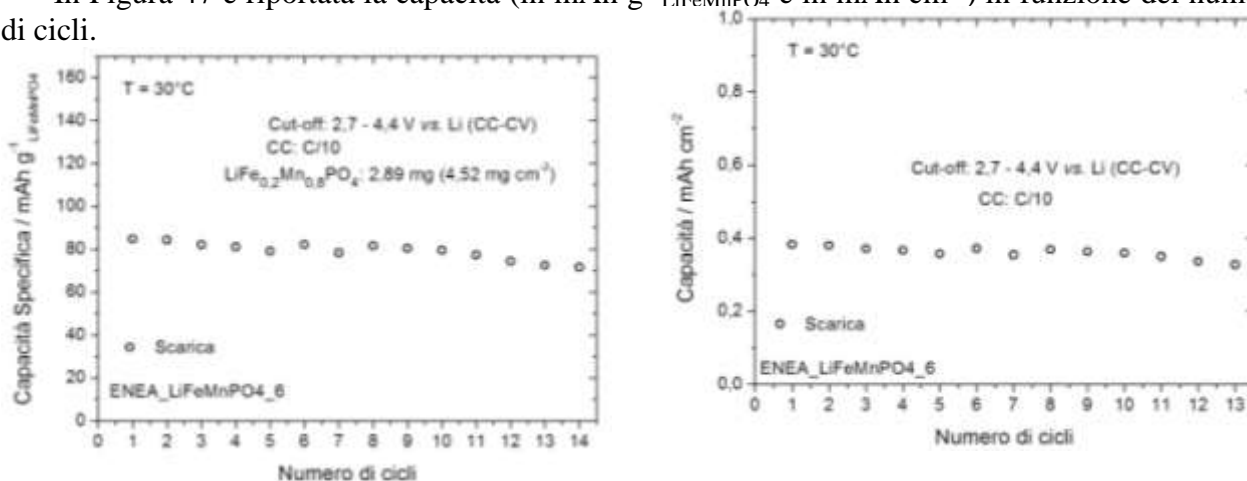


Figura 48. Capacità in funzione del numero di cicli (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) della cella ENEA_LiFeMnPO4_6 a 30°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20).

Cella ENEA_LiFeMnPO4_7 a 50°C

In Figura 49 sono riportati alcuni profili di carica/scarica galvanostatici e potenziostatici della cella ENEA_LiFeMnPO4_7 sottoposta, durante il processo di carica, a misure galvanostatiche/potenziostatiche (CC-CV, Costant Current - Costant Voltage). La cella è stata testata a 50°C a C/10 con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20). In Figura 50 è riportata la capacità (in $\text{mAh g}^{-1}_{\text{LiFeMnPO}_4}$ e in mAh cm^{-2}) in funzione del numero di cicli.

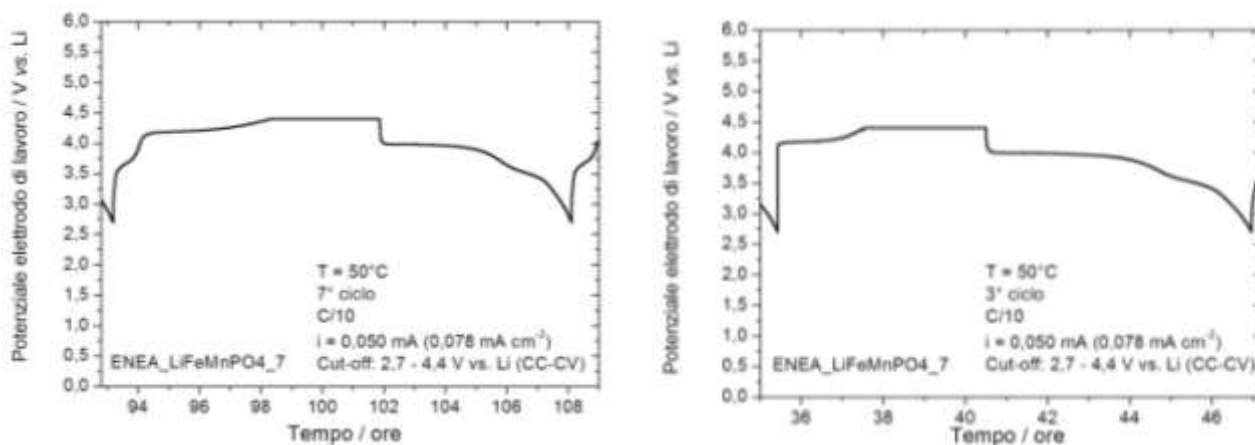
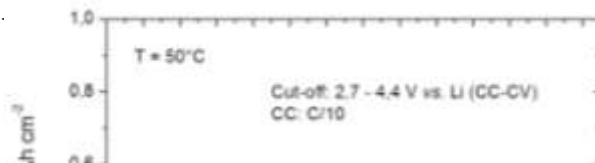


Figura 49. Profili di carica/scarica galvanostatici/potenziostatici relativi alla cella ENEA_LiFeMnPO4_7 testata a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20).



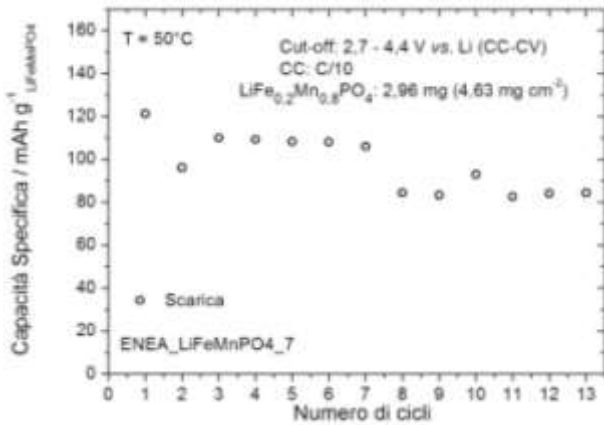


Figura 50. Capacità in funzione del numero di cicli (in mAh g⁻¹_{LiFeMnPO4} e in mAh cm⁻²) della cella ENEA_LiFeMnPO4_7 a 50°C a C/10 in EC:DMC (1:1) LiPF₆ (1M) con potenziali di cut-off di 2,7 e 4,4 V vs. Li (CC fino a 4,4 V, CV da 4,4 V fino a decadimento corrente di C/20).

Con la macinazione delle polveri di LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ al Mulino Planetario (300 rpm, 3 h) sono stati ottenuti i valori più alti di capacità specifica, 80 mAh g⁻¹_{LiFeMnPO4} a 30°C e 115 mAh g⁻¹_{LiFeMnPO4} a 50°C.

CARATTERIZZAZIONE SECONDO PROTOCOLLI ENEA DI BATTERIE - GRAFITE SLP/EC-DMC LiPF₆/LiFePO₄·V₂O₃ CON ELETTRODI BILANCIATI

Sono state assemblate e caratterizzate secondo i Protocolli ENEA A, B e C, i cui schemi sono di seguito riportati, alcune batterie litio-ione

Grafite SLP/EC-DMC LiPF₆/LiFePO₄·V₂O₃

con elettrodi bilanciati in capacità (anodi preparati dall'Università di Camerino e catodi dall'Università di Bologna).

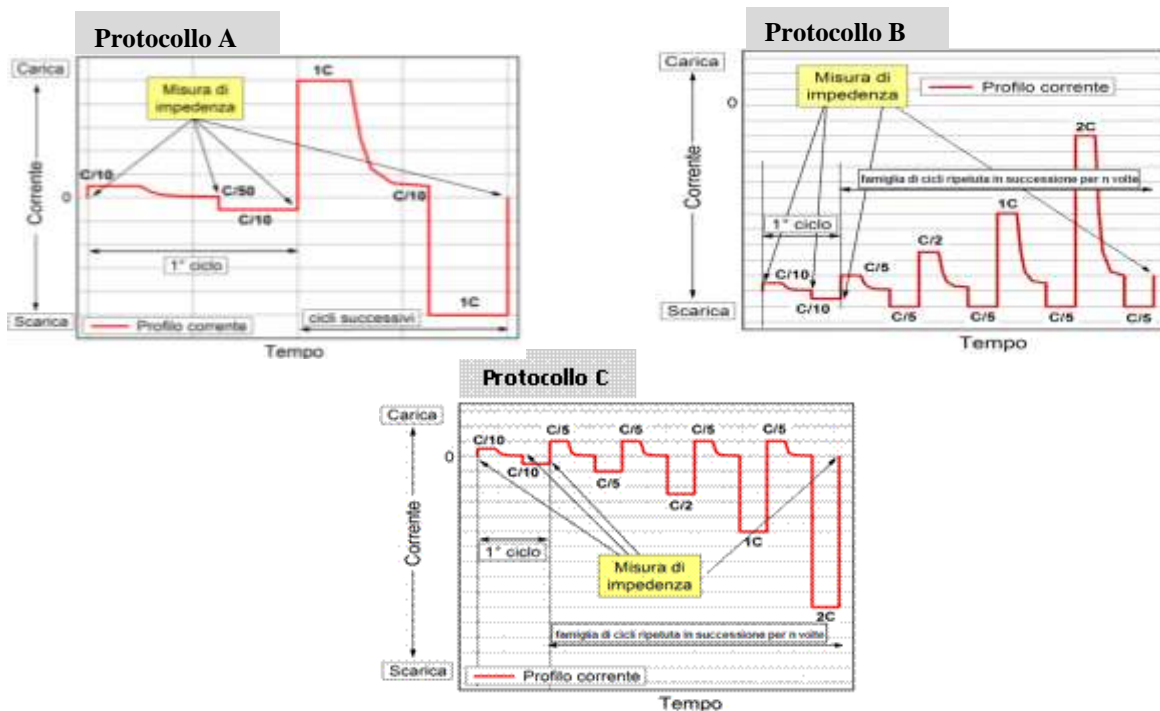


Figura 51. Schematizzazione dei Protocolli ENEA: Protocollo A: ciclazione standard a 1C per 100 cicli; Protocollo B: ciclazioni a differenti condizioni di carica; Protocollo C: ciclazioni a differenti condizioni di scarica.

Le misure di impedenza sono state condotte tutte a due elettrodi (WE: $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ e CE: grafite SLP) nell'intervallo di frequenza da 10 kHz a 10 mHz (o 50 mHz).

Tutte le batterie sono state assemblate in celle a T (tipo Swagelok), alcune con elettrodo di riferimento (RE) di Li, altre senza RE; l'elettrolita era sempre EC:DMC (1:1) LiPF_6 1M e le batterie sono state caratterizzate a 30°C e 50°C. Per le batterie con elettrodo di riferimento i potenziali di cut-off per la batteria erano 3,85 e 1,00 V, per il catodo 3,90 e 2,50 V vs. Li e per l'anodo 1,50 e 0,01 V vs. Li. Per le batterie assemblate senza elettrodo di riferimento sono stati utilizzati cut-off di potenziale di 4,0 e 1,0 V.

La formulazione degli elettrodi era la seguente: l'anodo conteneva 90% p/p grafite SLP-30, 5% grafite KS-4 Ox e 5% PVDF, mentre quella dei catodi era: 90% $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, 5% carbone_{Super P} e 5% PVDF Kynar HSV 900.

Prima dell'assemblaggio nelle batterie, è stato necessario pre-ciclare nello stesso elettrolita gli elettrodi di grafite a C/3 per 3 cicli, in quanto mostravano valori di capacità irreversibile fra il 13 ed il 36% (vedi Fig.52).

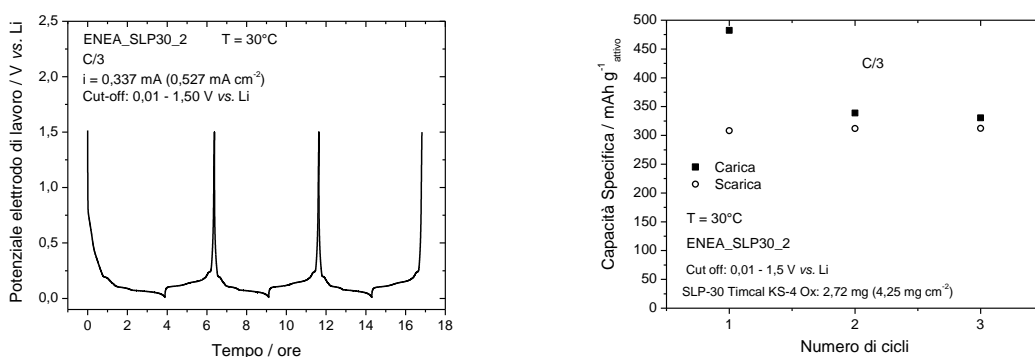


Figura 52. Profili di potenziale e capacità specifica dei primi 3 cicli a C/3 dell'elettrodo di grafite vs. Li. °C.

In Tabella 8 sono riportati i codici delle batterie testate, i Protocolli secondo cui sono state testate, il carico elettrodico e la temperatura di lavoro.

Tabella 8. Batterie testate.

Codice Batteria	Protocollo	Elettrodo	Materiale Composito		Materiale Attivo		Temperatura	
			mg	mg cm ⁻²	mg	mg cm ⁻²	°C	
ENEASLPLFP_2	A	ANODO	2,86	4,47	2,72	4,25	30	
		CATODO	6,12	9,56	5,34	8,34		
ENEASLPLFP_7	B	ANODO	3,14	4,91	2,98	4,66		
		CATODO	5,63	8,80	4,91	7,67		
ENEASLPLFP_14*	B	ANODO	2,50	3,91	2,38	3,72		
		CATODO	4,66	7,28	4,07	6,36		
ENEASLPLFP_13	C	ANODO	2,95	4,61	2,80	4,38		
		CATODO	6,60	10,31	5,76	9,00		
ENEASLPLFP_15*	C	ANODO	2,78	4,34	2,64	4,13		
		CATODO	4,94	7,72	4,31	6,73		
ENEASLPLFP_9	A	ANODO	2,48	3,88	2,36	3,69		50
		CATODO	5,27	8,23	4,60	7,19		
ENEASLPLFP_10	C	ANODO	3,33	5,20	3,16	4,94		
		CATODO	7,02	10,97	6,13	9,58		
ENEASLPLFP_11	B	ANODO	3,03	4,73	2,88	4,50		
		CATODO	6,05	9,45	5,24	8,19		

* Batterie senza elettrodo di riferimento

Batterie testate a 30°C

Batteria ENEASLPLFP_2 - Protocollo A - 30°C

La batteria ENEASLPLFP_2 è stata testata a 30°C secondo il Protocollo A effettuando una ciclazione standard a 1C, per 100 cicli.

In Figura 53 sono riportati i profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 e al 2° e 100° ciclo a 1C.

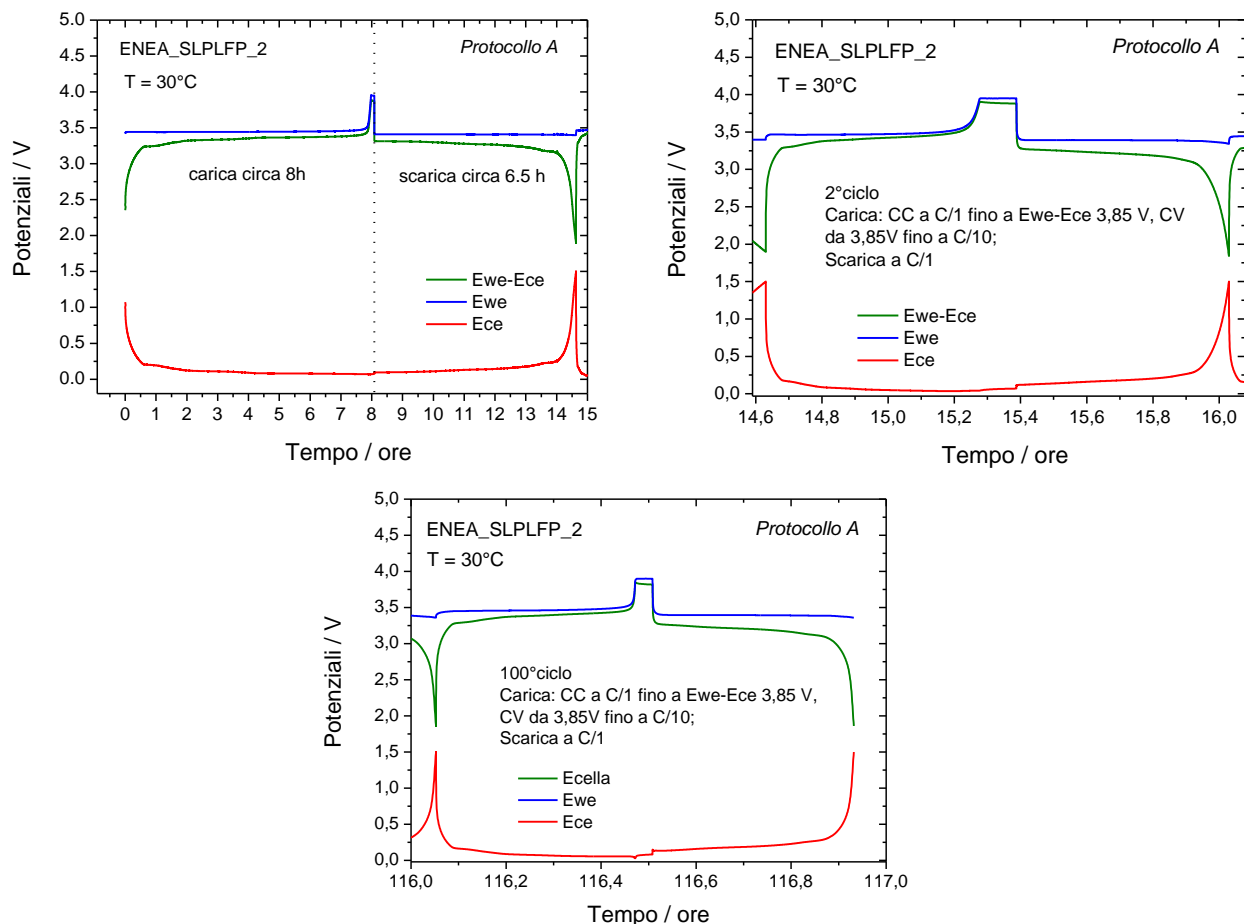


Figura 53. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al primo ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 2° e 100° ciclo a 1C (CC a C/1 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/10; scarica a C/1). Batteria ENEA_SLPLFP_2 testata a 30°C secondo il protocollo A.

In Figura 54 sono riportati i profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi ai cicli 1, 2, 3 e 10 e ai cicli 1, 5, 10, 50 e 100.

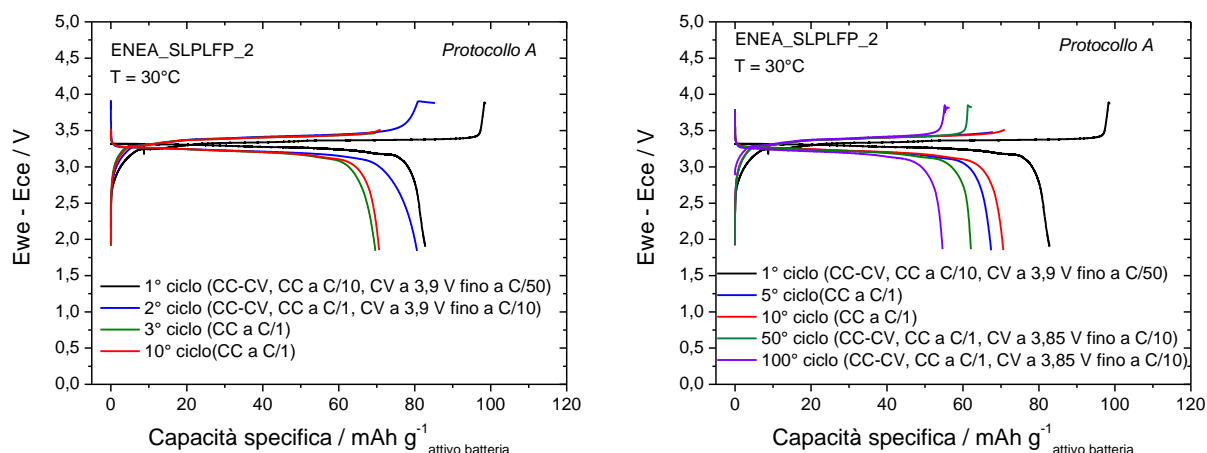


Figura 54. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi ai cicli 1, 2, 3 e 10 e ai cicli 1, 5, 10, 50 e 100. Batteria ENEA_SLPLFP_2 testata a 30°C secondo il protocollo A.

