



Ricerca di Sistema elettrico

Idruri metallici come materiale anodico per batterie litio-ione: ottimizzazione del processo di preparazione dei materiali

D. Mirabile Gattia, M. Di Carli, G. Vanga, M.R. Mancini, P.P. Procini

IDRURI METALLICI COME MATERIALE ANODICO PER BATTERIE LITIO-IONE

D. Mirabile Gattia¹, M. Di Carli², G. Vanga³, M.R. Mancini¹, P.P. Proisini²

¹ENEA - CR Casaccia - SSPT-PROMAS-MATPRO

²ENEA – CR Casaccia - DTE-PCU-ABI

³ENEA – CR Casaccia - DTE-PCU-IPSE

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: Accumulo elettrochimico

Linea di attività: LA 18 Idruri metallici come materiale anodico per batterie litio-ione 2

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone-ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Proisini

Indice

1	SOMMARIO	4
2	INTRODUZIONE	5
3	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
3.1	METODI SPERIMENTALI.....	6
3.2	CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA.....	7
3.3	CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	15
3.4	ANALISI POST-MORTEM	20
4	CONCLUSIONI.....	26
5	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27

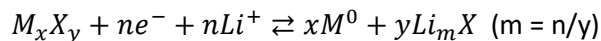
1 Sommario

L'attività prevede l'utilizzo di idruri metallici per la realizzazione di componenti per batterie litio-ione. Nel primo anno è stato effettuato uno studio preliminare con la descrizione delle potenzialità di questi materiali per la realizzazione di anodi e del loro utilizzo in alcuni casi come elettroliti. Sono state inoltre effettuate alcune prove di attivazione del materiale mediante trattamenti meccanici. Gli idruri sono una classe di materiali molto interessante per la loro elevata capacità gravimetrica e volumetrica teorica e quindi promettenti per un loro utilizzo nella realizzazione di batterie ad alta densità di energia. Nella seconda annualità sono stati preparati diversi elettrodi e sono state realizzate alcune celle che sono state poi caratterizzate da un punto di vista elettrochimico. Il materiale è stato prima attivato mediante macinazione a sfere in giare di acciaio, sia tal quale che in presenza dell'additivo utilizzato per aumentare la conducibilità elettrica dell'elettrodo conduttore, un carbone nanostrutturato, e successivamente sono state preparati gli elettrodi con diverse modalità per poter valutare la migliore configurazione operativa. Il materiale è stato caratterizzato prima e dopo il trattamento meccanico di attivazione e in alcuni casi sono state effettuate delle caratterizzazioni sugli elettrodi anche dopo i cicli galvanostatici. Il materiale è stato caratterizzato mediante microscopia elettronica a scansione, Diffrazione di Raggi X, misure di area superficiale con metodo BET, analisi termogravimetrica. Le misure elettrochimiche sono state condotte su celle Li/LiPF₆ /Idruro tramite cicli galvanostatici e misure di spettroscopia elettrochimica d'impedenza.

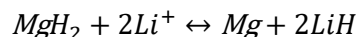
2 Introduzione

Attualmente le batterie al litio in commercio sono basate sull'intercalazione di ioni litio e presentano anodi in grafite e catodi in ossidi metallici di litio. La grafite ha una capacità gravimetrica teorica pari a ~370 mAh/g ed una capacità volumetrica di ~840 mAh/l (uno ione di litio intercalato ogni sei atomi di carbonio). Tra i materiali di interesse come anodi per l'utilizzo nelle batterie, gli idruri presentano fino a quattro volte la capacità gravimetrica della grafite e una bassa tensione teorica. Nel caso dell'idruro di magnesio la capacità teorica è pari a 2038 mAh/g (2878 mAh/l, il più alto tra tutti i tipi di materiali anodici a conversione) ad una tensione teorica 0.56 V vs Li⁺/Li (equazione di Nerst).

