



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Idruri metallici come materiale anodico per batterie litio-ione

D. Mirabile Gattia, G. Vanga, M.R. Mancini

Report RdS/PTR(2019)/095

IDRURI METALLICI COME MATERIALE ANODICO PER BATTERIE LITIO-IONE

D. Mirabile Gattia¹, G. Vanga², M.R. Mancini¹

¹ENEA - CR Casaccia - SSPT-PROMAS-MATPRO

²ENEA – CR Casaccia - DTE-PCU-IPSE

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: *1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"*

Work package: *"WP1 - Accumulo elettrochimico"*

Linea di attività: *LA5 - Idruri metallici come materiale anodico per batterie litio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosinì

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI.....	7
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	18

Sommario

Il presente rapporto descrive lo studio effettuato sull'utilizzo di idruri metallici per la realizzazione di elettrodi in batterie del tipo litio-ione. Gli idruri metallici sono un materiale di estremo interesse nell'ambito dell'accumulo di energia, sia per l'utilizzo come materiali per lo stoccaggio di idrogeno, sia come materiale per l'utilizzo in sistemi elettrochimici. Il loro utilizzo in applicazioni elettrochimiche presenta però particolari criticità. In questo rapporto tecnico, vengono riportati i risultati preliminari di preparazione e caratterizzazione dell'idruro di magnesio nanometrico. Le attività sperimentali hanno previsto da una parte il processamento di idruro di magnesio mediante trattamenti meccanici ad alta energia, effettuata mediante un sistema di macinazione con sfere, e dall'altra la preparazione di un campione ciclato in idrogeno, come confronto, al fine di valutarne le proprietà per il loro uso in batterie al litio. Il materiale realizzato è stato caratterizzato dal punto di vista microstrutturale mediante diffrazione di raggi X, microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS) e area superficiale (BET). Le misure sperimentali hanno mostrato una modifica delle caratteristiche microstrutturali e morfologiche delle particelle di idruro di magnesio. In particolare, lo studio preliminare fornisce dei dati utili per il confronto dei diversi campioni che verranno testati dal punto di vista elettrochimico e pone le basi per mettere a punto strategie di processo delle polveri idonee alla preparazione di elettrodi per batterie al litio.

1 Introduzione

Le batterie possono stoccare energia in forma pulita e in maniera efficiente e trovano largo impiego in applicazioni che vanno dall'alimentazione di piccoli dispositivi fino ai veicoli elettrici. La richiesta futura in termini di prestazioni riguarda una maggiore potenza ed energia specifica, elevata velocità di scarica, stabilità al ciclaggio e ridotta velocità di auto-scarica. Affianco a queste richieste prestazionali occorre considerare anche l'abbondanza degli elementi privilegiando l'uso di materiali non tossici e compatibili con l'ambiente.

Attualmente le batterie al litio in commercio sono basate sull'intercalazione di ioni litio e presentano anodi in grafite e catodi a base di ossidi metallici litiati. In termini di capacità: per la grafite capacità gravimetrica teorica è pari a ~ 370 mAh/g; capacità volumetrica: ~ 840 mAh/l (1 ione di litio intercalato ogni 6 di carbonio); per il catodo, generalmente in ossidi NCM, nichel-colbalto-manganese, capacità teorica limitata a ~ 250 mAh/g (in pratica lo stoccaggio di 1 Li, ovvero 1 elettrone, per metallo di transizione come centro di ossido-riduzione). Utilizzando questi elettrodi l'energia specifica fornita considerando il peso dell'intera batteria è pari a 120 Wh/kg [1]. Al fine di aumentare la capacità anodica in batterie litio-ione oltre quella prevista dagli standard industriali attuali, sono stati studiati materiali alternativi come il silicio, ossidi, fluoruri e idruri di metalli di transizione. Tra questi materiali, gli idruri metallici presentano quattro volte la capacità gravimetrica della grafite e hanno una capacità volumetrica elevata, che può superare quella del litio metallico. Inoltre, presentano elevata capacità in un intervallo di valori di potenziale sicuro: 0.1-1 V rispetto a Li^+/Li^0 e recenti ricerche dimostrano come sia possibile utilizzare questi materiali per realizzare batterie allo stato solido, come descritto in [2].

In passato gli idruri metallici sono stati utilizzati nelle batterie, quali le Ni-MH, che utilizzano come anodo un idruro metallico come sostituto del cadmio delle batterie Ni-Cd. Gli idruri utilizzati in questo tipo di batterie devono assicurare una elevata capacità di stoccaggio di idrogeno, idonee cinetiche di assorbimento e desorbimento di idrogeno, peso e costi contenuti, idoneo comportamento al ciclaggio e resistenza alla corrosione in ambiente alcalino. Per le batterie secondarie Ni-MH, realizzate nel 1980, la ricerca si è concentrata su leghe del tipo AB_5 (in genere leghe di Ni con terre rare) o leghe del tipo AB_2 (in genere leghe a base Ti, V, Zr). Il vantaggio delle batterie basate su idruri metallici risiede anche nel fatto che, rispetto alle batterie dove l'anodo è realizzato con Cd, oppure Zn o Fe, dove le reazioni di ossido-riduzione alla base della carica e scarica della batteria avvengono con la formazione e la dissociazione di un ossido che non è un buon conduttore elettrico, l'idrogeno viene reversibilmente legato con una lega metallica in grado di assicurare ancora una buona conducibilità elettrica sia in carica che in scarica. A causa della ridotta quantità di idrogeno stoccata in queste leghe (per LaNi_5 è pari a circa 1.4 per cento in peso di idrogeno mentre una lega ZrMn ne assorbe circa l'1.7% in peso) e della elevata densità degli elementi di lega, la capacità specifica degli elettrodi rimane comunque bassa.

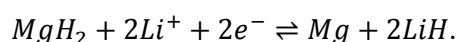
Gli idruri metallici sono un'interessante categoria di materiali che trovano applicazioni in diversi settori energetici. Le reazioni con l'idrogeno, assorbimento e desorbimento, sono, per alcune tipologie di idruri, completamente reversibili. Per questo motivo questi materiali sono stati largamente studiati per lo stoccaggio di idrogeno. Ci sono alcuni punti a favore dell'utilizzo degli idruri nelle batterie. Per prima cosa questi materiali presentano un'ampia finestra elettrochimica. Le batterie a ioni litio e sodio presentano problemi di sicurezza legati alla volatilità e infiammabilità dei solventi che vengono utilizzati al loro interno. Potenziali alternative sono rappresentate da solfuri o ossidi [3]. Però nessuno di questi elettroliti ancora assolve a tutti i requisiti tecnologici. Recentemente è stato riportato che alcuni idruri complessi possono essere utilizzati nelle batterie come elettroliti allo stato solido [4, 5, 6] o per preparare elettrodi anodici [7,8]. Alcuni idruri complessi hanno dimostrato stabilità in presenza di litio e sodio e in alcuni casi hanno mostrato stabilità all'ossidazione superiore a 5 V verso Li/Li^+ e 6 V verso Na/Na^+ . Gli idruri complessi presentano una bassa densità, pari al 20-50% quella degli ossidi e dei solfuri. Questo aspetto ha un'elevata importanza se si vogliono realizzare dispositivi leggeri e implementare la concentrazione di materiale attivo negli elettrodi. Una buona interfaccia può essere creata tra l'elettrodo e l'elettrolita preparato con idruri semplicemente per pressatura. Alcuni idruri presentano inoltre un'elevata stabilità termica per la presenza

di legami covalenti nel complesso anionico. Per esempio, nel caso del litio boroidruro, LiBH_4 , la temperatura di decomposizione e rilascio di idrogeno è pari a 423 °C.