In Figura 55 sono riportate la capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica della batteria in funzione del numero di cicli.

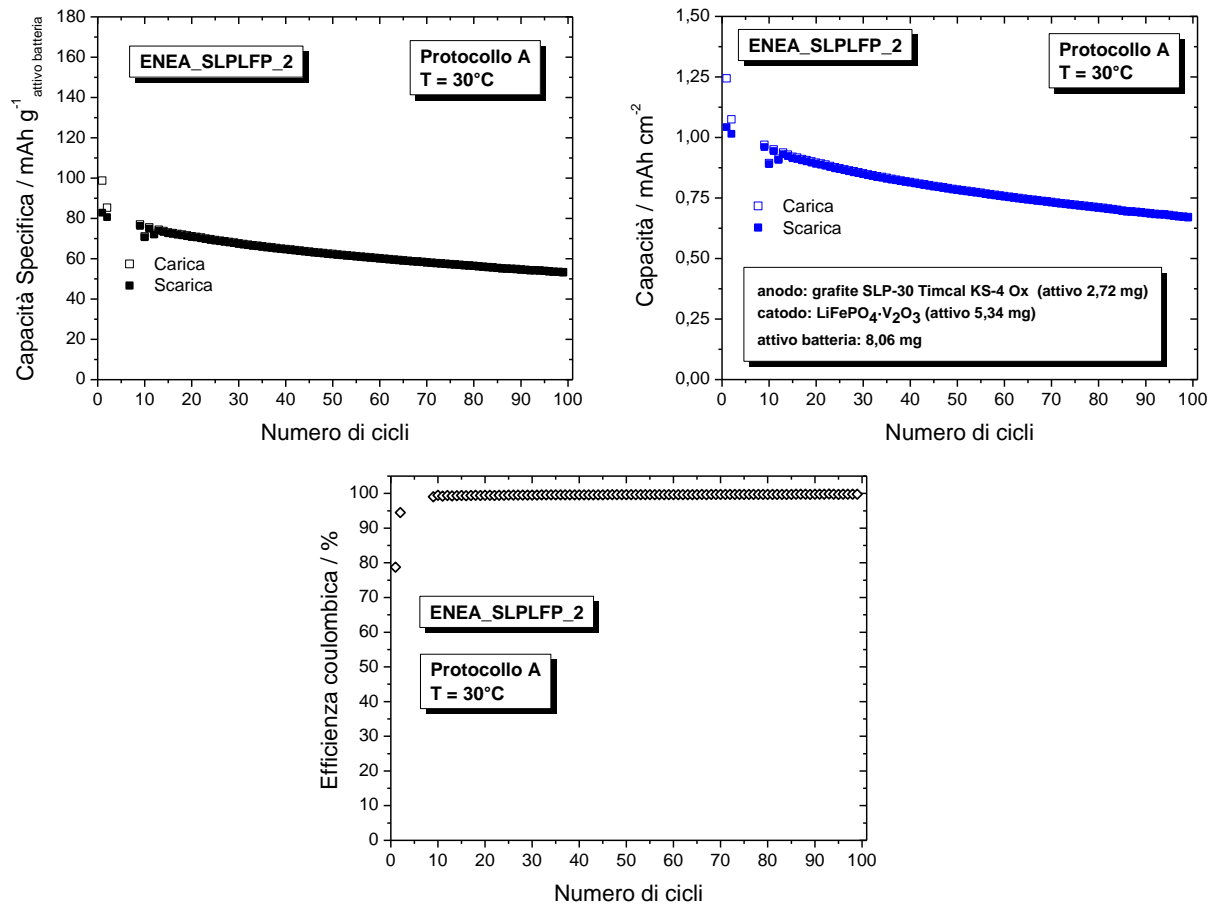


Figura 55. Capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_2 testata a 30°C secondo il protocollo A con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

In Figura 56 sono riportate le misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_2 appena assemblata, carica dopo il primo semiciclo di carica a C/10, scarica dopo il primo semiciclo di scarica a C/10 e scarica a fine dei cicli secondo il Protocollo A.

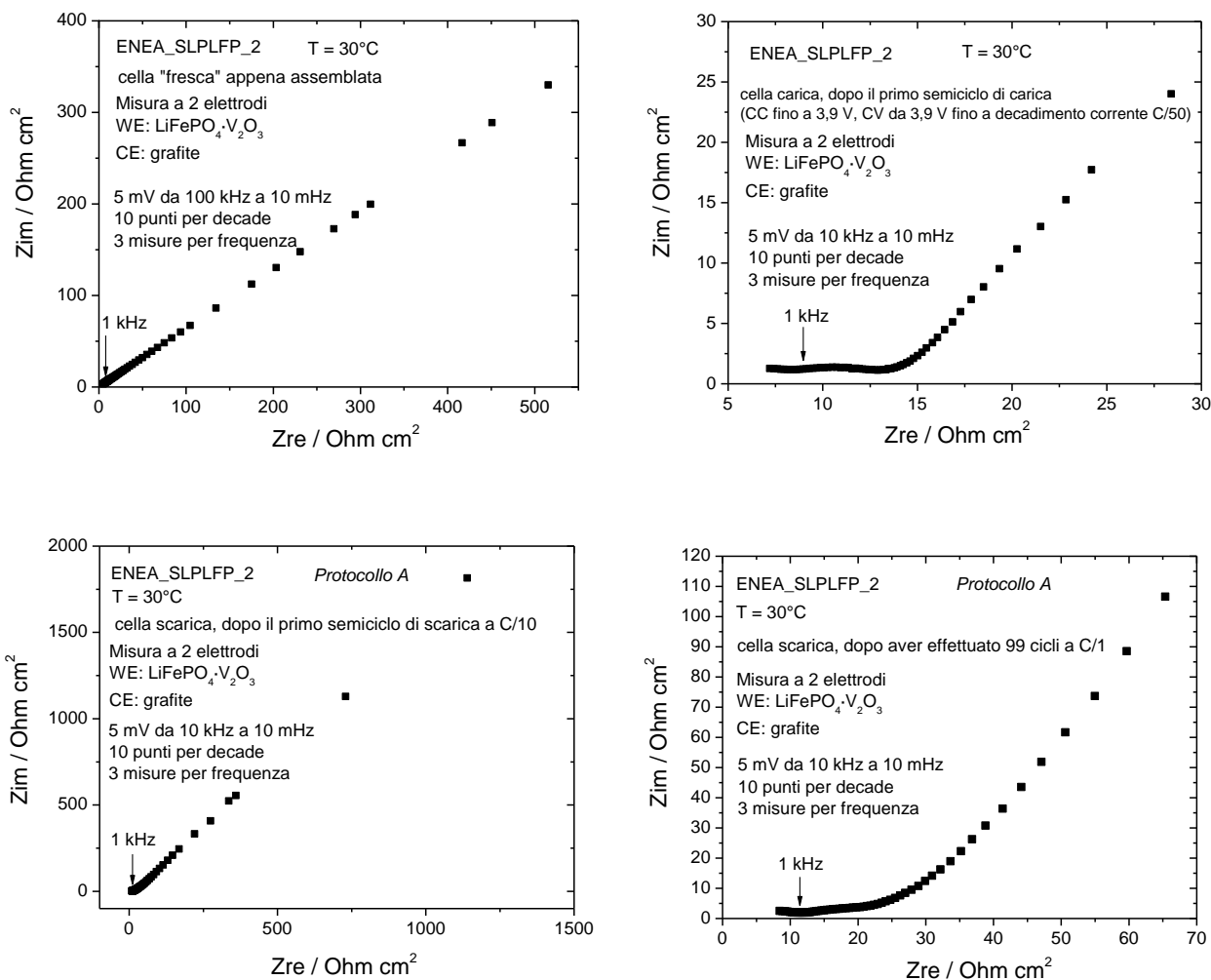


Figura 56. Misure di impedenze effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_2 testata a 30°C secondo il protocollo A.

Batteria ENEA_SLPLFP_7 - Protocollo B - 30°C

La batteria ENEA_SLPLFP_7 è stata testata a 30°C secondo il protocollo B effettuando ciclagioni a differenti condizioni di carica. La batteria ha effettuato dieci famiglie di cicli composte ognuna da quattro cicli; ad ogni ciclo veniva incrementata la corrente di carica (C/5, C/2, 1C e 2C), mentre le scariche avevano tutte la stessa C-rate di C/5.

In Figura 57 sono riportati i profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 e al 1° ciclo della prima e della decima famiglia a C/5.

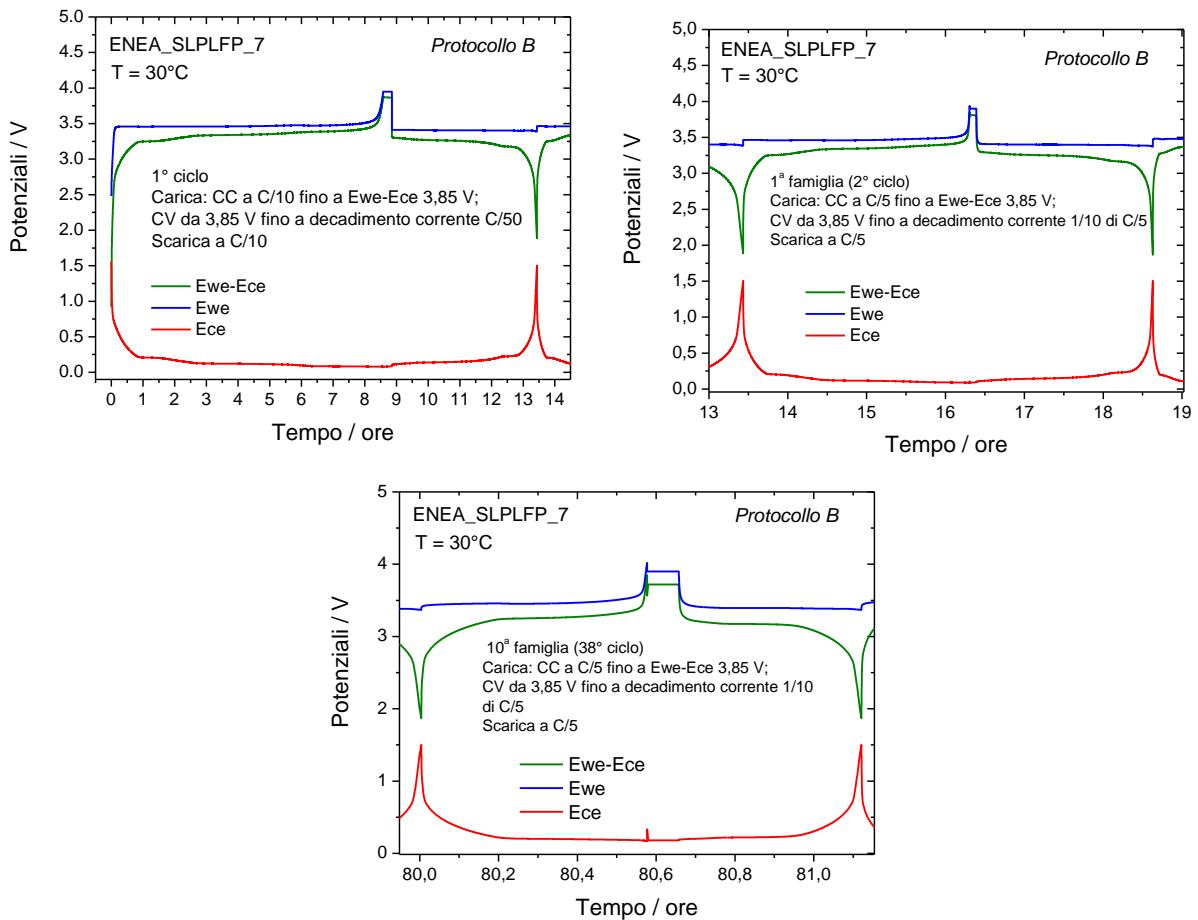


Figura 57. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° della prima e della decima famiglia a c/5 (CC a C/5 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente 1/10 di C/5). Batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B.

In Figura 58 sono riportati i profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo e tutti quelli relativi alla prima ed alla decima famiglia di cicli secondo il Protocollo B, mentre in Figura 59 sono riportate la capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) e l'efficienza coulombica della batteria in funzione del numero di cicli.

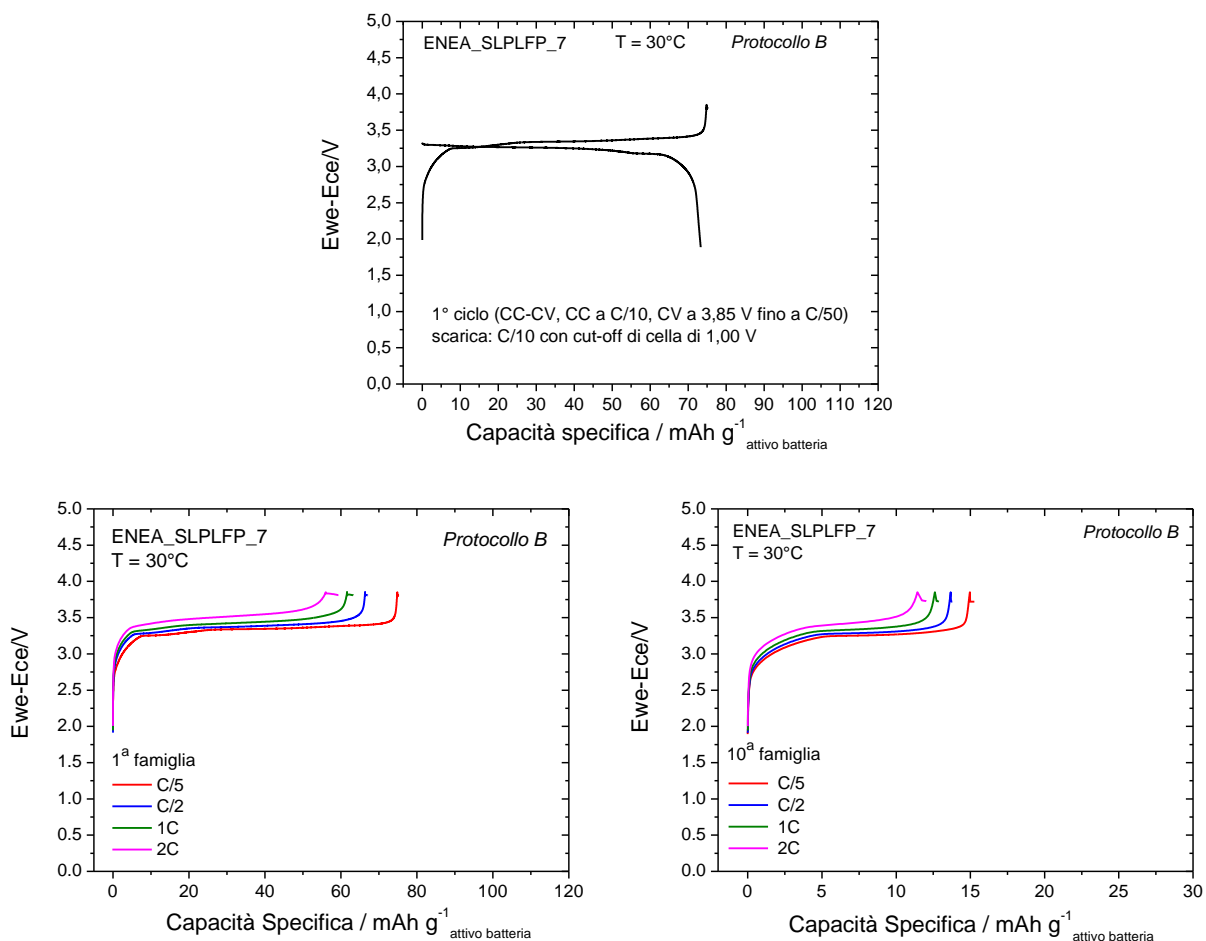


Figura 58. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla prima ed alla decima famiglia di cicli. Batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B.

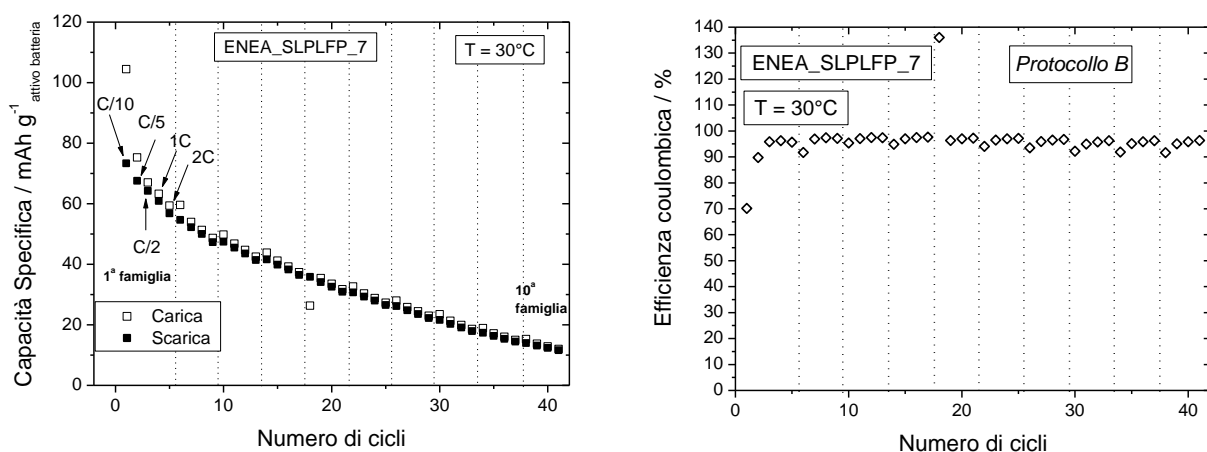


Figura 59. Capacità specifica (in mAh g⁻¹ attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

In Figura 60 sono riportate la capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) in funzione della densità di corrente in carica dalla prima alla decima famiglia di cicli, e l'energia specifica in funzione della potenza specifica della batteria (considerando la somma dei pesi dei materiali attivi dei due elettrodi) relativa alla prima e alla decima famiglia di cicli condotti secondo il Protocollo B.

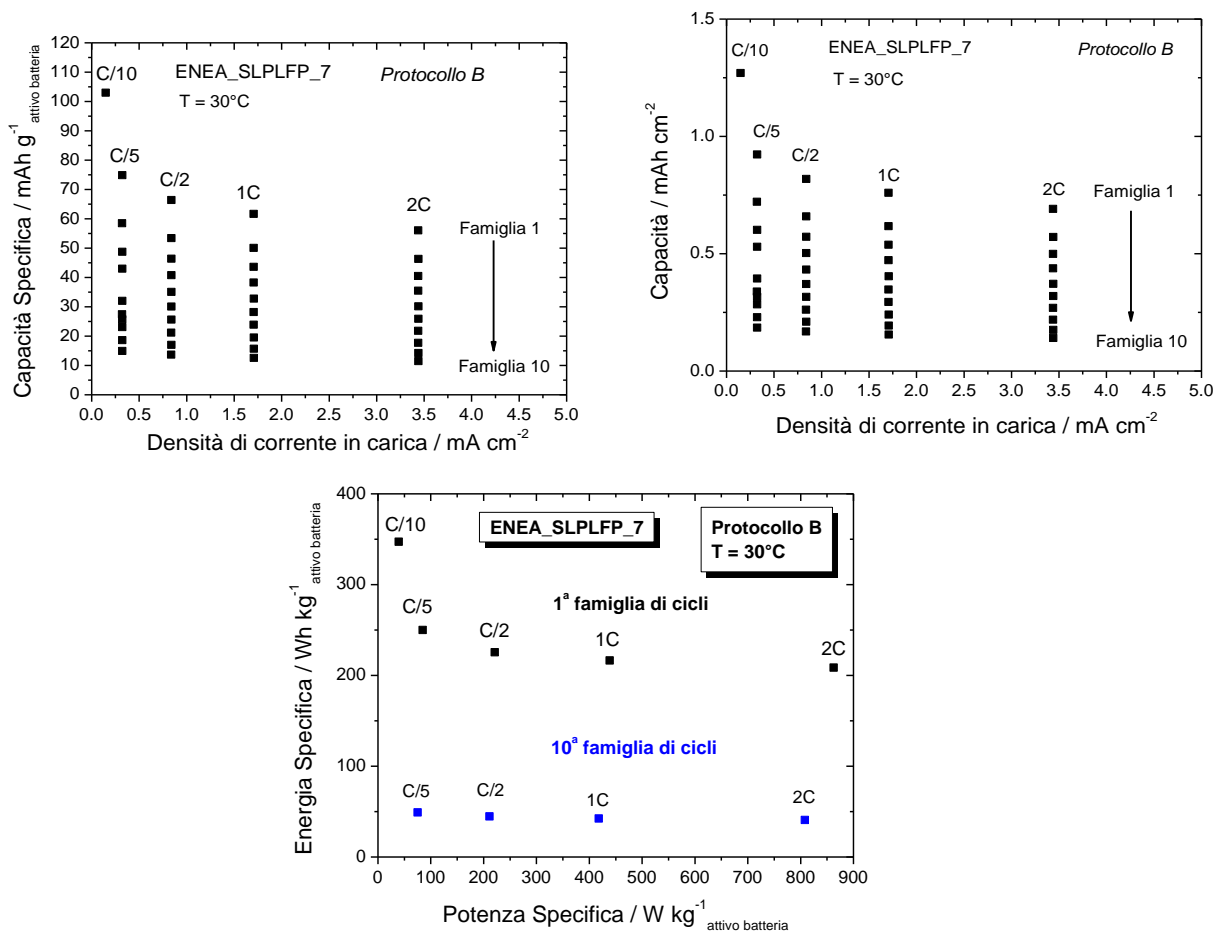


Figura 60. Capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) vs. densità di corrente in carica (mA cm^{-2}) dalla prima alla decima famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg^{-1} attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg^{-1} attivo batteria) della prima e della decima famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

In Figura 61 sono riportate le misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_7 appena assemblata, carica dopo il primo semiciclo di carica a C/10, scarica dopo il primo semiciclo di scarica a C/10, scarica dopo la prima famiglia di cicli, scarica dopo la decima famiglia di cicli a fine protocollo B.

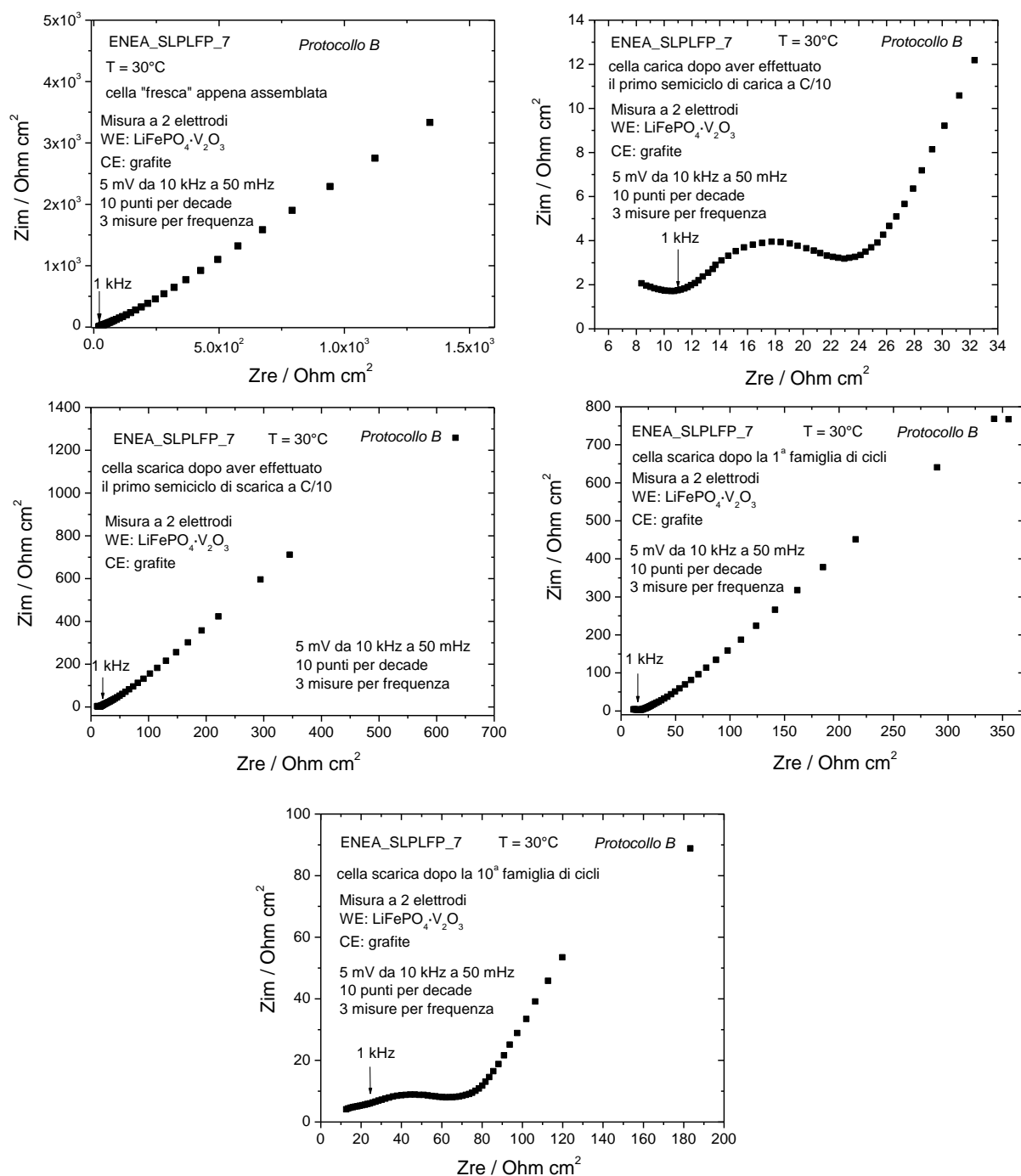


Figura 61. Misure di impedenze effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B.

Batteria ENEA_SLPLFP_13 - Protocollo C - 30°C

La batteria ENEA_SLPLFP_13 è stata testata a 30°C secondo il protocollo C effettuando ciclazioni con differenti condizioni di scarica. In particolare, la batteria ha effettuato dieci famiglie di cicli composte ognuna da quattro cicli; ad ogni ciclo le cariche avevano la stessa C-rate di C/5 (CC di C/5 fino a E_{we} : 3,90 V vs. Li, CV da 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50), mentre veniva incrementata la corrente di scarica (C/5, C/2, 1C e 2C).

In Figura 62 sono riportati i profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 e al 1° ciclo della prima e della decima famiglia a C/5, mentre in Figura 63 sono riportati i profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla prima ed alla decima famiglia di cicli, ed in Figura 64 sono riportate la capacità specifica (in mAh g⁻¹ attivo batteria) e l'efficienza coulombica della batteria in funzione del numero di cicli.

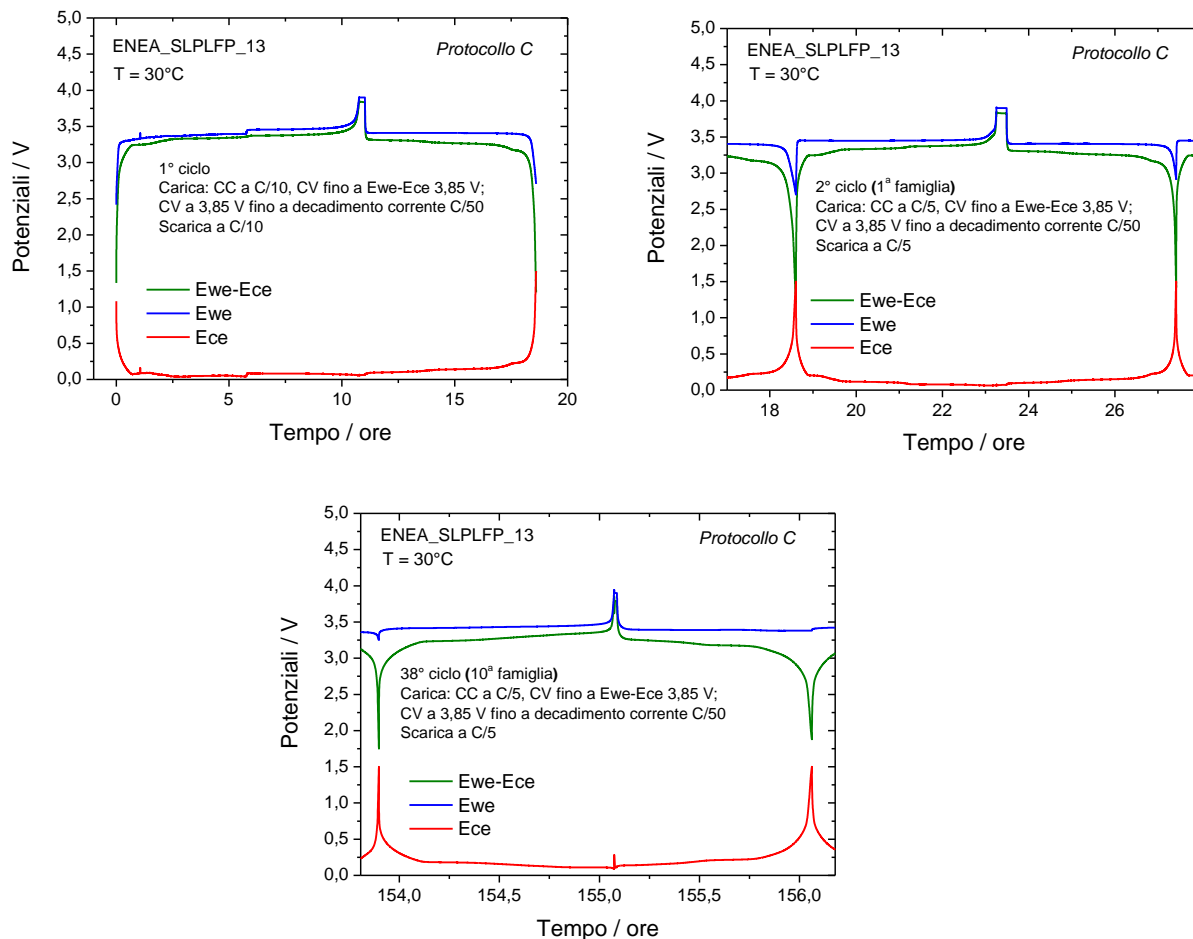


Figura 62. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° ciclo della prima e della decima famiglia a C/5 (CC a C/5 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente 1/10 di C/5). Batteria ENEA_SLPLFP_13 testata a 30°C secondo il protocollo C.

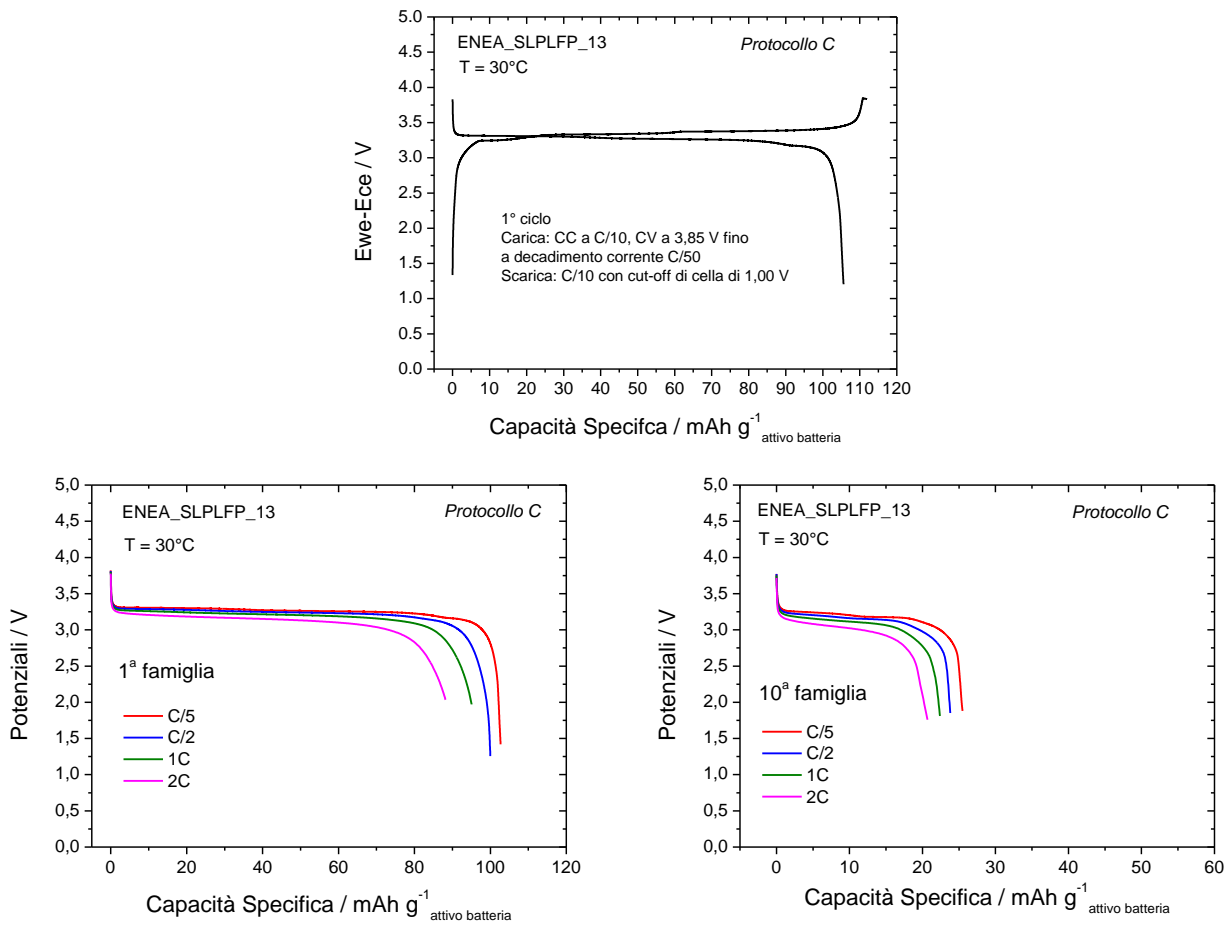


Figura 63. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla prima ed alla decima famiglia di cicli. Batteria ENEA_SLPLFP_13 testata a 30°C secondo il protocollo C.

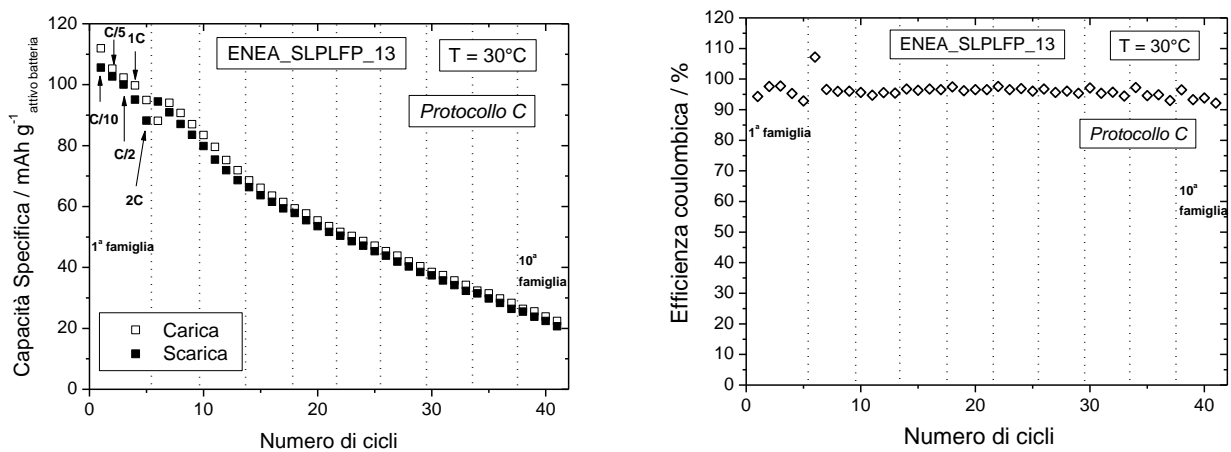


Figura 64. Capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_13 testata a 30°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

In Figura 65 sono riportate la capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) in funzione della densità di corrente in scarica dalla prima alla decima famiglia di cicli, e l'energia specifica in funzione della potenza specifica relativa alla prima e alla decima famiglia di cicli, mentre in Figura 66 sono riportate le misure di impedenza effettuate sulla batteria appena assemblata e scarica dopo la decima famiglia di cicli a fine protocollo C.