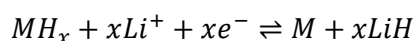
Alcuni esperimenti hanno mostrato le potenzialità di batterie al litio realizzate utilizzando idruri complessi, in particolare LiBH_4 come elettrolita solido, litio metallico come anodo e catodi di differente composizione. Per esempio, sono stati condotti 300 cicli di carica e scarica a 120°C con una batteria realizzata utilizzando il solfuro di titanio come materiale catodico (205 mAh g⁻¹) [9].

L'utilizzo di idruri permette di superare i problemi di corrosione generati dalla presenza di cloro negli elettroliti e che conducono al malfunzionamento della batteria. Le batterie ricaricabili basate sul magnesio hanno dimostrato una elevata capacità volumetrica di stoccaggio di energia, basso costo ed elevato livello di sicurezza [10,11]. Nel caso delle batterie al magnesio è stato testato come elettrolita magnesio diboroidruro, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, scoperto nel 1950, il quale presenta un'elevata stabilità e resiste a fenomeni di riduzione, che si riscontrano nell'ambiente anodico, differentemente da altri sali ionici che passivano parzialmente o totalmente il magnesio metallico. La resistenza alla riduzione del magnesio diboroidruro è legata alla capacità dei boroidruri di agire come forti riducenti e per questo trovano impiego nelle sintesi organiche e inorganiche. [12,13,14].

L'idruro di magnesio (MgH_2) presenta una reazione completamente reversibile ed assorbe fino al 7.6% in peso di idrogeno. È stato dimostrato che l'idruro di magnesio è un materiale promettente per la produzione di anodi ad alta capacità [15,16,17,18]. C'è un grande interesse tecnologico legato all'utilizzo di idruri come anodi per batterie, in particolare idruro di magnesio. La Toyota ha un brevetto sull'utilizzo di questo composto come anodo per batterie secondarie [19]. Batterie realizzate con MgH_2 , in forma nanometrica, ottenuto a partire dal precursore MgB_2 mediante impregnazione in grafite ad elevata area superficiale, come anodo hanno superato 500 mAh g⁻¹ fino a 50 cicli di carica e scarica con un caricamento fino a 7-10 mg cm⁻² [20]. La capacità gravimetrica teorica dell' MgH_2 è pari a 2037 mAh g⁻¹, mentre quella volumetrica è pari a 2878 mAh L⁻¹. Inoltre, il materiale mostra un potenziale minore tra litiazione/delitiazione rispetto ad altri materiali anodici sostitutivi. Sono stati riportati in letteratura alcuni risultati che mostrano come gli idruri metallici reagiscano per formare una fase metallica e più probabilmente una fase LiH [21]. L' MgH_2 reagisce reversibilmente con ioni Li^+ per formare LiH e Mg e questo avviene reversibilmente e con una isteresi molto piccola (0,2 V a un potenziale medio di 0.5 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$) secondo la reazione:



Questo meccanismo non è limitato solo all'idruro di magnesio, ma può essere generalizzato ad idruri binari e ternari secondo la formula:



Nonostante le sue promettenti proprietà come anodi per batterie, sono stati riscontrati alcuni problemi legati all'utilizzo di MgH_2 , in particolare cinetiche di reazione lente e rapida riduzione della capacità (< 35% dopo 10 cicli). Alcune delle motivazioni che possono causare la riduzione della capacità sono di seguito riportate: la formazione di LiH potrebbe impedire il trasporto elettronico; l'elevata crescita e espansione delle particelle potrebbe ridurre il contatto con il materiale attivo e di conseguenza la superficie per la reazione di conversione, crescita di una interfaccia elettrolitica solida (Solid Electrolyte Interface - SEI) a causa delle variazioni di volume [18]. Uno studio mirato a migliorare le proprietà di questi materiali mediante trattamenti meccanici potrebbe portare a risultati comparabili con quelli mostrati dai materiali utilizzati nelle batterie Li ione tradizionali.

Oltre all'idruro di magnesio sono stati studiati anche altri idruri con caratteristiche termodinamiche e capacità simili e con maggiore conducibilità elettrica rispetto all' MgH_2 , quali l'idruro di titanio, TiH_2 [22], e l'idruro ternario Mg_2FeH_6 .

Nella Tabella 1 sono riportati i valori di capacità gravimetrica e volumetrica di idruri complessi quali Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 , Mg_2NiH_4 in confronto a quelle della grafite e di altri materiali anodici. Come si vede dalla tabella gli idruri complessi potrebbero fornire una maggiore capacità volumetrica, quindi minore

ingombro, ma minore capacità gravimetrica, quindi maggiore peso, rispetto a MgH_2 e Li metallico. Questi valori sono invece nettamente superiori rispetto alla grafite, usata come anodo in batterie litio-ione convenzionali.

Tabella 1: capacità gravimetrica e volumetrica di idruri complessi in confronto a grafite e idruro di magnesio [21]

Composto	Capacità Gravimetrica mAh/g	Capacità Volumetrica mAh/l
MgH_2	2037	2878
Mg_2NiH_4	963	2822
Mg_2CoH_5	1191	3200
Mg_2FeH_6	1456	3995
grafite	370	840

Un importante contributo nel miglioramento di batterie che utilizzano idruri come materiali anodici potrebbe venire dallo studio degli effetti di interfaccia elettrolita-elettrodi sulle cinetiche e sulla stabilità al ciclaggio.

L'attività si propone quindi di studiare, sulla base della precedente esperienza nella preparazione e caratterizzazione di idruri metallici e complessi, l'utilizzo di questi materiali sia come materiale per anodi sia come materiali per elettroliti in batterie al litio.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione e caratterizzazione dei materiali

L'attività considera l'utilizzo di idruro di magnesio per la realizzazione di anodi per batterie al litio. Come già accennato nell'introduzione ci sono delle problematiche non risolte nell'utilizzo di questo composto in questo tipo di batterie. In particolare, in questa annualità si è posta l'attenzione alla preparazione del materiale e alle possibili modalità di assemblaggio delle celle. Uno degli aspetti critici dell'idruro di magnesio è la scarsa reattività che può essere implementata mediante trattamenti meccanici.

Il processo di macinazione a sfere è un processo ad alta energia che consente di ridurre la dimensione delle particelle, anche fino a dimensioni nanometriche, e dei cristalliti, di aumentare l'area superficiale del materiale, di aumentare notevolmente il numero di difetti presenti nel materiale e di inserire all'interno della matrice un altro elemento o composto, in forma tanto più fine quanto più è fragile il composto. Tutti questi aspetti consentono di "attivare" il materiale macinato, che presenterà una maggiore reattività rispetto a quello di partenza. L'utilizzo della macinazione è ampiamente utilizzato nel campo industriale ed è un processo relativamente economico. Alcuni svantaggi, per le applicazioni nel campo industriale, sono collegati ad una larga distribuzione granulometrica delle particelle che ne richiede, in alcuni casi, la successiva setacciatura per ottenere la granulometria desiderata, la possibile contaminazione con l'atmosfera di processo e con i materiali dei quali sono costituite le sfere. Nel caso della macinazione di materiali reattivi, quali l'idruro di magnesio, è necessario maneggiare le polveri ed effettuare il caricamento delle giare in ambiente completamente inerte, privo di ossigeno e umidità. Per questo motivo le giare vengono caricate in una scatola a guanti all'interno del quale è presente argon.