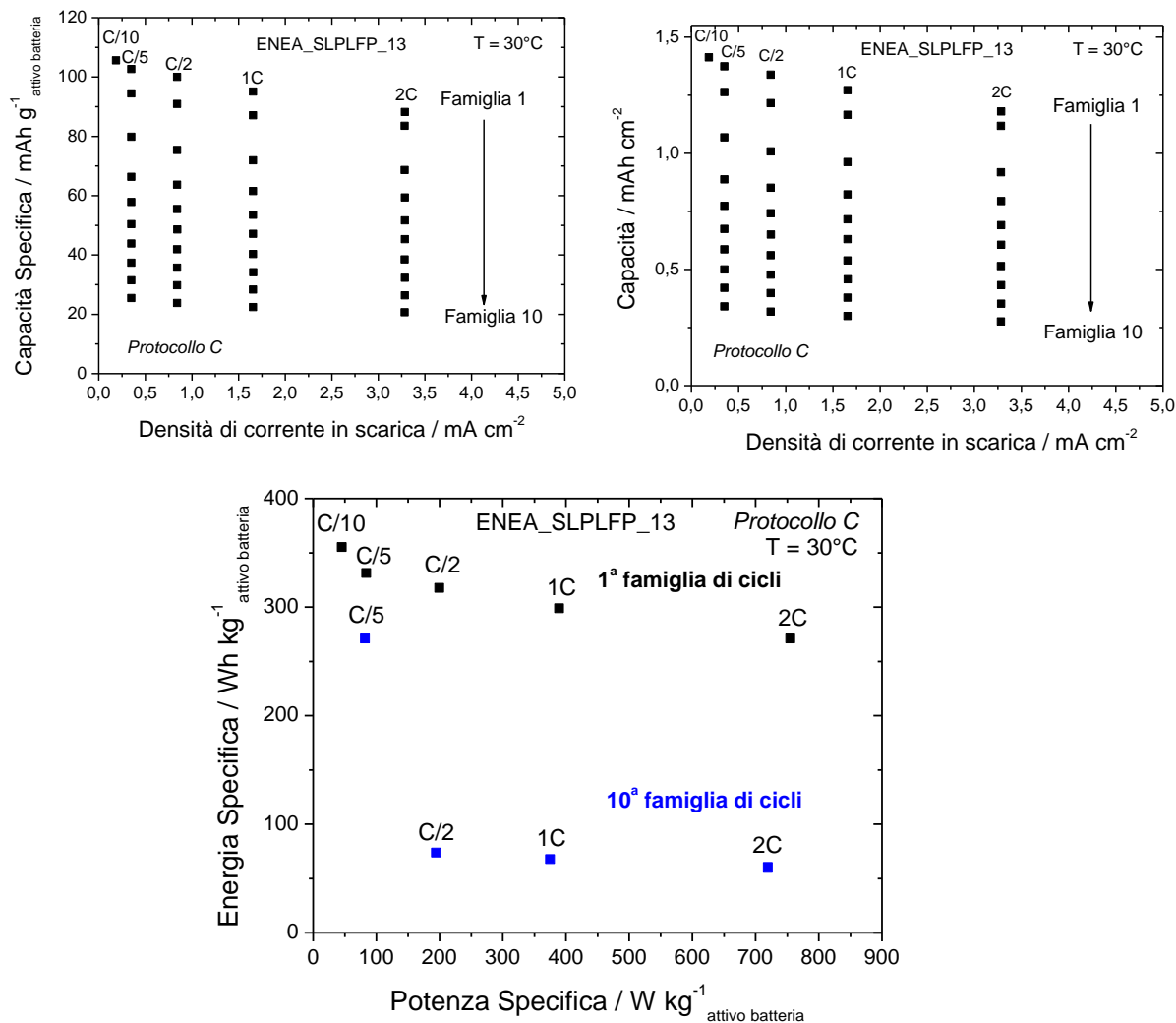


Figura 65. Capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) vs. densità di corrente in carica (mA cm^{-2}) dalla prima alla decima famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg^{-1} attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg^{-1} attivo batteria) della prima e della decima famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_7 testata a 30°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

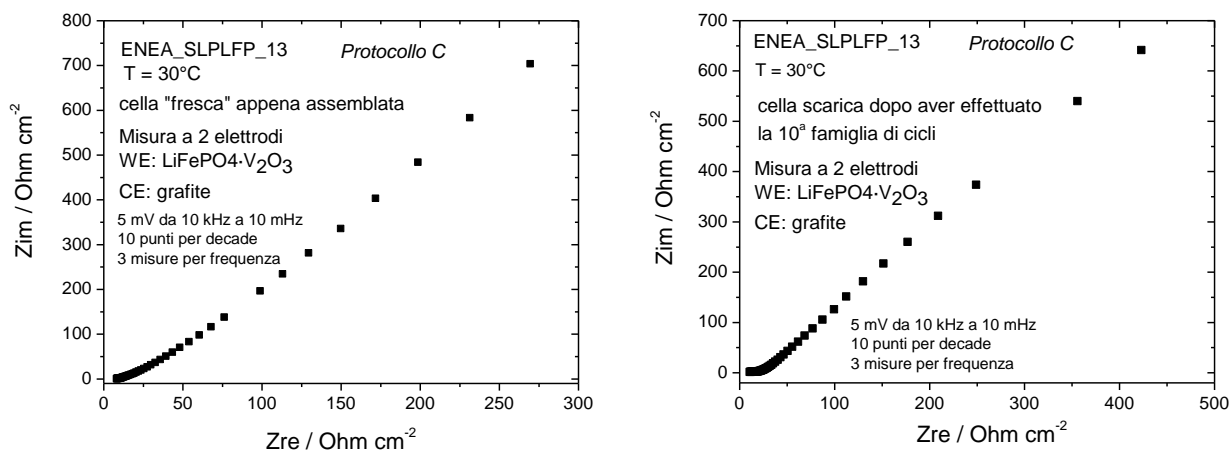


Figura 66. Misure di impedenze effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_13 testata a 30°C secondo il protocollo C.

Batterie senza elettrodo di riferimento, testate a 30°C.

Batteria ENEA_SLPLFP_14 - Protocollo B - 30°C

La batteria ENEA_SLPLFP_14 è stata testata a 30°C secondo il protocollo B effettuando ciclazioni a differenti condizioni di carica. La batteria ha effettuato dieci famiglie di cicli composte ognuna da quattro cicli; ad ogni ciclo veniva incrementata la corrente di carica (C/5, C/2, 1C e 2C), mentre le scariche avvenivano tutte alla stessa C-rate di C/5.

In Figura 67 è riportato il profilo di potenziale di carica/scarica verso il tempo della batteria al 1° ciclo a C/10., mentre in Figura 67 sono riportati i profili di potenziale vs. la capacità specifica relativi al 1° ciclo e ai cicli della prima e della decima famiglia di cicli.

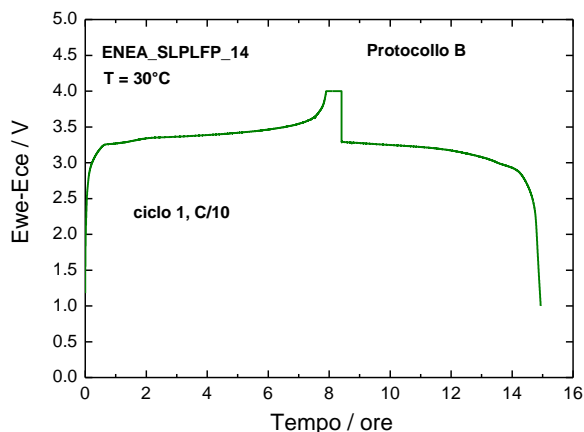


Figura 67. Profilo di carica/scarica della batteria ENEA_SLPLFP_14 relativo al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a $E_{we}-E_{ce}$: 4,0 V, CV da 4,0 V fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10). Batteria testata a 30°C secondo il protocollo B.

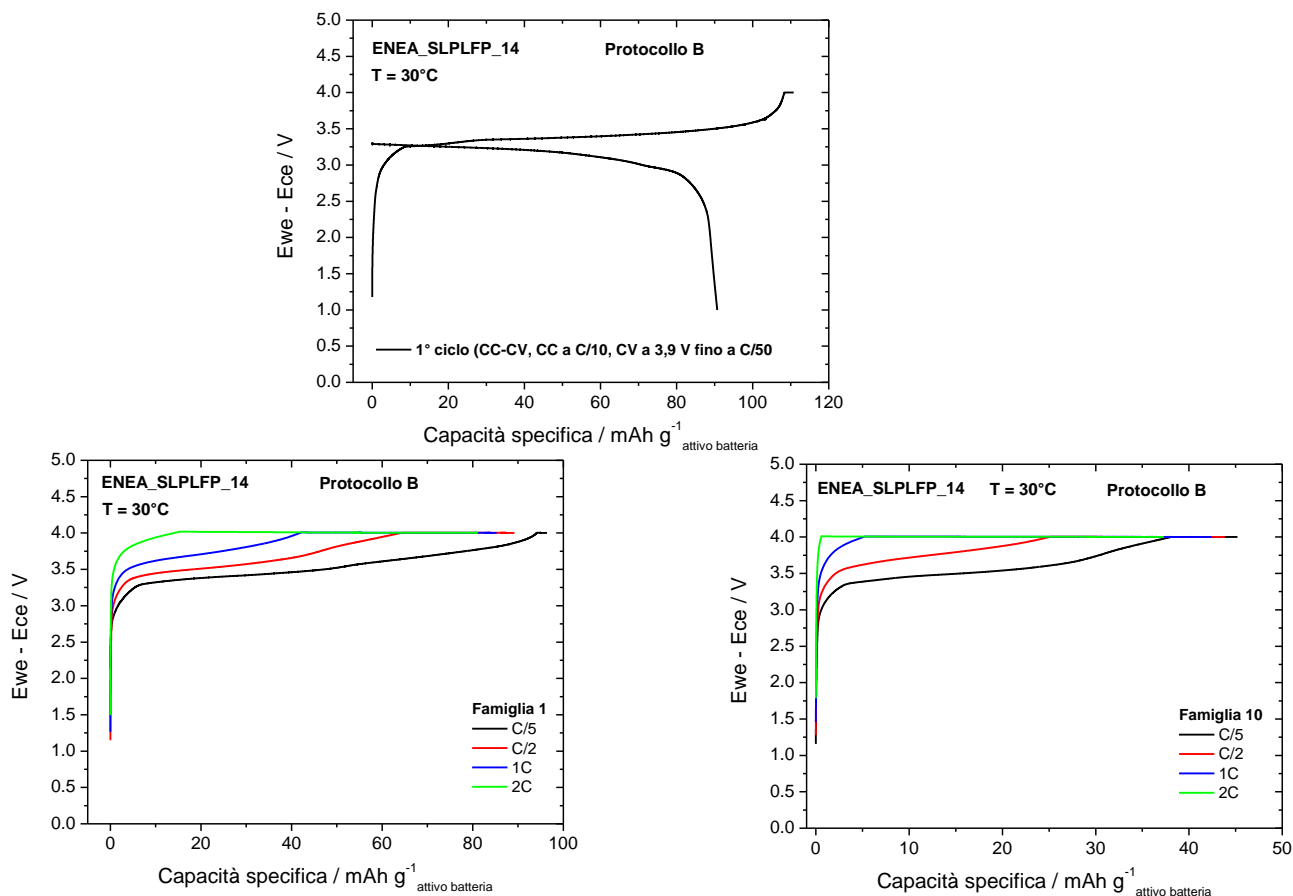


Figura 68. Profili di tensione vs. capacità specifica della batteria ENEA_SLPLFP_14 testata a 30°C

In Figura 69 sono riportate la capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) e l'efficienza coulombica della batteria in funzione del numero di cicli.

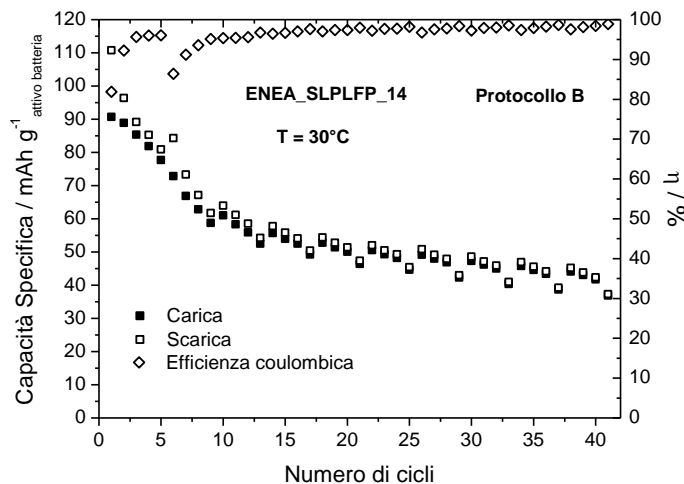


Figura 69. Capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_14 testata a 30°C secondo il protocollo B. Cut-off di batteria 4,00 e 1,00 V.

In Figura 70 sono riportate la capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) in funzione della densità di corrente in carica dalla prima alla decima famiglia di cicli, e l'energia specifica in funzione della potenza specifica della batteria relativa alla prima e alla decima famiglia di cicli.

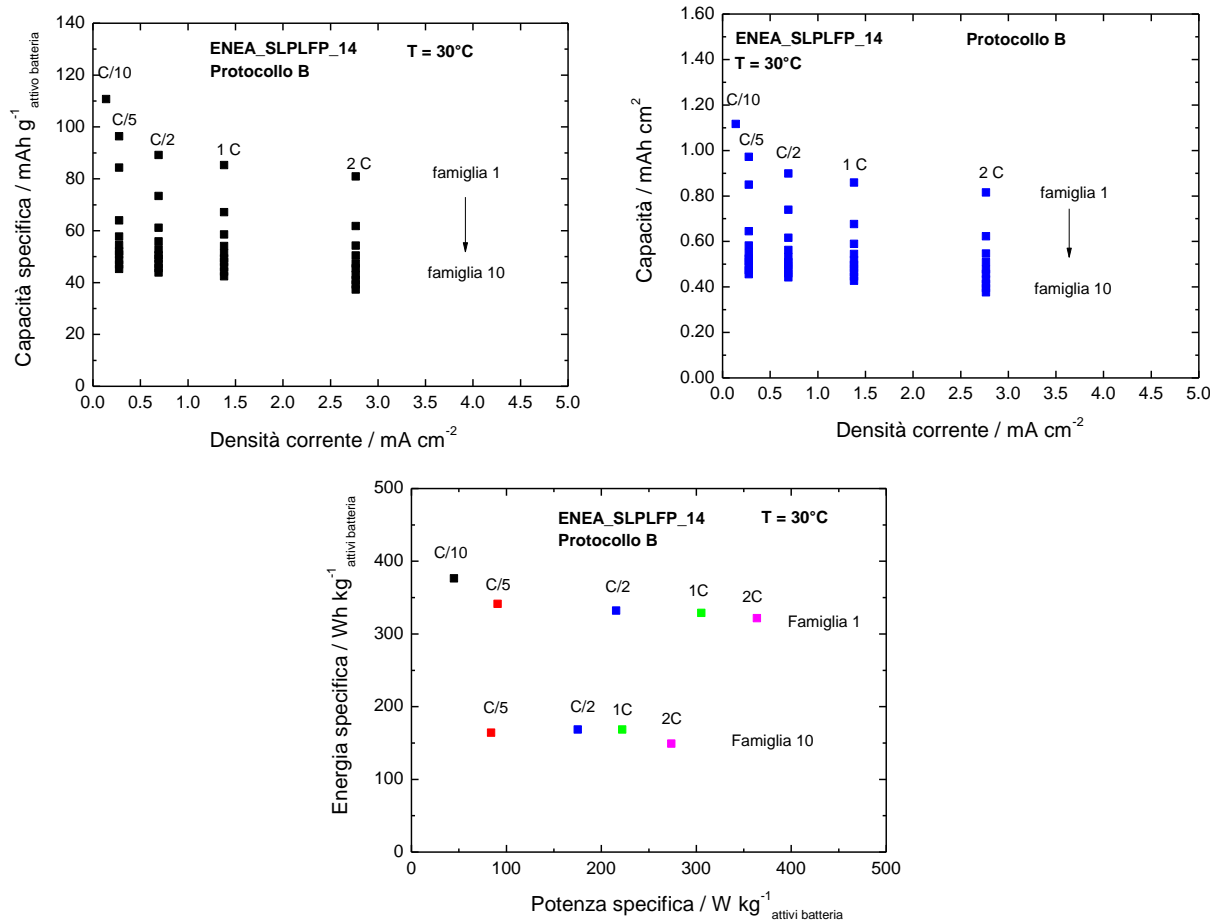


Figura 70. Capacità (in mAh g⁻¹ attivo batteria e in mAh cm⁻²) vs. densità di corrente in carica (mA cm⁻²) dalla 1^a alla 10^a famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg⁻¹ attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg⁻¹ attivo batteria) della 1^a e della 10^a famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_14 testata a 30°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off 4,0 V e 1,00 V.

In Figura 71 sono riportate le misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_14 appena assemblata, carica dopo il primo semiciclo di carica a C/10, scarica dopo il primo semiciclo di scarica a C/10, scarica dopo la prima famiglia di cicli e scarica a fine protocollo C.

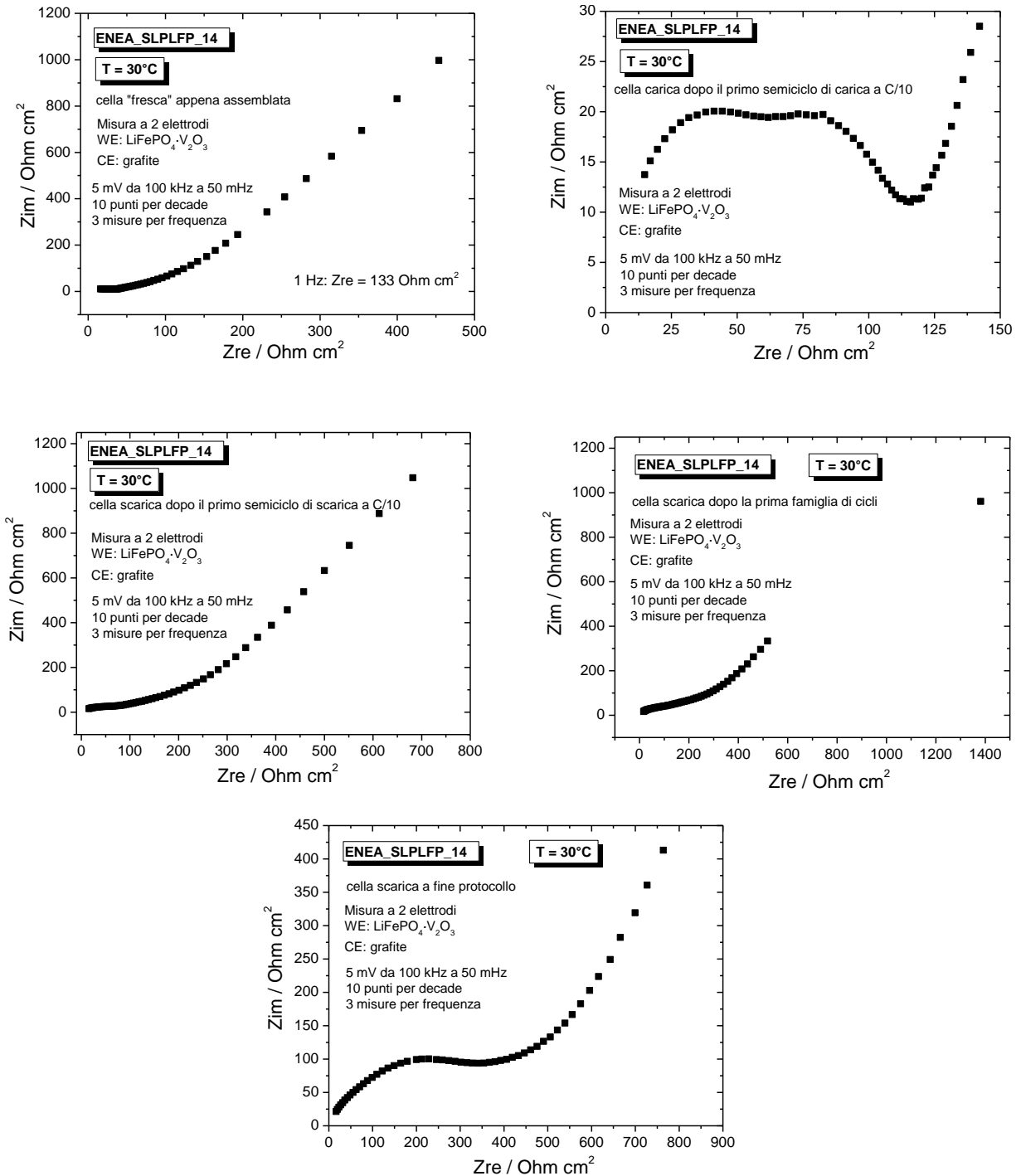


Figura 71. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_14 testata a 30°C secondo il protocollo B.