L'apparato di macinazione utilizzato per la preparazione di idruro di magnesio ad alta area superficiale è lo SPEX 8000 (Figura 1).

È stato inoltre realizzato un ulteriore campione ottenuto ciclando per 20 volte in idrogeno a $310^\circ C$ e 8 bar l'idruro macinato 10 ore.

Le immagini al Microscopio Elettronico a Scansione, SEM EVO MA 15 della ZEISS, del materiale prima e dopo la macinazione e dopo il ciclaggio in idrogeno sono riportate in Figura 3-a). L'immagine mostra come

l'idruro di magnesio utilizzato per l'attività sperimentale, acquistato presso, la Alfa Aesar, si presenti in forma di particelle non sfaccettate di forma irregolare, sia scaglie che particelle arrotondate, con dimensioni intorno ai 100 μm .



Figura 1: apparato di macinazione delle polveri (SPEX 8000).

Nella Figura 2 è riportata l'immagine della giara utilizzata per la macinazione delle polveri.



Figura 2: giara per macinazione di polveri mediante lo SPEX 8000.

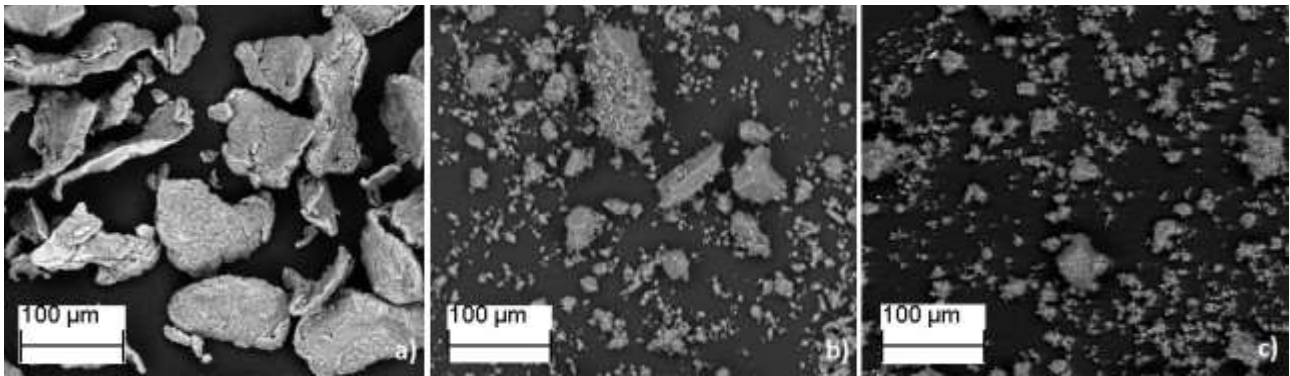


Figura 3: immagini SEM sui campioni MgH_2 tal quale, a), MgH_2 macinato, b), e MgH_2 ciclato, c).

Nella Figura 3-b) sono invece visibili le particelle dopo la macinazione mediante SPEX 8000. L'immagine mostra come il processo di macinazione causi una drastica riduzione delle dimensioni delle particelle. Le particelle presentano una larga distribuzione granulometrica e una morfologia superficiale estremamente eterogenea. Sono presenti particelle con dimensioni intorno ai 100 μm , ma è molto elevata la frazione di particelle con dimensioni inferiore a 10 μm . Alcune particelle presentano una forma sfaccettata dovuta agli effetti della macinazione su un materiale fragile quale l'idruro di magnesio. La microanalisi, condotta mediante spettroscopia a dispersione di energia (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS), ha consentito, nei limiti della precisione dello strumento, di verificare l'assenza di contaminazioni del materiale derivanti dal materiale delle giare (acciaio temprato). La Figura 3-c) invece mostra le particelle di idruro di magnesio macinato dopo il ciclaggio in idrogeno. In questo caso la dimensione delle particelle appare ulteriormente ridotta e queste presentano un'elevata eterogeneità superficiale. Non si osservano fenomeni di coalescenza e crescita delle dimensioni delle particelle.

L'idruro di magnesio ha una struttura cristallina tetragonale ($P4_2/mnm$). Il materiale acquistato presenta oltre alla fase MgH_2 anche magnesio metallico, con struttura esagonale, ($P6_3/mmc$) e tracce di ossido di magnesio, con struttura cubica ($Fm-3m$). La presenza di una piccola quantità di magnesio metallico è dovuta probabilmente alla non completa idrurazione del materiale che può essere causata dalla notevole dimensione delle particelle, osservabili in Figura 3. Infatti, man mano che il magnesio metallico si comincia a idrurare, l'idruro formatosi limita la diffusione dell'idrogeno al suo interno impedendo quindi alle parti più interne delle particelle di reagire completamente.

In Figura 4 sono riportati i pattern di diffrazione dei campioni di idruro di magnesio tal quale, dopo macinazione e dopo 20 cicli di assorbimento e desorbimento in pressione di idrogeno. Durante il processo di macinazione l'idruro subisce una riduzione della dimensione dei cristalliti che può essere osservata dall'allargamento dei picchi dei pattern di diffrazione X rispetto a quelli del materiale di partenza (Figura 4). I picchi relativi alla fase MgH_2 sono più larghi e si evidenzia un aumento della fase cubica riconducibile all'ossido di magnesio (MgO). Si evidenzia anche la presenza di una fase metastabile, la γ - MgH_2 , che ha struttura ortorombica ($Pbcn$). Questa fase cristallina si può formare in condizioni estreme di pressione o mediante macinazione ad alta energia. È una fase metastabile che dopo un trattamento in temperatura, ad esempio a seguito di un ciclaggio, non è più osservabile.

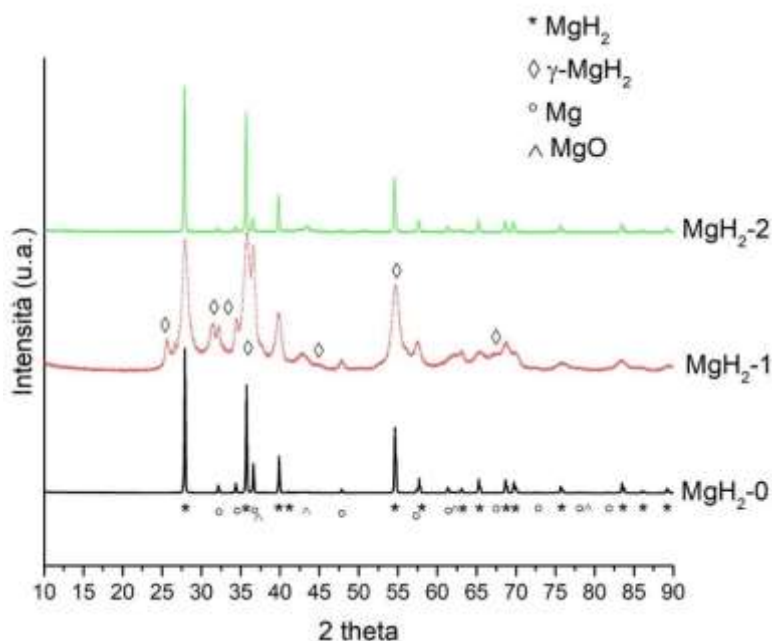


Figura 4: pattern di diffrazione X dei campioni di idruro di magnesio tal quale (0), macinato (1) e dopo 20 cicli di carica e scarica (2).

Dall’osservazione dei pattern di diffrazione X è possibile fare alcune osservazioni. L’idruro di magnesio durante la macinazione a sfere subisce una riduzione della taglia dei cristalliti, osservabile come già riportato dall’allargamento dei picchi relativi. Stessa cosa succede al magnesio residuo e all’ossido di magnesio. Come già detto dopo il ciclaggio in idrogeno la fase metastabile γ -MgH₂ non è più osservabile, mentre sono ancora presenti magnesio metallico e ossido di magnesio.

Al fine di determinare le proprietà microstrutturali delle diverse fasi cristalline, è stata effettuata l’analisi di Rietveld, mediante il software MAUD [23], che permette di effettuare un “fitting” di tutto il pattern ottenuto sperimentalmente con uno calcolato a partire da modelli teorici, partendo dalle fasi cristalline presenti, e affinando i parametri con un processo iterativo di minimizzazione. Nella Tabella 2 sono riportati i valori della dimensione dei cristalliti nel caso dell’idruro di magnesio tal quale, dopo macinazione mediante mulino a sfere e dopo ciclaggio in idrogeno, delle fasi cristalline MgH₂, γ -MgH₂, Mg, MgO. È possibile osservare la variazione di questi valori a seguito dei trattamenti meccanici.

Tabella 2: dimensione dei cristalliti per i campioni di idruro di magnesio tal quale, macinato e ciclato.

	MgH ₂	γ -MgH ₂	Mg	MgO
MgH ₂	1358	-	589	74
MgH ₂ macinato 10 ore	11	7	27	30
MgH ₂ ciclato	363	-	237	18

Un aspetto interessante è come la dimensione dei cristalliti del materiale macinato aumenti di un ordine di grandezza nel caso del materiale ciclato. Quest’effetto di aumento della dimensione dei cristalliti, conseguente a un ciclaggio in idrogeno potrebbe trovare analogia nel caso del processo di litizione e delitiazione quando l’idruro di magnesio è usato come anodo. L’aumento della dimensione dei cristalliti

potrebbe avere un effetto negativo per il funzionamento dell'anodo, quindi, potrebbe essere utile valutare l'introduzione nell'idruro di elementi o composti che riducano l'aumento della dimensione dei cristalliti con i ciclaggi.

Le proprietà microstrutturali possono essere integrate con quelle relative all'area superficiale.

L'area superficiale delle polveri esaminate è stata misurata con la tecnica BET (Brunauer, Emmett e Teller) a 77 K usando lo strumento ASAP 2020 prodotto dalla Micromeritics.

L'analisi BET, che prende il nome dai suoi ideatori Brunauer-Emmet-Teller, è la principale tecnica di analisi che permette di misurare l'area superficiale (m^2/g) di un solido ed il volume e distribuzione dei diametri dei pori con opportuni metodi e algoritmi di calcolo. Essa è una tecnica non distruttiva del campione e si basa sull'adsorbimento fisico di azoto come gas inerte. Analizzando le isoterme di adsorbimento dell'azoto, alla temperatura di ebollizione dell' N_2 (77K), si determina il raggiungimento del "monostato statistico", cioè la condizione per la quale l'isoterma equivale al ricoprimento di un solo strato di atomi. Conoscendo allora il numero di molecole necessarie a ricoprire un singolo strato e nota l'area occupata da una singola molecola ($\approx 16,2 \text{ \AA}^2$) è possibile calcolare l'area in esame. Le isoterme di adsorbimento si ottengono riportando, su di un piano cartesiano, il volume di azoto adsorbito in funzione della pressione di adsorbimento, espressa come pressione relativa P/P^0 in cui P^0 è la pressione di saturazione dell'azoto alla temperatura di lavoro (eq.5).

$$1/\{ v[(P/P^0)-1] \} = c-1/vmc * (P/P^0) + 1/vmc \quad (5)$$

dove v è il volume di gas assorbito, vm è la quantità di gas che costituisce il monolayer e c è la costante BET definita come (eq.6):

$$c = \exp(E_1 - E_L / RT) \quad (6)$$

dove E_1 è il calore di adsorbimento per il monolayer, E_L è per gli strati successivi al primo, R è la costante dei gas e T è la temperatura in Kelvin. Il volume specifico di azoto adsorbito permette di determinare l'area superficiale (con la tecnica BET), il volume specifico e il diametro dei pori con il metodo BJH (Barret-Joiner-Halenda).

Lo strumento utilizzato per esaminare i campioni preparati, "Micromeritics ASAP 2020", è mostrato in Figura 5. La prima fase della misura sperimentale prevede un degassaggio del campione a 150 °C sottovuoto per almeno 6 ore, al fine di evitare il desorbimento di idrogeno dei campioni testati a temperatura più elevata.



Figura 5: strumento per analisi BET e BJH della Micromeritics modello ASAP 2020.

In Figura 6 e in Figura 7 sono riportate rispettivamente l'isoterma di assorbimento e la curva relativa alla distribuzione dei pori (BJH) del campione idruro di magnesio tal quale.

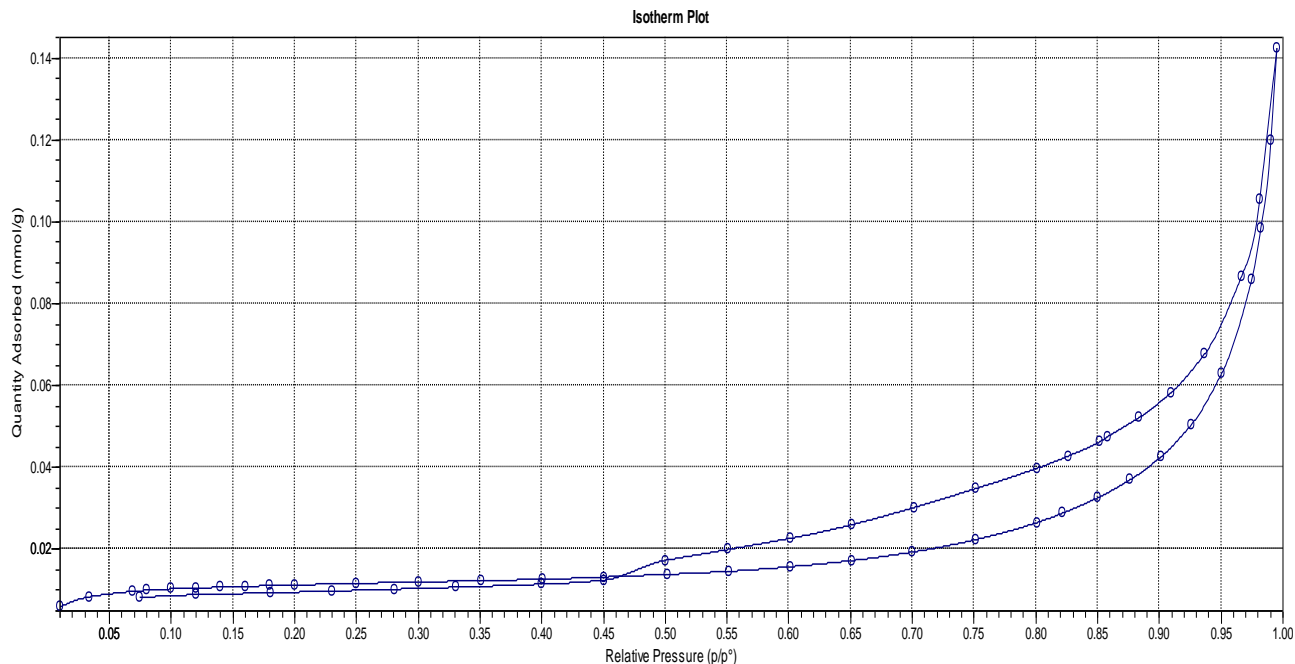


Figura 6: diagramma dell'isoterma di assorbimento.