Batteria ENEA_SLPLFP_15 - Protocollo C - 30°C

La batteria ENEA_SLPLFP_15 è stata testata a 30°C secondo il protocollo C effettuando ciclazioni a differenti condizioni di scarica. In particolare, la batteria ha effettuato dieci famiglie di cicli composte ognuna da quattro cicli; ad ogni ciclo le cariche avvenivano alla stessa C-rate di C/5 (CC di C/5 fino a $E_{we}-E_{ce}$: 4,0 V, CV da 4,0 V fino a decadimento corrente C/50), mentre veniva incrementata la corrente di scarica (C/5, C/2, 1C e 2C) con cut-off di potenziale di 1 V.

In Figura 72 sono riportati i profili di potenziale di carica/scarica della batteria relativi al 1° ciclo a C/10 e al 1° ciclo della 1^a e della 10^a famiglia a C/5, mentre in Figura 73 sono riportati i profili di

potenziale vs. la capacità specifici relativi al 1° ciclo, alla 1^a e della 10^a famiglia di cicli secondo il Protocollo C.

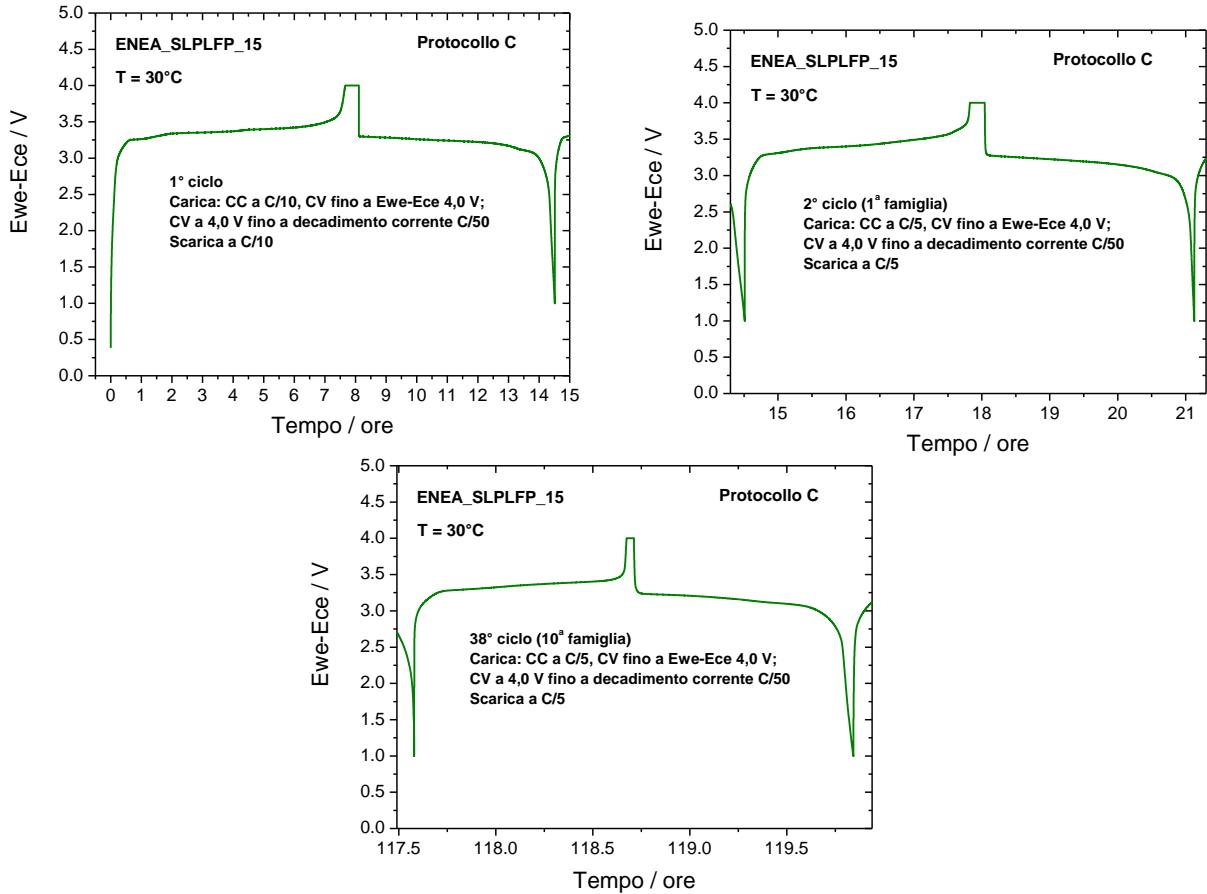


Figura 72. Profili di potenziale di carica/scarica della batteria ENEA_SLPLFP_15 relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a $E_{we}-E_{ce}$: 4,0 V, CV da 4,0 V fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° ciclo della 1^a e della 10^a famiglia di cicli a C/5 (CC di C/5 fino a $E_{we}-E_{ce}$: 4,0 V, CV da 4,0 V fino a decadimento corrente C/50). Batteria testata a 30°C secondo il protocollo C.

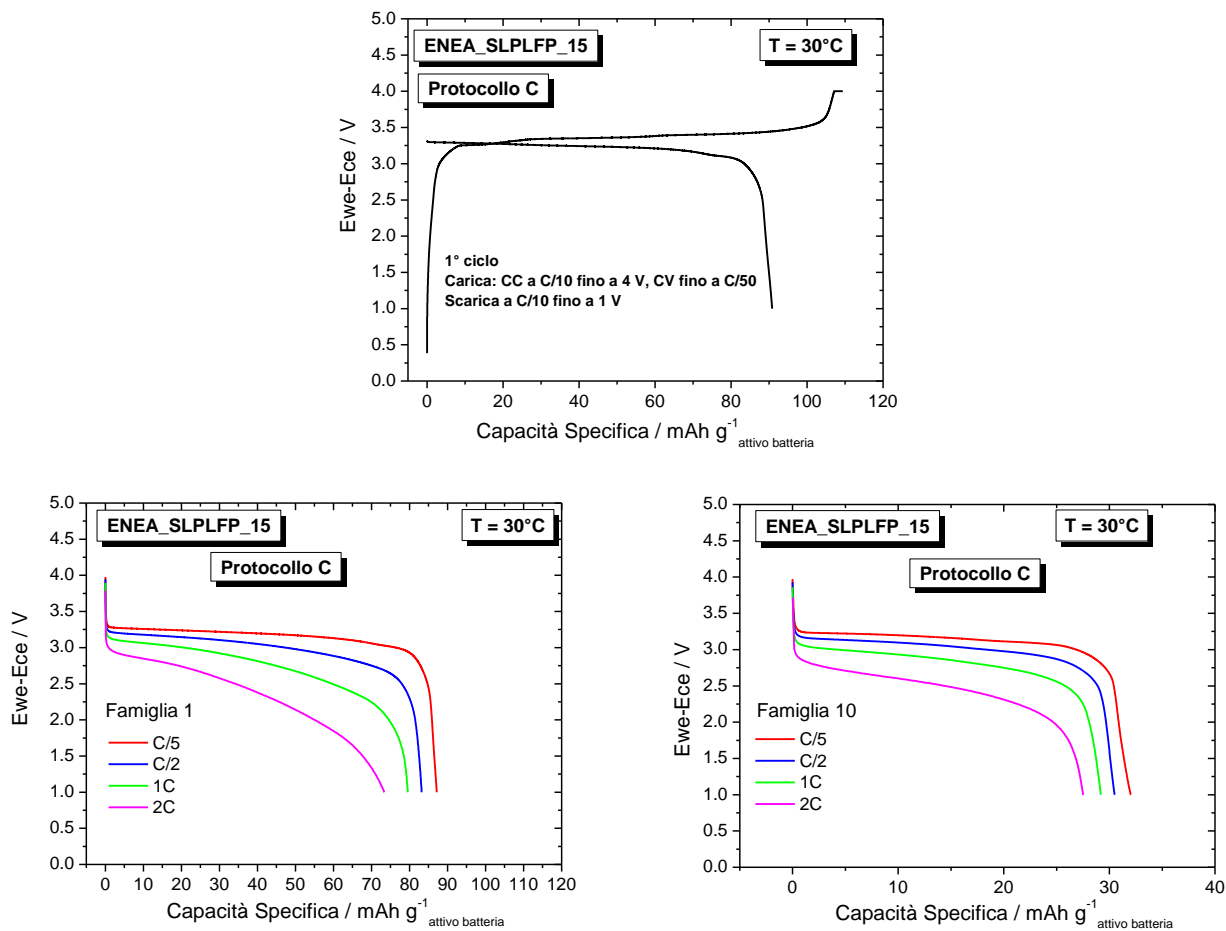


Figura 73. Profili di potenziale vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo e alla 1ª e alla 10ª famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_15 testata a 30°C secondo il protocollo C.

In Figura 74 sono riportate la capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) e l'efficienza coulombica della batteria in funzione del numero di cicli.

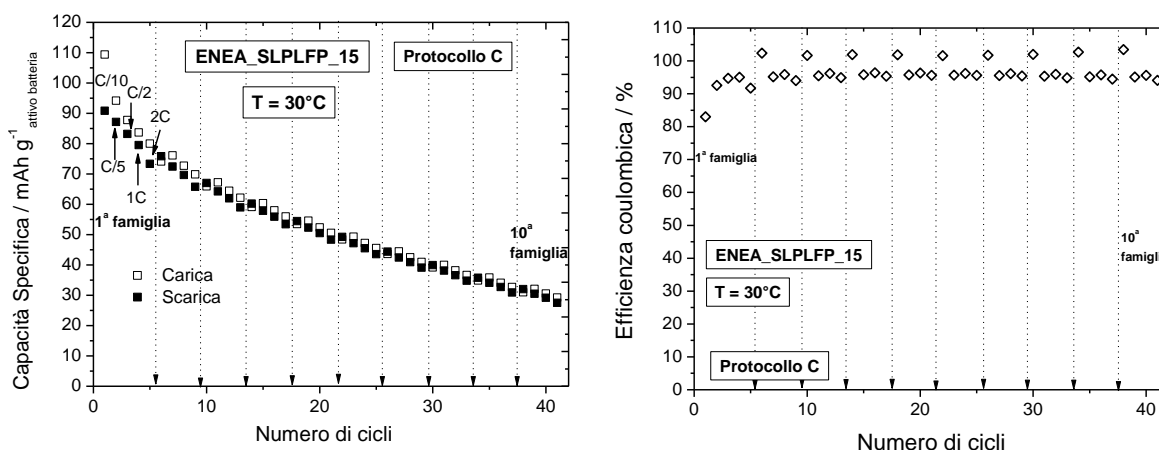


Figura 74. Capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_15 testata a 30°C secondo il protocollo C, con potenziali di cut-off di batteria tra 4,0 V e 1 V.

In Figura 75 sono riportate la capacità (in mAh g⁻¹ attivo batteria e in mAh cm⁻²) in funzione della densità di corrente in scarica dalla 1^a alla 10^a famiglia di cicli, e l'energia specifica in funzione della potenza specifica della batteria relativa alla 1^a e alla 10^a famiglia di cicli.

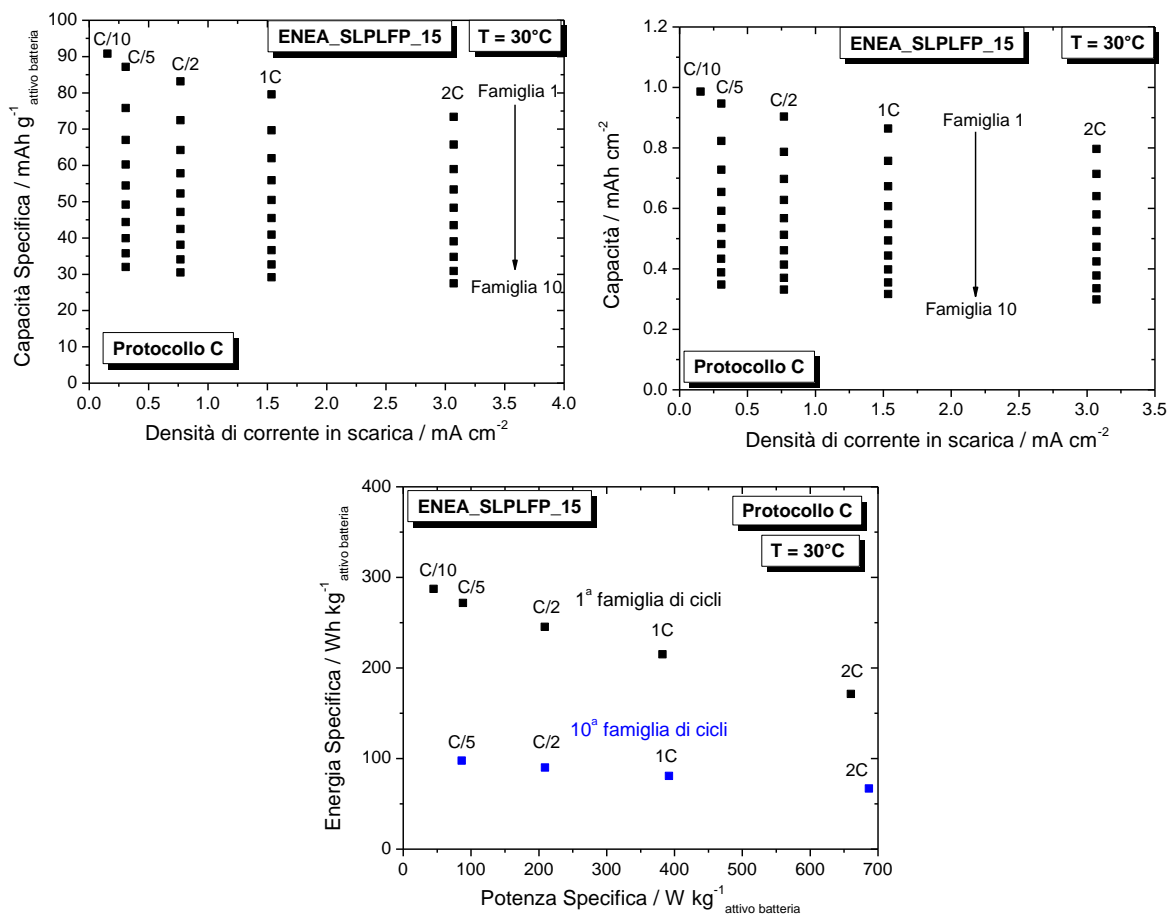
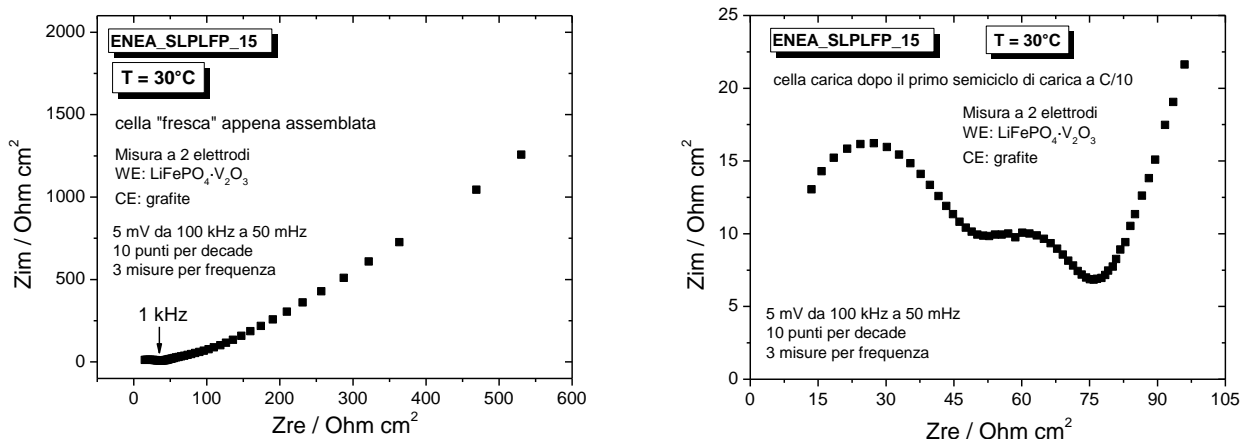


Figura 75. Capacità (in mAh g⁻¹ attivo batteria e in mAh cm⁻²) vs. densità di corrente in carica (mA cm⁻²) dalla prima alla decima famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg⁻¹ attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg⁻¹ attivo batteria) della prima e della decima famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_15 testata a 30°C secondo il protocollo C, con potenziali di cut-off di batteria tra 4,0 e 1,00 V.

In Figura 76 sono riportate le misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_15 appena assemblata, carica dopo il primo semiciclo di carica a C/10, scarica dopo il primo semiciclo di scarica a C/10, scarica dopo la prima famiglia di cicli, scarica a fine protocollo C.



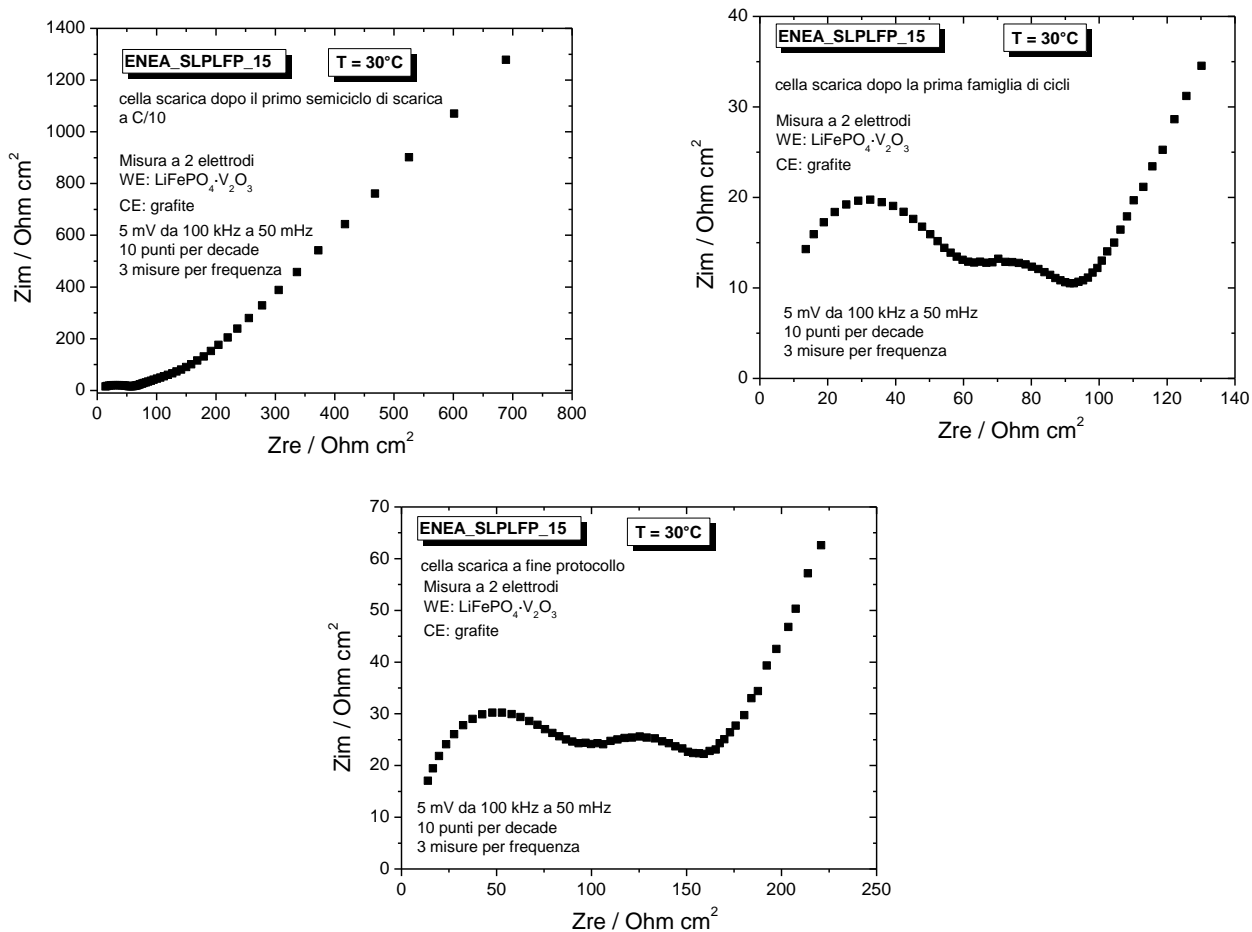


Figura 76. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_15 testata a 30°C secondo il protocollo C.