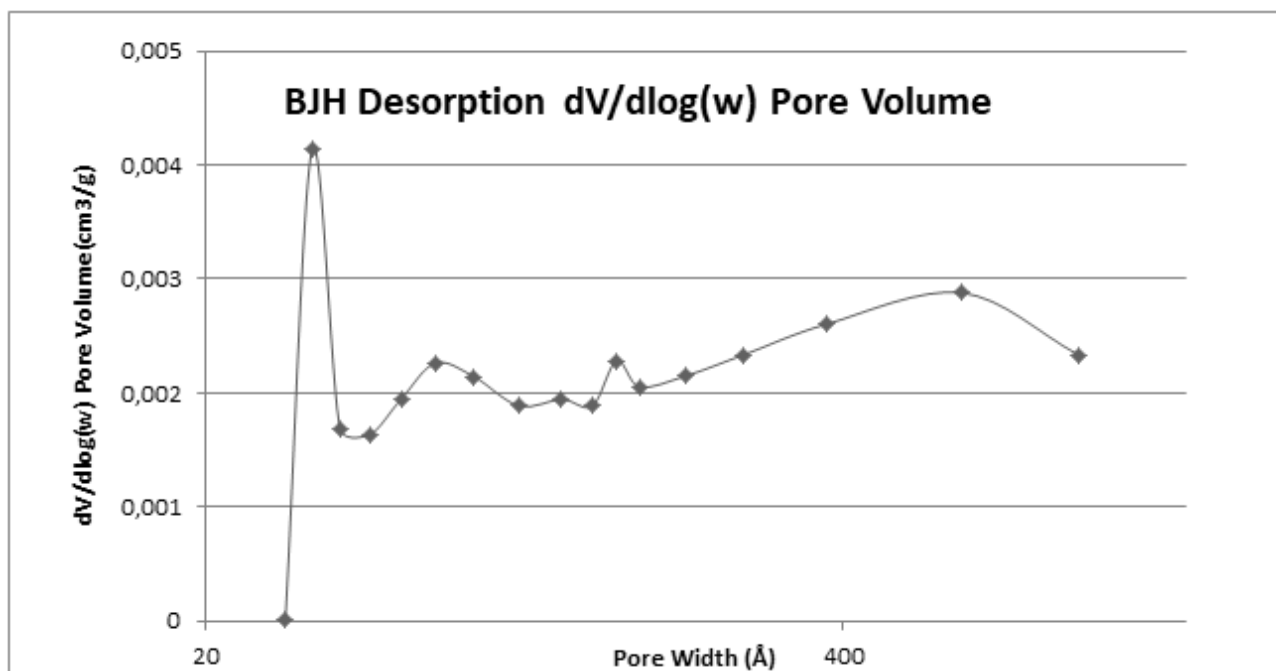


Figura 7: distribuzione dei pori (BJH) del campione idruro di magnesio.

Nelle Figura 8 si riporta la distribuzione dei pori (BJH) del campione di idruro di magnesio macinato 10 ore.

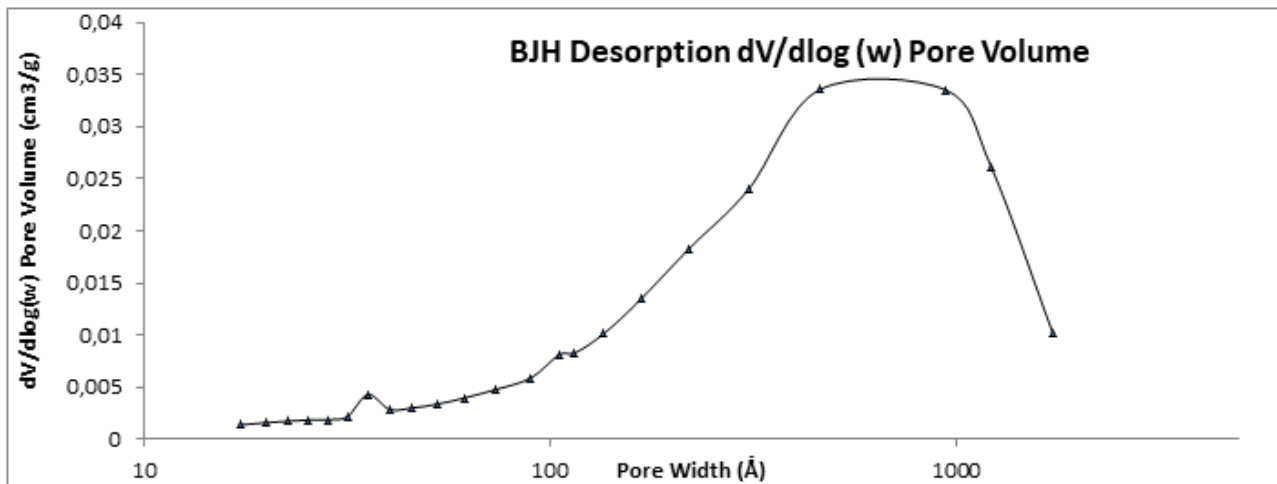


Figura 8: distribuzione dei pori (BJH) del campione MgH₂.

In Tabella 3 si riportano i valori di area superficiale BET (m²/g) dei campioni analizzati.

Tabella 3: valore dell'area superficiale BET (m²/g)

Campione	BET surface area (m ² /g)
MgH ₂ tal quale	0,8
MgH ₂ macinato 10 ore	5,0

I risultati dell'area superficiale ottenuti mediante BET sui campioni preparati, e riportati in Tabella 3, mostrano valori in linea con i valori riportati in letteratura. Infatti, in [24] è riportato un valore dell'area superficiale per l'idruro di magnesio macinato pari a 7 m²/g. Gli autori riportano inoltre che con il ciclaggio in idrogeno l'area superficiale aumenta del doppio (14 m²/g). Altri autori riportano valori di area superficiale per campioni di idruro di magnesio macinati in presenza di altri composti (ZrF₄, NbF₅, TaF₅, TiCl₃) superiori rispetto a quelli riscontrati in questo lavoro (da 18.9 a 24.3 m²/g). Dopo il desorbimento l'area superficiale aumenta in maniera diversa a seconda dei composti che sono stati macinati con l'idruro di magnesio (da valori di circa 47 fino a 133 m²/g) [25]. In [20] sono riportati valori di area superficiale che vanno da 500 m²/g, per la grafite ad elevata area superficiale, fino a 75 m²/g per la grafite ad alta area superficiale impregnata con il 50% in peso di idruro di magnesio macinato. In questo caso il valore dell'area superficiale dell'idruro di magnesio non influenza il valore dell'area superficiale del composito, perché trascurabile rispetto a quello della grafite utilizzata dagli autori, ma l'idruro di magnesio infiltrato nelle porosità di questa ne riduce drasticamente l'area superficiale.