In Tabella 9 sono riassunti i valori di Impedenza (Z_{re}) misurata ad 1 Hz delle batterie testate a 30°C secondo i protocolli A, B e C.

Tabella 9. Valori di impedenza ad 1 Hz delle varie batterie testate a 30°C.

Batterie con elettrodo di riferimento di Li.

ENEA_SLPLFP_2 Protocollo A (30°C)

STATO BATTERIA	Zre a 1 Hz $\Omega \text{ cm}^2$
Cella fresca	39
cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	14
cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	40
cella scarica dopo 99 cicli a 1C	24

ENEA_SLPLFP_7 Protocollo B (30°C)

STATO BATTERIA	Zre a 1 Hz $\Omega \text{ cm}^2$
Cella fresca	91
cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	24
cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	66
cella scarica dopo la prima famiglia di cicli	64
cella scarica dopo la decima famiglia di cicli	78

ENEA_SLPLFP_13 Protocollo C (30°C)

STATO BATTERIA	Zre a 1 Hz $\Omega \text{ cm}^2$
Cella fresca	48
cella scarica dopo la decima famiglia di cicli	55

Batterie senza elettrodo di riferimento.

ENEA_SLPLFP_14 Protocollo B (30°C)

STATO BATTERIA	Zre misurata a 1 Hz $\Omega \text{ cm}^2$
Cella fresca	133
cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	117
cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	251
cella scarica dopo la prima famiglia di cicli	285
cella scarica dopo la decima famiglia di cicli	476

ENEA_SLPLFP_15 Protocollo C (30°C)

STATO BATTERIA	Zre misurata a 1 Hz $\Omega \text{ cm}^2$
Cella fresca	136
cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	78
cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	192
cella scarica dopo la prima famiglia di cicli	98
cella scarica dopo la decima famiglia di cicli	165

Batterie testate a 50°C

Batteria ENEA_SLPLFP_9 - Protocollo A - 50°C

La batteria ENEA_SLPLFP_9 è stata testata a 50°C secondo il Protocollo A effettuando una ciclazione standard a 1C, per 100 cicli.

In Figura 77 sono riportati i profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 e al 2° e 100° ciclo a 1C.

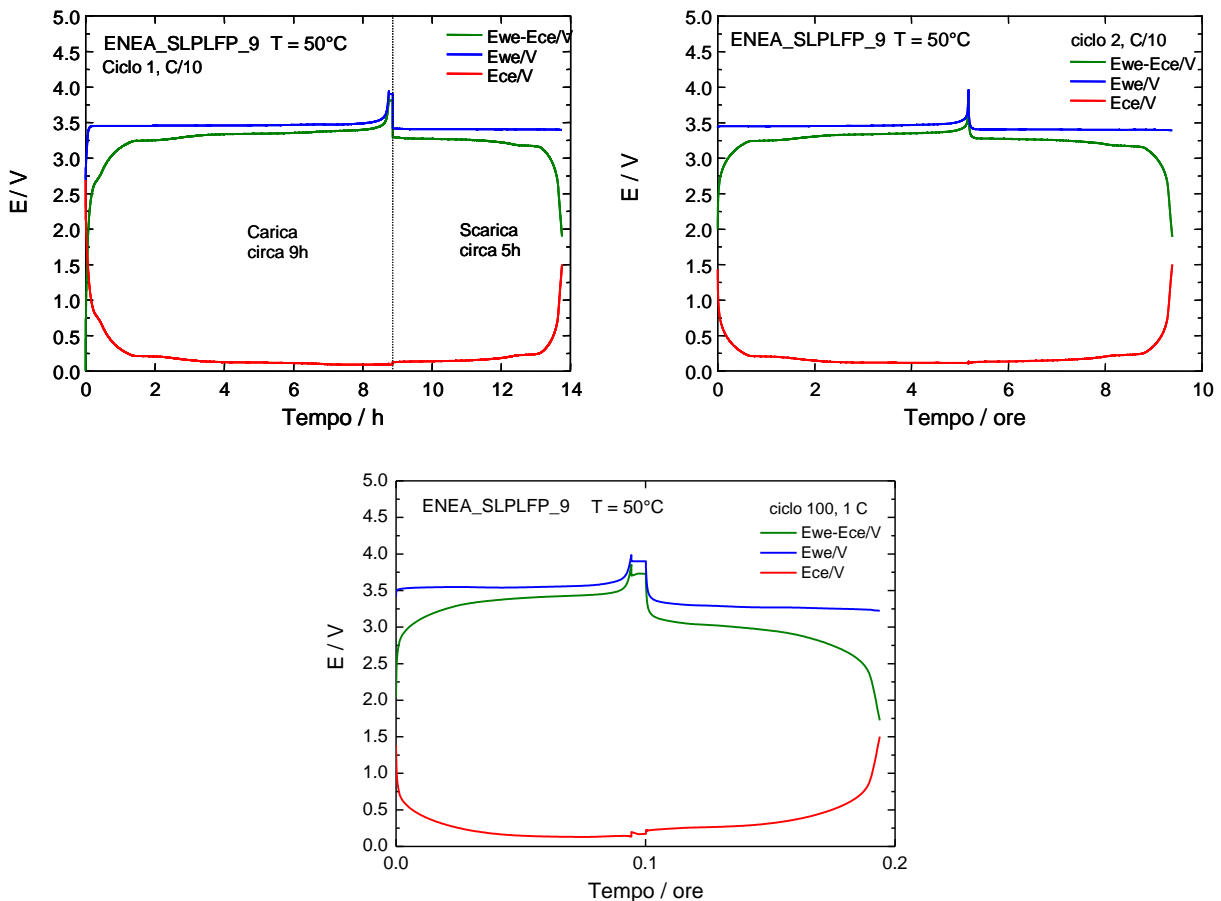


Figura 77. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al primo ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 2° e 100° ciclo a 1C (CC a C/1 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/10; scarica a C/1). Batteria ENEA_SLPLFP_9 testata a 50°C secondo il protocollo A.

In Figura 77 sono riportati i profili di batteria tensione vs. capacità specifici ai cicli 1, 2, 3 e 10 e ai cicli 1, 5, 10, 50 e 100.

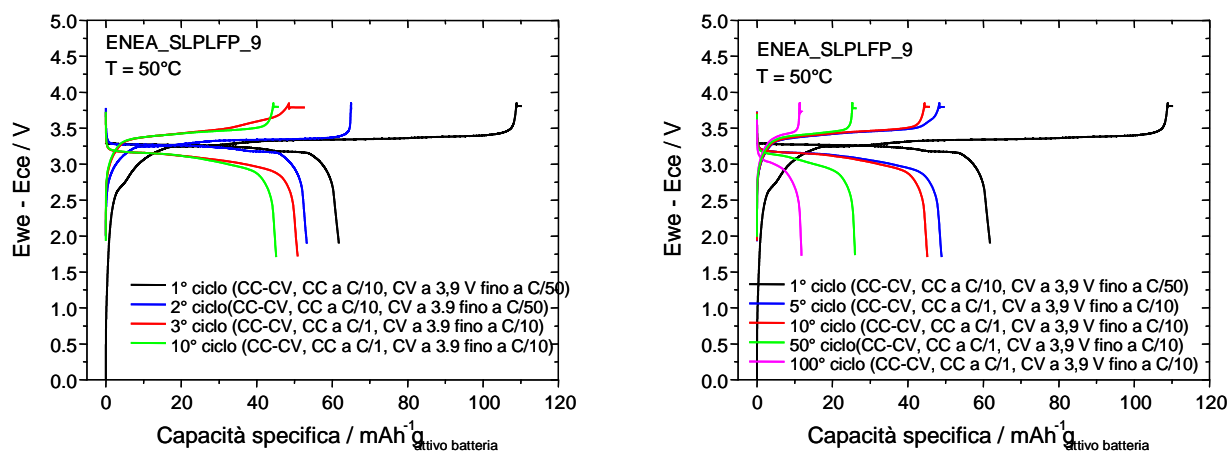


Figura 78. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi ai cicli 1, 2, 3 e 10 e ai cicli 1, 5, 10, 50 e 100. Batteria ENEA_SLPLFP_9 testata a 50°C secondo il protocollo A.

In Figura 79 sono riportate la capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) e l'efficienza coulombica della batteria in funzione del numero di cicli.

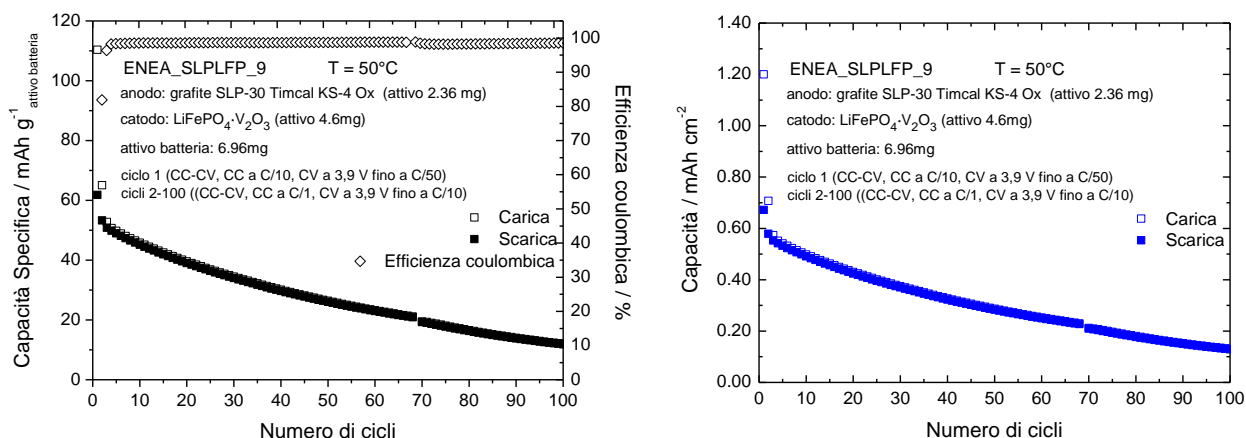


Figura 79. Capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_9 testata a 50°C secondo il protocollo A con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

In Figura 80 sono riportate le misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_9 appena assemblata, carica dopo il primo semiciclo di carica a C/10, scarica dopo il primo semiciclo di scarica a C/10, scarica a fine protocollo A.

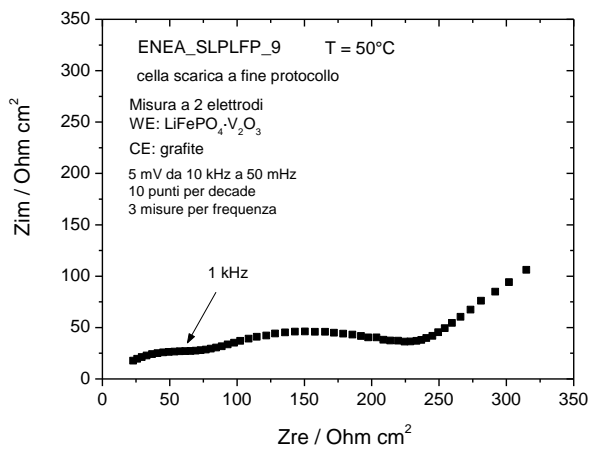
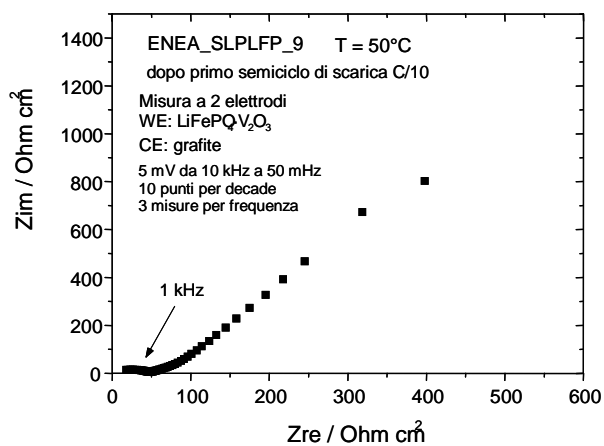
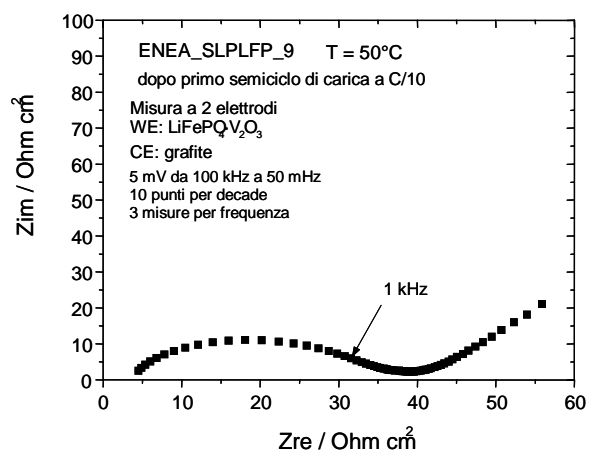
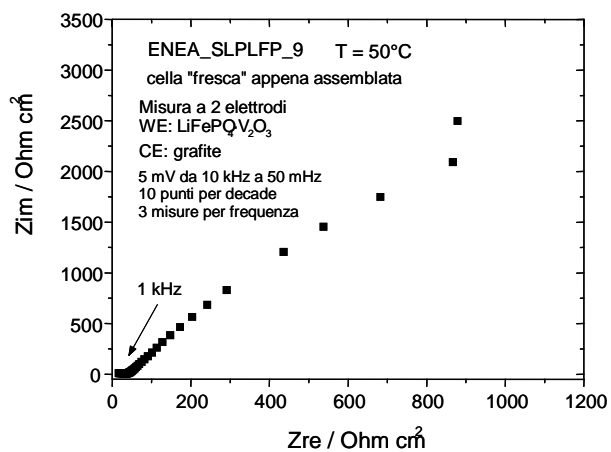


Figura 80. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_9 testata a 50°C secondo il protocollo A.

Batteria ENEA_SLPLFP_11 - Protocollo B - 50°C

La batteria ENEA_SLPLFP_11 è stata testata a 50°C secondo il protocollo B effettuando ciclazioni a differenti condizioni di carica. La batteria ha effettuato undici famiglie di cicli composte ognuna da quattro cicli; ad ogni ciclo veniva incrementata la corrente di carica (C/5, C/2, 1C e 2C), mentre le scariche avvenivano tutte alla stessa C-rate di C/5.

In Figura 81 sono riportati i profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 e al 1° ciclo della 1^a e dell'11^a famiglia di cicli a C/5.

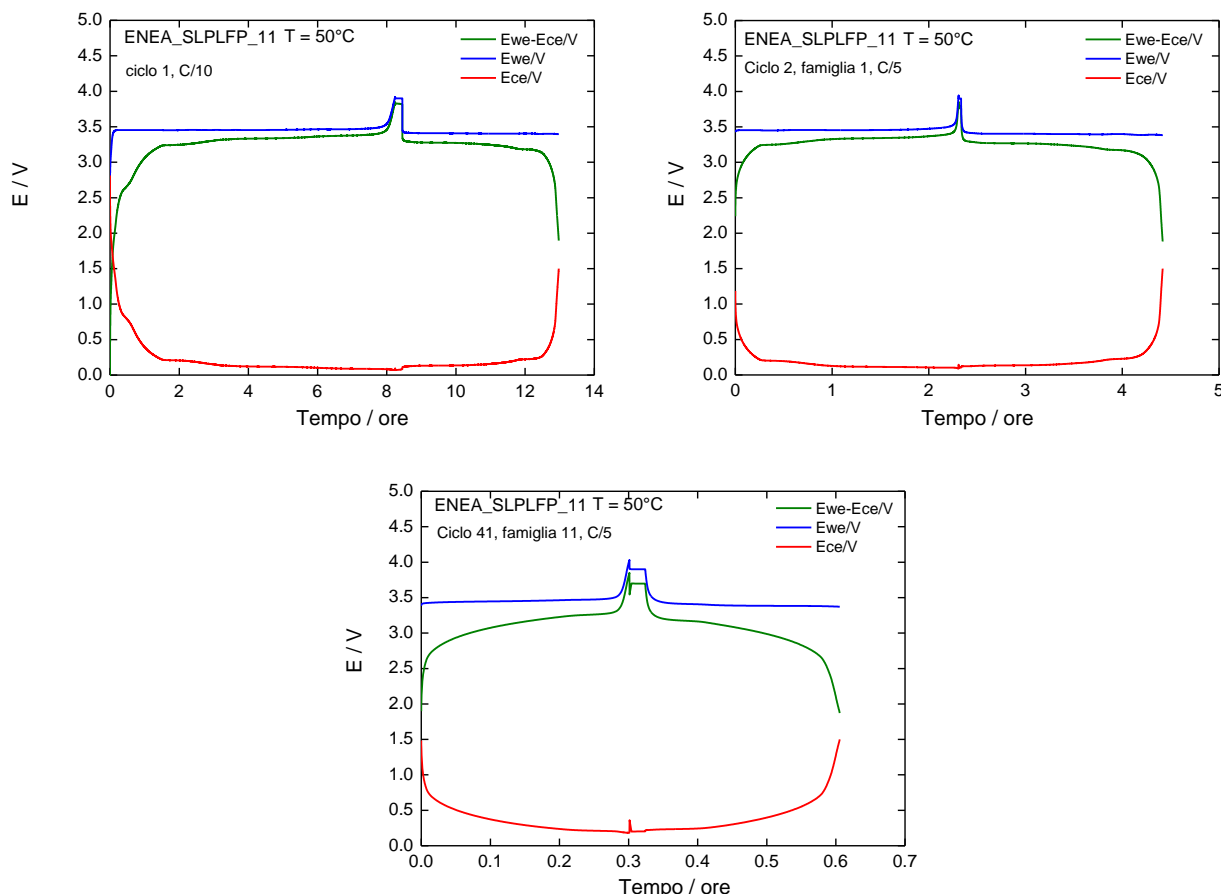


Figura 81. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° ciclo della prima e dell'undicesima famiglia di cicli a C/5 (CC a C/5 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente 1/10 di C/5). Batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B.

In Figura 82 sono riportati i profili di potenziale della batteria tensione vs. la capacità specifica relativi al 1° ciclo e alla 1^a e all'11^a famiglia di cicli, mentre in Figura 83 sono riportate la capacità specifica (in mAh g⁻¹ attivo batteria) e l'efficienza coulombica della batteria in funzione del numero di cicli.