Uno degli aspetti più importanti nella preparazione di una batteria è, oltre ovviamente alla scelta dei materiali, anche la fase di assemblaggio che in genere, a livello di laboratorio, può essere fatta in diversi modi. Nel caso degli elettrodi in genere il materiale attivo viene messo in contatto con un portatore di carica poroso (generalmente materiali a base carbonio) e con un composto che ha la funzione di legante (in genere un materiale polimerico). Per la preparazione dell'elettrolita bisogna seguire strade diverse a seconda che questo sia in forma solida o liquida. Nel primo caso l'elettrolita viene assemblato nella cella pressandolo tra i due elettrodi in celle con geometria interna opportuna. Nel secondo caso viene preparato un substrato opportuno da impregnare con l'elettrolita. Il substrato dovrà essere compatibile con l'elettrolita, ovvero non reagire chimicamente con questo.

Al fine di definire le modalità opportune di preparazione delle celle sono stati valutati in letteratura i metodi utilizzati di preparazione. Nella Tabella 4 sono riportati i principali metodi di preparazione delle

particelle considerando: materiali, anodo, catodo, elettrolita, tipo di cella e geometrie. In generale si può dire che la maggior parte dei gruppi di ricerca assembla la cella in maniera convenzionale ovvero preparando un nastro elettrodico composito formato dal materiale attivo (MgH_2 nel nostro caso), dal conduttore elettrico, generalmente un materiale carbonioso poroso ad elevata conducibilità elettrica ed un legante polimerico (in genere poli-vinilidene difluoruro - PVdF) necessario a tenere insieme i due componenti. Il contro-elettrodo è generalmente costituito da una lamina di litio metallico mentre come elettrolita viene normalmente utilizzata una soluzione 1 M di $LiPF_6$ in etilene carbonato/dimetil carbonato 1:1 in volume (miscela commercializzata dalla Merck con il nome LP30). Come separatore viene utilizzato un supporto poroso in fibra di vetro (commercializzato dalla Whatman®). Gli elettrodi vengono ottenuti, mediante punzonatura dalle lamine di materiale anodico e catodico, in forma di rondelle. In alcuni casi l'elettrodo è anche preparato per pressione in forma di pellet. Per quanto riguarda invece la tipologia di cella questa è o di tipo Swagelok, o di tipo "coin" (CR2016) o talvolta di tipo "a bustina" realizzata in laboratorio.

Tabella 4: metodologie di preparazione di celle a base di idruri.

Materiali Anodo (% in peso)	Miscelazione materiali	Preparazione elettrodo	Separatore, Elettrolita, Contro-elettrodo	Cella	Rif.
MgH_2 - macinato 60% Super P 20% PVdF 20%	Manuale mortaio e pestello	3-8-mg di miscela pressati (1 ton) su schiuma di Ni (\varnothing 8 mm)	Separatore: filtri in fibra di vetro (Whatman®); 1 M $LiPF_6$ in ethylene carbonate:dimethyl carbonate (1:1%vol) (LP30, BASF); Lamina di Li	Tipo Swagelok;	[26]
MgH_2 (da Alfa Aesar, purezza 98%) – macinato -n.s. Carbon black – miscela di 1:1 di Super P® (Timcal) + carbone mesoporoso (Sigma Aldrich)	1 ora di miscelazione con miscelatore SPEX 8000 (B.P 8:1) Slurry ottenuto disperdendo le polveri in N-Methyl-2-Pyrrolidone ($MgH_2/CB/PVdF$ – 7:2:1 % in peso)	Slurry depositato su lamina in Cu; Asciugatura per circa 10 ore a 120°C in vuoto dinamico; Spessore elettrodo – 26 μm	Separatore: filtri in fibra di vetro (Whatman®); 80 μl di 1 M $LiPF_6$ in ethylene carbonate:dimethyl carbonate (1:1%vol) (LP30, BASF) – non si evidenziano reazioni chimiche con l' MgH_2 Lamina di Li	Cella fatta in laboratorio (ETH cell) in acciaio inossidabile (esterno), titanio (interno);	[18] [27]
MgH_2 in forma di nanoparticelle (\varnothing 10 nm) – 50% Super P® - 30% PVDF – 20%	Pressatura a freddo con pressa manuale	Miscela pressata su dischi di Cu (anoparticelle (\varnothing 10 mm))	Separatore: filtri in fibra di vetro (Whatman®); 1 M $LiPF_6$ in ethylene carbonate:dimethyl carbonate (1:1%vol) (LP30, Merck) Lamina di Li		[28]
MgH_2 :SuperP:PVDF – 70:10:20	Pressatura della miscela (10-15 mg) per ottenere una pellet (\varnothing 1.3 mm)	Anodo (\varnothing 1.3 mm) con spessore da 100 a 200 μm	Separatore: filtri in borosilicato (Whatman®); 1 M $LiPF_6$ in ethylene carbonate:dimethyl carbonate (1:1%vol) (LP30, Merck) Lamina di Li	Coin cell	[17]
Testati TiH_2 , NaH, MgH_2 , $LaNi_{4.25}Mn_{0.75}H_2$, $Mg_2NiH_{3.7}$ – 90% Super P® - 10%	Miscelazione manuale in mortaio di 1 g di polvere con 10% di Super P Per MgH_2 pre-miscelazione con mulino con 10% MCMB (Mesoporous Microbeads)	7-10 mg di MgH_2 miscelati con 15 super P Spessore anodo 75 μm	Separatore: filtri in fibre di vetro borosilicato GF/D (Whatman®); 1 M $LiPF_6$ in ethylene carbonate:dimethyl carbonate (1:1%vol) (LP30, Merck) Lamina di Li	Tipo Swagelok \varnothing 1 cm^2	[15]
Mg_2FeH_6 :Super P®:PVDF – 8:1:1	Per ottenere lo Slurry, La miscela è dissolta nel NMP (N-methyl-2-	Lo slurry viene disperso su lamina di Cu e lasciata	Separatore: membrana Celgrad 2400; 1 M $LiPF_6$ in ethylene	Mezze celle di tipo "Coin" (CR2016)	[29]

	pyrrolidone); Per alcuni campioni miscela Mg ₂ FeH ₆ con 20% di Grafite Naturale	asciugare a 80°C per 12 ore sotto vuoto Caricamento del materiale attivo pari a ~ 1 mg.	carbonate:dimethyl carbonate (1:1%vol)+10%FEC Lamina di Li come contro-elettrodo e di riferimento		
Film Mg e Mg-C	Film Mg e Mg-C depositato su lamina di Cu o wafer di Si, mediante radio frequency (RF) magnetron power partendo da un target di Mg, e successivamente idrurato	Area 1.13 cm ² Peso circa 0.10-0.12 mg	Separatore: filtri in fibre di vetro borosilicato GF/D (Whatman®); 1 M LiPF ₆ in ethylene carbonate:dimethyl carbonate (1:2%vol) +10%FEC Lamina di Li per contro-elettrodo e di riferimento	Celle di tipo "Coin" (CR2016)	[30]
MgH ₂ infiltrato in carbone poroso – 80% Super P - 20%	Non dichiarata la modalità di preparazione elettrodo	∅ cella: 1 cm ²	Separatore: filtri in fibre di vetro borosilicato GF/D (Whatman®); 1 M LiPF ₆ in ethylene carbonate:dimethyl carbonate (1:1%vol) (LP30) Lamina di Li	Non dichiarato il tipo di cella	[20]
Mg ₂ FeH ₆ -Super P- PVdF (Kynar 2801) – 5:3:2 in peso	La miscela è stata pressata leggermente su dischi di Cu (∅ 10 mm)	Elettrodi con 1-2 mg/cm ² di materiale attivo	Separatore: filtri in fibre di vetro borosilicato (Whatman®); 1 M LiPF ₆ in ethylene carbonate:dimethyl carbonate (1:1%vol) (LP30, Merck) Lamina di Li	Tipo di cella: Swadgelok	[31]

Al fine di definire tutti gli aspetti relativi all'effettuazione delle misure sulle celle che utilizzano anodi a base di idruri si riportano di seguito i principali parametri utilizzati per l'effettuazione delle misure elettrochimiche. Le misure che vengono effettuate sono principalmente misure galvanostatiche di carica e scarica, voltammetria ciclica, spettroscopia d'impedenza elettrochimica e titolazione galvanostatica intermittente (Galvanostatic Intermittent Titration Technique - GITT).

Tabella 5: misure elettrochimiche effettuate su celle basate su idruri.

Misura	Condizioni	Parametri	Note	Rif.
Test galvanostatico di carica e scarica		0.12 – 3.0 V vs Li a C-rate C/50		[26]
Misure di conducibilità: EIS	Dopo 15 ore del rilassamento a circuito aperto	Ampiezza di 10 mV; Frequenza tra 20 kHz e 10 mHz		[26]
Test galvanostatico di carica e scarica	A 30°C	0.2 – 2.5 V vs Li C-rate C/20;	il taglio a 0.2 V è stato applicato a tutte le celle per evitare la formazione della soluzione solida Mg-Li a basso voltaggio	[18] [27]
Misure di conducibilità: EIS	Misure su celle appena assemblate e su quelle completamente cariche (2.5V) dopo ogni ciclo (C-rate C/20)	Ampiezza AC: 2mV; Intervallo frequenza: 200 kHz – 20 mHz	Per alcuni campioni ciclaggi su celle da completamente cariche (2.5V) a completamente	[18] [27]

			scariche (0.2V) con attesa di 10 minuti	
GITT (Titolazione intermittente galvanostatica)	Su cella a 3 elettrodi; Caricata e scaricata a corrente costante	100mA/g C/20 Intermittente $\tau = 7200$ s Successivo rilassamento per almeno 12h per raggiungere il voltaggio di stato stazionario (OCV, variazioni inferiori a 1 mV/h)	La procedura viene ripetuta per 10 volte con una tensione finale di soglia pari a 0.2 V vs Li in scarica e ulteriori 10 volte in carica	[28]
Misure galvanostatiche		100 mA/g C/20 Intervallo 0.2-2.5 V vs Li	Le celle più performanti sono state testate a più alte densità di corrente per valutarne velocità di carica e scarica	[17]
Misure galvanostatiche		Ciclaggio a al tasso di 1 Li in 10 o 100 ore	Per MgH ² alcune celle limitate a 15h al tasso di 1 Li in 10 ore	[15]
GITT (Titolazione intermittente galvanostatica)		1 Li in 10 ore applicata in step di 1 ora seguito da rilassamento di 24 ore	Usata per misurare il potenziale di equilibrio della reazione $MgH_2 + 2Li^+ + 2e^- \leftrightarrow 2LiH + Mg$	[15]
Misure galvanostatiche di carica e scarica	Temperatura costante a 30°C	0.01-3.0 V (vs Li/Li+) Densità di corrente: 100mA/g		[29]
Voltammetria ciclica		Intervallo 0.01 – 3 V (vs Li/Li+); Velocità di scansione 0.2 mV/s		[29]
Misure di conducibilità: EIS		Intervallo 0.01 – 3 V (vs Li/Li+); Velocità di scansione 0.2 mV/s; Onda sinusoidale con ampiezza 5 mV nell'intervallo 0.01 Hz – 100 kHz		[29]
GITT (Titolazione intermittente galvanostatica)		Densità di Corrente costante: 10mA/cm ² Carica 2 V Scarica fino a 0.2 V	Film scaricato per 2 ore seguito da 10 ore di rilassamento (ripetuta 10 volte) – soglia 0.2 V Stesse condizioni per carica a 2 V	[30]
Voltammetria ciclica		Scan rate 0.2 mV/s 0-2 V		[30]
Misure di conducibilità:		Onda sinusoidale con		[30]

EIS		ampiezza 5 mV nell'intervallo 0.01 Hz – 100 kHz		
Misure galvanostatiche di carica e scarica		0.005 – 3 V (vs Li ⁺ /Li ⁰) C-rate – 1 Li in 10 ore	Capacità elettrochimica calcolata sul peso di MgH ² e considerando il contributo del C trascurabile	[20]
Misure galvanostatica di carica e scarica		0.01 – 2.5 V C-Rate: C/5, calcolato come la corrente per ottenere in 5 ore la capacità di conversione massima teorica		[31]

In letteratura sono riportati diversi valori dei rapporti tra materiale attivo, supporto carbonioso e legante e dimensioni degli elettrodi differenti. Praticamente tutti i gruppi di ricerca preparano l'elettrolita nello stesso modo. Inoltre, non tutti i gruppi effettuano misure seguendo gli stessi parametri e alcuni lavori presenti in letteratura non riportano alcuni tipi di caratterizzazione elettrochimica. Le tabelle sopra riportate mostrano quindi una difformità tra i risultati sperimentali, derivante dall'estrema varietà dei materiali utilizzati e dei processi di preparazione, che rende quindi difficile una effettiva comparazione dei dati sperimentali. Si ritiene opportuno quindi prevedere un protocollo sperimentare che permetta di definire alcuni aspetti comuni, nella preparazione degli elettrodi e nelle procedure per l'effettuazione delle misure sperimentali.

3 Conclusioni

L'attività ha previsto uno studio dei materiali che possono essere utilizzati per la preparazione di anodi in batterie litio ione, con particolare attenzione all'utilizzo di composti quali gli idruri. Questi materiali presentano una elevata capacità gravimetrica e volumetrica che, teoricamente, potrebbero portare a un superamento dei limiti delle attuali batterie al litio. Gli idruri presentano però delle problematiche relative alla reattività di questi composti e alla loro ciclabilità. In questa annualità è stato approfondito l'utilizzo di idruro di magnesio per la preparazione di anodi per batterie al litio e il processamento di questo composto al fine di migliorarne le proprietà. La capacità teorica gravimetrica e volumetrica ottenibili con l'utilizzo di idruro di magnesio come anodi sono rispettivamente pari 2027 mAh/g e 2878 mAh/L. È stato però riportato in letteratura un rapido decremento della capacità delle celle realizzate con idruro di magnesio. A tal fine la ricerca è stata incentrata sui tipi di processi più idonei al fine di modificarne la microstruttura e valutare i parametri microstrutturali che possono influenzare il comportamento del materiale in termini di capacità di stoccaggio di energia. Per ridurre la dimensione delle particelle e dei cristalliti le polveri sono state macinate mediante apparati ad alta energia. A seguito dei processi di macinazione la dimensione dei cristalliti dell'idruro di magnesio si riduce drasticamente e aumenta il numero di difetti all'interno della struttura cristallina. Con il ciclaggio in idrogeno la dimensione dei cristalliti aumenta nuovamente di circa un ordine di grandezza. Questo avviene sia per il trattamento termico al quale è sottoposto il materiale durante il ciclaggio sia a fenomeni di ingrossamento del grano (coarsening) a seguito della trasformazione da idruro a metallo e viceversa. A tal fine nella prossima annualità si valuterà l'effetto della microstruttura dell'idruro di magnesio sulle proprietà elettrochimiche.