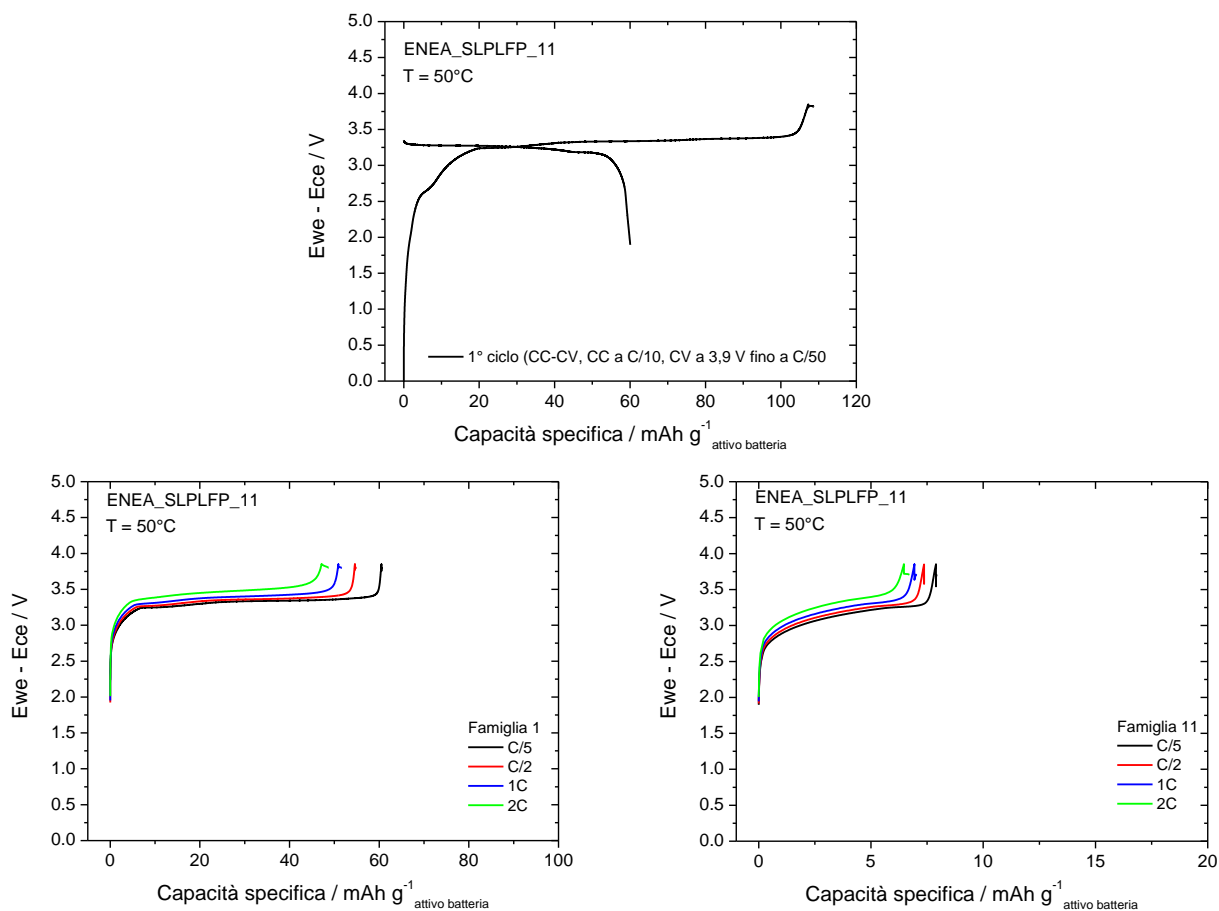


Figura 82. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla prima e all'undicesima famiglia di cicli. Batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B.

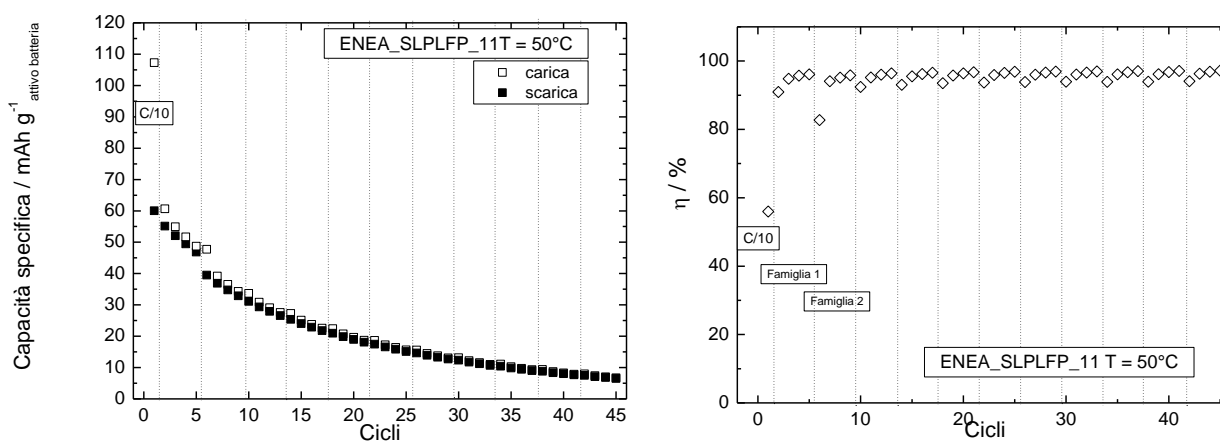


Figura 83. Capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

In Figura 84 sono riportate la capacità (in mAh g⁻¹ attivo batteria e in mAh cm⁻²) in funzione della densità di corrente in carica dalla 1^a all'11^a famiglia di cicli, e l'energia specifica in funzione della potenza specifica della batteria relativa alla 1^a e all'11^a famiglia di cicli.

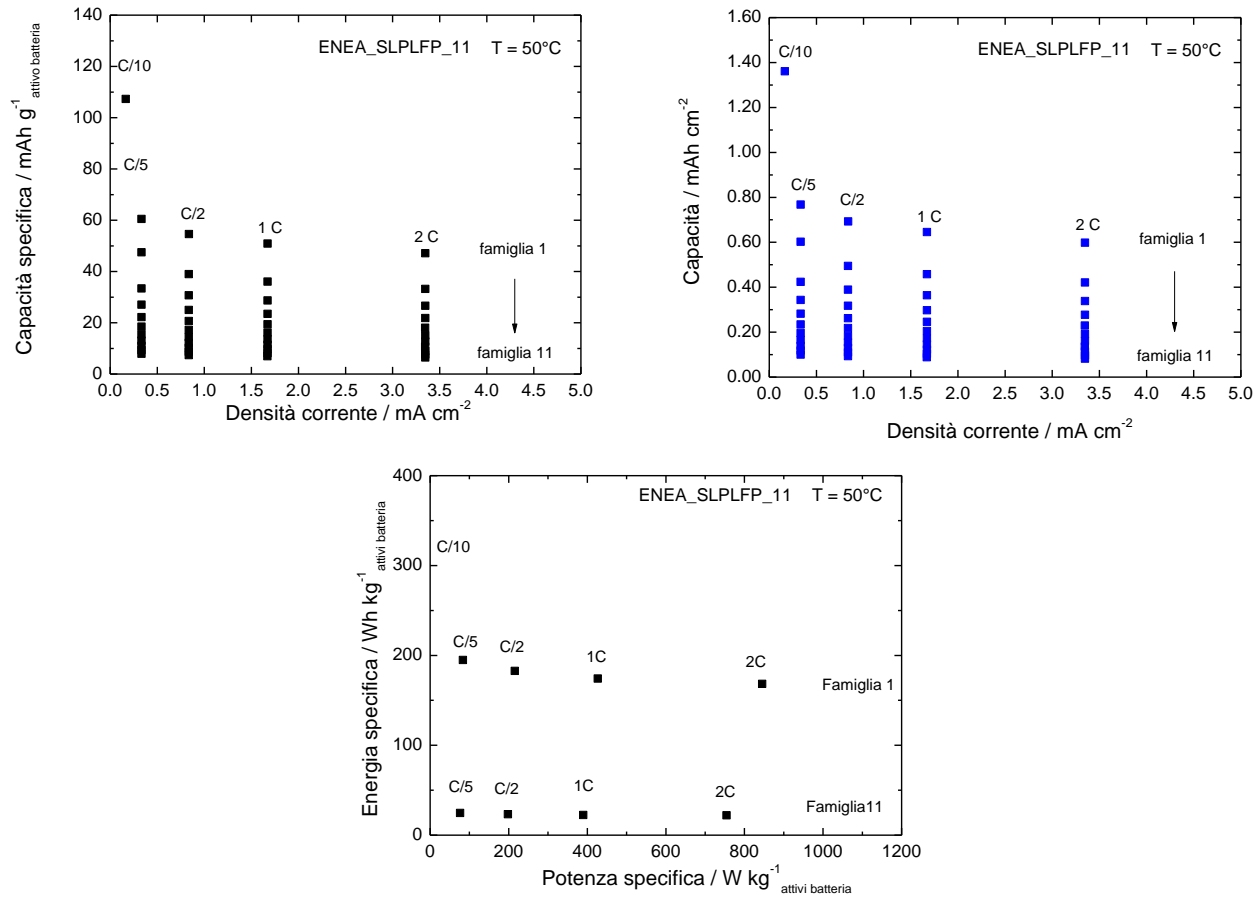
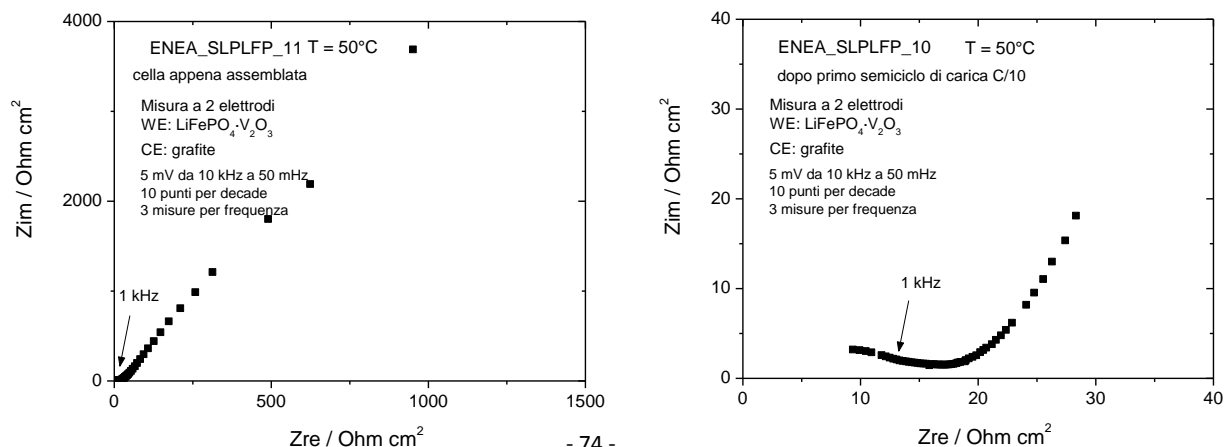


Figura 84. Capacità (in mAh g⁻¹ attivo batteria e in mAh cm⁻²) vs. densità di corrente in carica (mA cm⁻²) dalla prima all'undicesima famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg⁻¹ attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg⁻¹ attivo batteria) della prima e dell'undicesima famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

In Figura 85 sono riportate le misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_11 appena assemblata, carica dopo il primo semiciclo di carica a C/10, scarica dopo il primo semiciclo di scarica a C/10, scarica dopo la prima famiglia di cicli, scarica dopo l'undicesima famiglia di cicli a fine protocollo B.



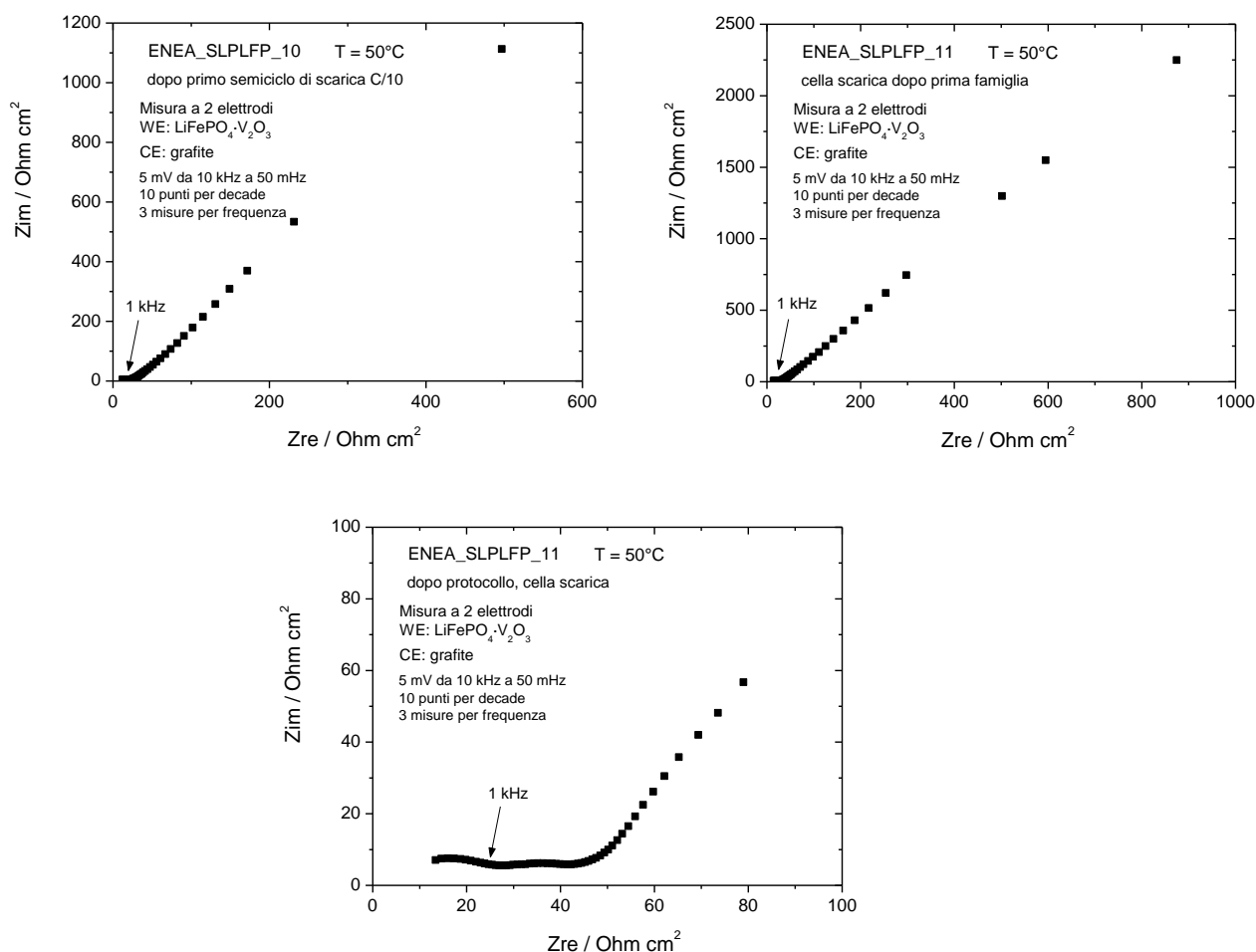
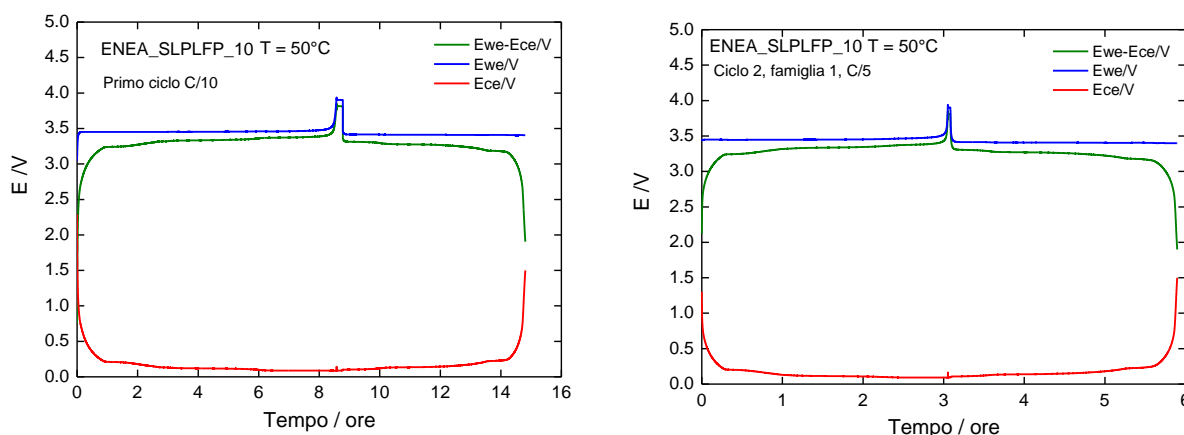


Figura 85. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_11 testata a 50°C secondo il protocollo B.

Batteria ENEA_SLPLFP_10 - Protocollo C - 50°C

La batteria ENEA_SLPLFP_10 è stata testata a 50°C secondo il protocollo C effettuando ciclagioni a differenti condizioni di scarica. In particolare, la batteria ha effettuato dieci famiglie di cicli composte ognuna da quattro cicli; ad ogni ciclo le cariche avvenivano tutte alla stessa C-rate di C/5 (CC di C/5 fino a E_{we} : 3,90 V vs. Li, CV da 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50), mentre veniva incrementata la corrente di scarica (C/5, C/2, 1C e 2C).

In Figura 86 sono riportati i profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 e al 1° ciclo della prima e dell'ottava famiglia di cicli a C/5.



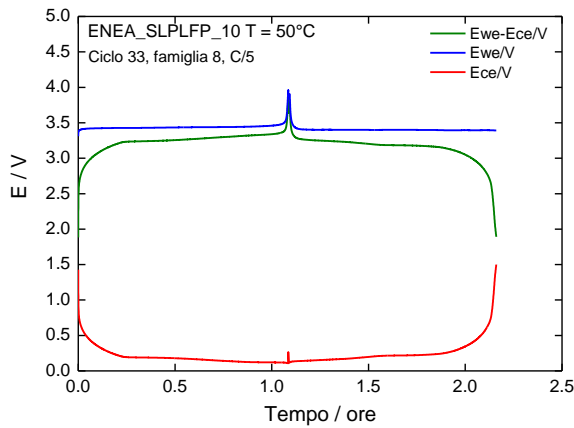


Figura 86. Profili di carica/scarica della batteria, del catodo e dell'anodo relativi al 1° ciclo a C/10 (CC a C/10 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente C/50; scarica a C/10) e al 1° ciclo della prima e dell'ottava famiglia di cicli a C/5 (CC a C/5 fino a E_{we} 3,90 V vs. Li, CV da E_{we} 3,90 V vs. Li fino a decadimento corrente 1/10 di C/5). Batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C.