È stato inoltre riscontrato come i dati riportati in letteratura presentino delle disomogeneità legate soprattutto alla tipologia di materiale utilizzato e ai processi di trattamento del materiale, oltre in alcuni casi alla modalità di effettuazione delle misure elettrochimiche. Verrà quindi valutata una procedura che

permetta di eseguire misure elettrochimiche riproducibili, basata sull'utilizzo di idruri per la preparazione di anodi per batterie al litio.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 2930-2946.
- [2] M. Latroche, D. Blanchard, F. Cuevas, A.E. Kharbachi, B.C. Hauback, T.R. Jensen, P.E. de Jongh, S. Kim, N. S. Nazer, P. Ngene, S.-i. Orimo, D.B. Ravnsbæk, V.A. Yartys, Full-cell hydride-based solid-state Li batteries for energy storage, *Int. J. Hydrog. Energy*, 44 (2019) 7875-7887
- [3] Dudney, N.J., West, W.C., Nanda J., *Handbook of Solid State Batteries 2nd edn Vol 6* (World Scientific, 2016)
- [4] P. E. de Jongh, D. Blanchard, M. Matsuo, T. J. Udovic, S. Orimo, Complex hydrides as room-temperature solid electrolytes, *Appl. Phys. A*, 122 (2016) 251
- [5] A. Unemoto, M. Matsuo, S.-i. Orimo, Complex Hydrides for Electrochemical Energy Storage, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014), 2267–2279
- [6] K. T. Møller, D. Sheppard, D. B. Ravnsbæk, C. E. Buckley, E. Akiba, H.-W. Li, T. R. Jensen, Complex Metal Hydrides for Hydrogen, Thermal and Electrochemical Energy Storage, *Energies* 10 (2017) 1645
- [7] N. Nitta, G. Yushin, High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles, *Part. Part. Syst. Charact.* 31 (2014) 317–336
- [8] Aymard, L., Oumellal, Y., Bonnet, J.-P. Beilstein *J. Nanotechnol.*, 6 (2015) 1821–1839
- [9] Takahashi et al., *Journal of Power Sources*, 226 (2013) 61-64
- [10] Choi, J. W. & Aurbach, D., *Nat. Rev. Mater.* 1, 16013 (2016).
- [11] Mohtadi, R. & Mizuno, F., *Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 1291–1311 (2014).
- [12] R. Mohtadi, M. Matsui, T. S. Arthur, S.-J. Hwang, Magnesium Borohydride: From Hydrogen Storage to Magnesium Battery, *Angew. Chem.*, 124 (2012) 9918–9921
- [13] Xu H., Zhang Z., Li J., Qiao L., Lu C., Tang K., Dong S., Ma J., Liu Y., Zhou X., Cui G., Multifunctional Additives Improve the Electrolyte Properties of Magnesium Borohydride Toward Magnesium-Sulfur Batteries, *Appl Mater Interfaces*, 10(28) (2018) 23757-23765
- [14] O. Zavorotynska, A. El-Kharbachi, S. Deledda, B. C. Hauback, Recent progress in magnesium borohydride Mg(BH₄)₂: Fundamentals and applications for energy storage, *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (2016) 14387-14403
- [15] Oumellal, Y., Rougier, A., Nazri, G., J.-M. Tarascon, L. Aymard, Metal hydrides for lithium-ion batteries, *Nature Mater* 7 (2008) 916–921
- [16] M. Ramzan, S. Lebègue, R. Ahuja, Transition metal doped MgH₂: A material to potentially combine fuel-cell and battery technologies, 35 (2010) 10373-10376
- [17] S. Brutti, G. Mulas, E. Piciollo, S. Panero, P. Reale, Magnesium hydride as a high capacity negative electrode for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 14531
- [18] A. El kharbachi, Y. Hu, M. H. Sørby, P. E. Vullum, J. P. Mæhlen, H. Fjellvåg, B. C. Hauback, Understanding Capacity Fading of MgH₂ Conversion-Type Anodes via Structural Morphology Changes and Electrochemical Impedance, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 8750-8759
- [19] H. Nakayama, T. Matsunaga, K. Nobuhara, M. Kon, Anode material, metal secondary battery, and method for production of anode material, *Brevetto: US20130108924A1* (2010)
- [20] Y. Oumellal, C. Zlotea, S. Bastide, C. Cachet-Vivier, E. Léonel, S. Sengmany, E. Leroy, L. Aymard, J.-P. Bonnet, M. Latroche, Bottom-up preparation of MgH₂ nanoparticles with enhanced cycle life stability during electrochemical conversion in Li-ion batteries. *Nanoscale*, 6 (23) (2014)
- [21] W. Zaïdi, J.-P. Bonnet, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, S. Couillaud, J.-L. Bobet, M.T. Sougrati, J.-C. Jumas, L. Aymard, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 2013, Pages 4798-4808
- [22] Oumellal Y, Zaidi W, Bonnet JP, Cuevas F, Latroche M, Zhang J, et al. Reactivity of TiH₂ hydride with lithium ion: evidence for a new conversion mechanism, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), 7831-5
- [23] L. Lutterotti, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 268 (2010) 334-340
- [24] V. V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, G. A Nazri, J.-M. Tarascon, Advantages of high surface area niobium oxide catalysts on MgH₂ sorption properties, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 927 (2006) 0927-EE04-02
- [25] I.E. Malka, M. Pisarek, T. Czujko, J. Bystrzycki, A study of the ZrF₄, NbF₅, TaF₅, and TiCl₃ influences on the MgH₂ sorption properties, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36 (2011) 12909-12917

-
- [26] P. Huen, D. B. Ravnsbæk, Insight into Poor Cycling Stability of MgH₂ Anodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (13) (2017) A3138-A3143
- [27] A. El kharbachi, H. F. Andersen, M. H. Sørby, P. E. Vullum, J. PetterMæhlen, B. C. Hauback, Morphology effects in MgH₂ anode for lithium ion batteries, *Int. J. Hydr. Ene.*, 42 (2017) 22551-22556
- [28] D. Meggiolaro, G. Gigli, A. Paolone, P. Reale, M. L. Doublet, and S. Brutti, Origin of the Voltage Hysteresis of MgH₂ Electrodes in Lithium Batteries, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 17044-17052
- [29] S. Yang, H. Wang, L. Ouyang, J. Liu, R. Hu, L. Yang, M. Zhu, Enhanced electrochemical lithium storage performance of Mg₂FeH₆ anode with TiO₂ coating, *Int. J. Hydrogen. Energy* 43 (2018) 9803-9814
- [30] X. Peng, H. Wang, R. Hu, L. Ouyang, J. Liu, M. Zhu, Electrochemical performances of MgH₂ and MgH₂-C films for lithium ion battery anode, *Journal of Alloys and Compounds*, 711 (2017) 473-479
- [31] L. Farina, S. Brutti, F. Trequattrini, O. Palumbo, S. Gatto, P. Reale, L. Silvestri, S. Panero, A. Paolone, An extensive study of the Mg₂FeH₆ material obtained by reactive ball milling of MgH₂ and Fe in a molar ratio 3:1, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 22333-22341