In Figura 87 sono riportati i profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla 1^a e all'8^a famiglia di cicli., mentre in Figura 88 sono riportate la capacità specifica (in mAh g⁻¹ attivo batteria) e l'efficienza coulombica della batteria in funzione del numero di cicli

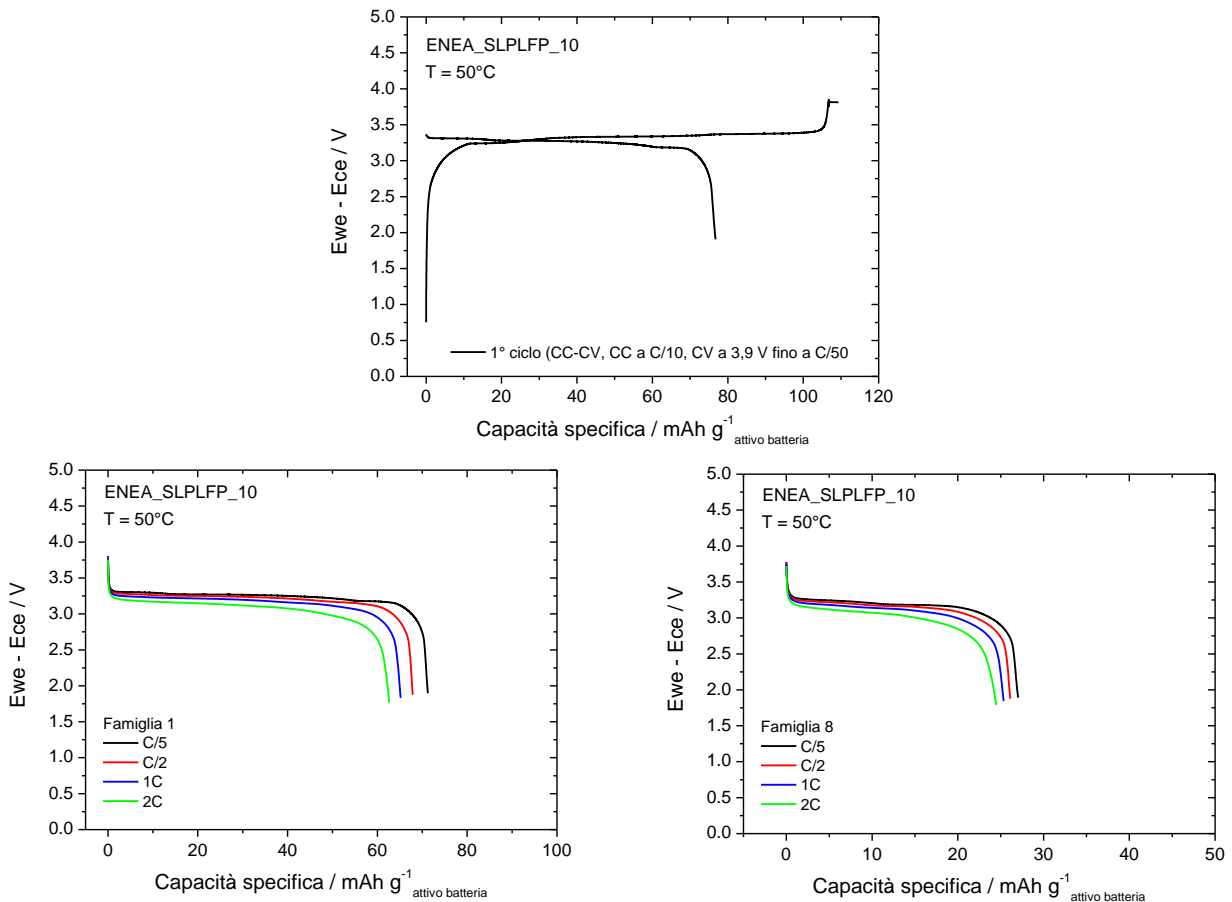


Figura 87. Profili di batteria tensione vs. capacità specifica relativi al 1° ciclo, alla 1^a e all'8^a famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C.

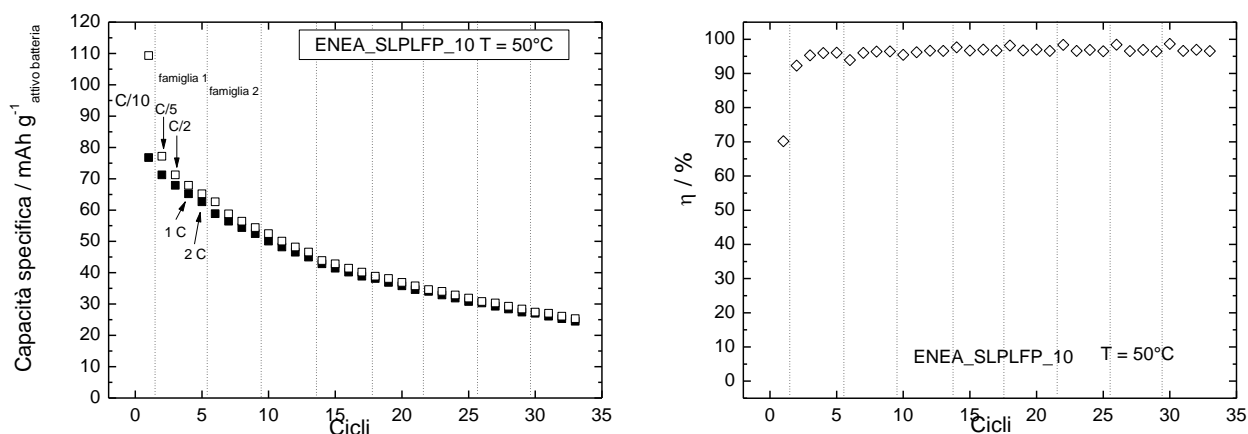


Figura 88. Capacità specifica (in mAh g^{-1} attivo batteria) ed efficienza coulombica in funzione del numero di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

In Figura 89 sono riportate la capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) in funzione della densità di corrente in scarica dalla prima alla decima famiglia di cicli, e l'energia specifica in funzione della potenza specifica relativa alla prima e all'ottava famiglia di cicli.

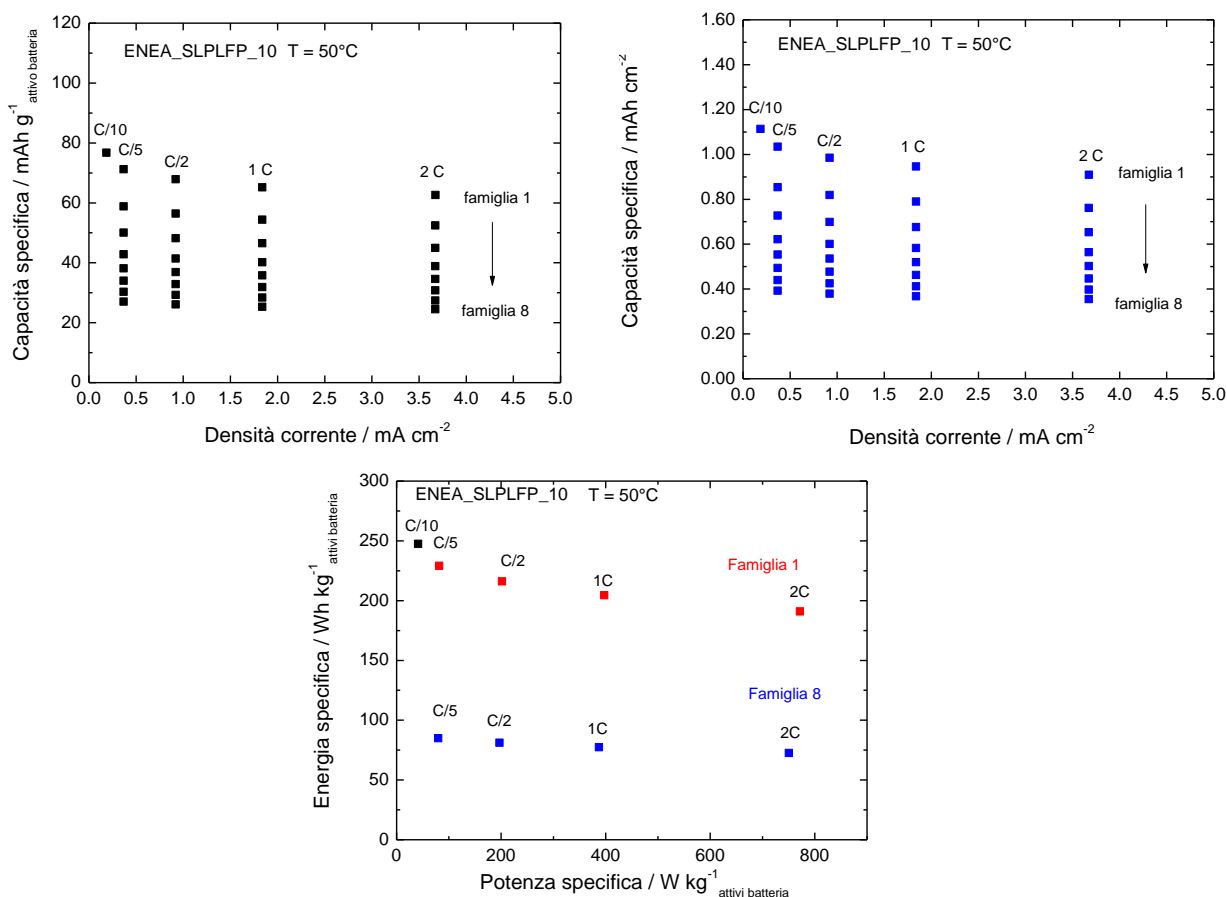


Figura 89. Capacità (in mAh g^{-1} attivo batteria e in mAh cm^{-2}) vs. densità di corrente in carica (mA cm^{-2}) dalla prima all'ottava famiglia di cicli ed energia specifica (Wh kg^{-1} attivo batteria) vs. potenza specifica (W kg^{-1} attivo batteria) della prima e dell'ottava famiglia di cicli della batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C, con potenziali di cut-off di batteria tra 3,85 e 1,00 V.

In Figura 90 sono riportate le misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_10 appena assemblata, carica dopo il primo semiciclo di carica a C/10, scarica dopo il primo semiciclo di scarica a C/10, scarica dopo la prima famiglia di cicli, scarica a fine protocollo C.

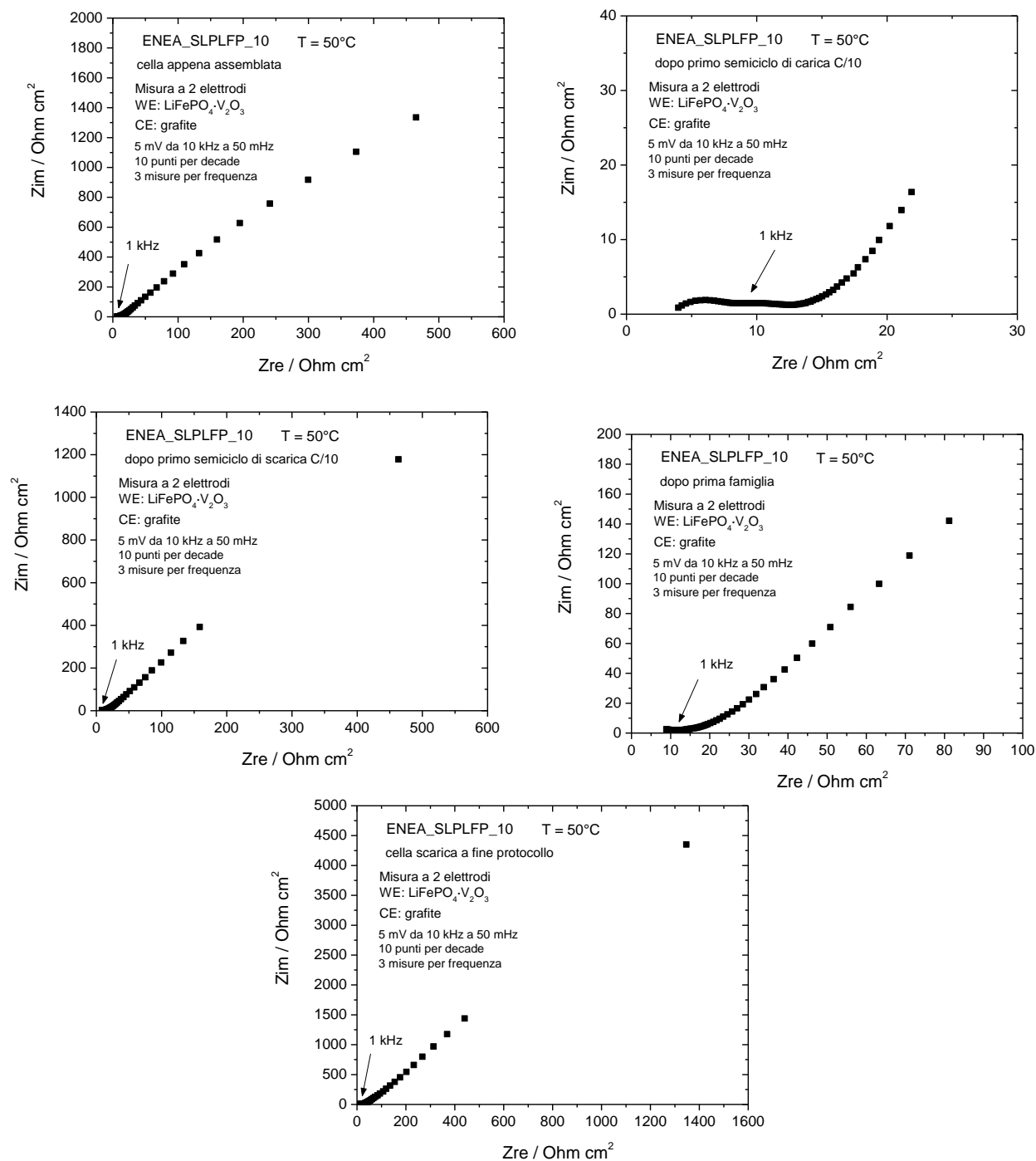


Figura 90. Misure di impedenza effettuate sulla batteria ENEA_SLPLFP_10 testata a 50°C secondo il protocollo C.

In Tabella 10 sono riassunti i valori di impedenza (Z_{re}) misurata ad 1 Hz per le batterie testate a 50°C secondo i protocolli A, B e C.

Tabella 10. Valori di impedenza misurata ad 1 Hz delle batterie testate a 50°C.

Batterie testate con elettrodo di riferimento di Li.

ENEA_SLPLFP_9 Protocollo A (50°C)

STATO BATTERIA	Zre misurata a 1 Hz $\Omega \text{ cm}^2$
Cella fresca	91
cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	43
cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	96
cella scarica dopo 99 cicli a 1C	229

ENEA_SLPLFP_11 Protocollo B (50°C)

STATO BATTERIA	Zre misurata a 1 Hz $\Omega \text{ cm}^2$
Cella fresca	66
cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	20
cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	51
cella scarica dopo la prima famiglia di cicli	78
cella scarica dopo la decima famiglia di cicli	49

ENEA_SLPLFP_10 Protocollo C (50°C)

STATO BATTERIA	Zre misurata a 1 Hz $\Omega \text{ cm}^2$
Cella fresca	43
cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	15
cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	35
cella scarica dopo la prima famiglia di cicli	27
cella scarica dopo la decima famiglia di cicli	85

CONCLUSIONI

Elettrodi di LiFePO₄ commerciale

E' stata ottimizzata la formulazione e la preparazione di elettrodi a base di un LiFePO₄ commerciale dell'Advanced Lithium Electrochemistry Co., Ltd (LiFePO₄ 90% p/p). Gli elettrodi sono stati caratterizzati in EC:DMC 1:1 LiPF₆ 1M a T = 10°, 30° e 50°C, mediante cicli galvanostatici di carica/scarica a diverse C-rate (C/10, C/5, C/3 e 1 C) in celle vs. Li. A 30°C la capacità specifica di scarica a C/10 era di 160 mAh/g_{LiFePO₄} (1 mAh/cm²) e a 1C di 140 mAh/g_{LiFePO₄}, con perdita di capacità dell'11% su 200 cicli (0,06 % / ciclo). Si conclude che gli elettrodi preparati con il suddetto LiFePO₄ commerciale hanno fornito ottime prestazioni elettrochimiche e tali elettrodi sono stati utilizzati per l'assemblaggio delle batterie litio-ione.

Nuovi materiali elettrodi: LiMnPO₄ e LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄: sintesi e caratterizzazione

Sono state eseguite diverse sintesi sol-gel dei suddetti materiali partendo da diversi precursori. Sono state testate in EC:DMC 1:1 LiPF₆ 1M a T = 30° e 50°C due diverse formulazioni di elettrodo 85%p/p (o 70%) di materiale attivo. Valori di capacità specifica superiori a 100 mAh/g_{attivo} sono stati ottenuti solo nel caso del LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ a C/10 e T = 50°C. Questi materiali elettrodi sono ancora "giovani" e richiedono ulteriori studi di ottimizzazione.

Batterie litio-ione: Grafite SLP/EC-DMC LiPF₆/LiFePO₄·V₂O₃

La caratterizzazione elettrochimica eseguita dall'Università di Bologna delle batterie, con elettrodi bilanciati, è stata effettuata seguendo i tre protocolli concordati con ENEA a due diverse temperature di lavoro (30 e 50°C):

Protocollo A: ciclazione standard (1C);

Protocollo B: ciclazioni a differenti condizioni di carica;

Protocollo C: ciclazioni a differenti condizioni di scarica.

Protocollo A (30°C): valutazione stabilità al ciclaggio su 100 cicli a 1C

- capacità iniziale >1 mAh cm⁻²;
- perdita di capacità dopo 100 cicli del 20%;
- efficienza elevata ca. 100%.

Protocollo B (30°C): valutazione prestazioni in carica a diverse C-rate

- capacità iniziale > 1 mAh cm⁻²;
- bassa perdita di capacità di carica e quindi di energia a diverse C-rate all'interno di una stessa famiglia di cicli;
- valori di efficienza >90%, aumentano all'interno di una stessa famiglia;
- perdite di capacità passando dalla 1^a alla 10^a famiglia di cicli maggiori nel caso delle batterie testate con RE (cut-off WE= 3,9 V vs.Li) rispetto a quelle testate senza RE (cut-off di batteria 4,0V) che si riflettono sui valori di energia specifica.

Protocollo C (30°C): valutazione prestazioni in scarica a diverse C-rate

- capacità iniziale > 1 mAh cm⁻²;
- bassa perdita di capacità di scarica e quindi di energia a diverse C-rate all'interno di una stessa famiglia di cicli;
- valori di efficienza >90%, aumentano all'interno di una stessa famiglia;

- valori di energia specifica maggiore rispetto a quelli relativi al protocollo B, ma si registra ancora un calo passando dalla prima all'ultima famiglia di cicli di capacità e quindi di energia.

Per quanto riguarda le *caratterizzazioni mediante i tre protocolli effettuate a 50°C* si osserva un calo sia di energia che di potenza per le celle testate secondo i protocolli B e C rispetto ai test effettuati a 30°C. Per quanto riguarda il protocollo A, si evidenzia una minor stabilità a ripetuti cicli a 1C (perdita dell'80% della capacità) rispetto ad analogo protocollo effettuato a 30°C.

In sintesi:

- per tutte le batterie assemblate la capacità iniziale era superiore a 1 mAh cm^{-2} in accordo con le raccomandazioni ENEA;
- tutte le batterie hanno mostrato buone prestazioni iniziali ad elevate C-rate; questo si traduce in valori elevati di Energia e Potenza iniziali;
- la batteria sottoposta al protocollo A a 30°C ha mostrato un calo di prestazioni del 20%; le altre batterie sottoposte al protocollo A a 50°C ed ai protocolli B e C, a 30°C e a 50°C, hanno mostrato dei cali di prestazioni superiori. Si sottolinea che i valori della componente reale dell'impedenza ad 1 Hz delle batterie scariche dopo il primo ciclo e dopo l'ultima famiglia di cicli nel caso delle batterie con RE erano inferiori rispetto ai valori delle batterie senza RE e aventi cut-off di potenziale sulla batteria.