Rispetto alle reazioni di intercalazione, dove la cella cristallina del materiale ospitante rimane praticamente inalterata durante le fasi di litiazione e delitiazione, un composto generico del tipo M_xX_y , con M = metallo e X = P, O, F, N, S e H subisce una conversione che passa attraverso una reazione redox con Li⁺ con la formazione della fase ridotta metallica M^0 e Li_mX . La reazione di conversione che può essere considerata nel caso di ossidi, solfuri, nitruri, fosfuri, fluoruri e idruri è la seguente [1,2,3]:



In maniera analoga ad altri materiali anodici ad alta capacità, il più grande ostacolo per l'applicazione pratica di MgH₂ e di altri idruri è la loro scarsa reversibilità e bassa stabilità durante i cicli galvanostatici, che risulta essere significativamente inferiore rispetto a quelli di altri materiali anodici. L'MgH₂ può arrivare ad una capacità reversibile pari a 1480 mAh/g [4] mediante la reazione di conversione:



Rispetto agli ossidi, nitruri, solfuri fosfuri metallici, l'MgH₂ dovrebbe presentare un'isteresi ridotta (300mV) [5]. Il MgH₂, in maniera analoga ad altri materiali utilizzati come anodi in batterie litio-ione, presenta una riduzione delle prestazioni, sia come drastica riduzione della capacità iniziale che come scarse proprietà di vita ciclica in parte attribuite alle variazioni di volume durante il processo di litiazione e delitiazione [4].

Una strategia generale per migliorare la stabilità alla vita ciclica dei materiali anodici a conversione comporta la riduzione della dimensione delle particelle del materiale attivo e la formazione di composti omogenei con materiali a base di carbonio. Tuttavia, la sintesi di tali nanocompositi MgH₂/C rappresenta una sfida da risolvere. Le strategie più consolidate si basano su approcci sintetici per ottenere nanoparticelle ed il controllo delle dimensioni e l'incorporazione del carbonio sono difficili da applicare a causa dell'elevata sensibilità di Mg e MgH₂ all'ossigeno e all'umidità. Sebbene la riduzione di composti organometallici di Mg in solventi organici possa essere utilizzata per preparare nanostrutture di Mg o MgH₂ e i loro nanocompositi di carbonio, la maggior parte dei composti organometallici del Mg sono altamente instabili e molto difficili da gestire. Alcuni autori hanno indagato la possibilità di depositare, mediante magnetron sputtering, l'elettrodo in forma di film, sia di Mg che Mg-C, mediante un target con la miscela dei due elementi, direttamente su un foglio di Cu, e di formare, prima delle misure elettrochimiche, la fase MgH₂ mediante un processo di idrurazione. Anche questo tipo di preparazione prevede una serie di accortezze, quale la deposizione di un film di Nb, per limitare la reazione tra Cu e Mg, e di Pd, per evitare la contaminazione con l'esterno del film depositato e catalizzare la formazione dell'idruro [6].

L'idruro di magnesio inoltre è un materiale particolarmente interessante al fine dello stoccaggio di idrogeno perché presenta una capacità gravimetrica pari a 7.6 % in peso di idrogeno e la reazione di adsorbimento e desorbimento è completamente reversibile. In passato in ENEA è stato studiato largamente l'impiego di questo materiale, opportunamente trattato, per applicazioni nel campo dello stoccaggio di idrogeno. Rimangono aperte le sfide sulla cinetica di reazione e sulle proprietà termodinamiche, quali la temperatura di desorbimento, che presentano al momento, per alcune applicazioni tecnologiche, dei limiti [7].

In questo secondo anno di attività sono stati sintetizzati alcuni campioni a base di idruri metallici MgH_2 per la realizzazione di elettrodi in batterie litio-ione. I campioni a base di idruro di magnesio sono stati processati con e senza aggiunta di carbone durante il processo di sintesi ad alta energia, effettuata mediante un sistema di macinazione con sfere. Sono stati realizzati degli elettrodi sia partendo direttamente dalla polvere che da questa in forma compattata.

Il materiale realizzato è stato caratterizzato dal punto di vista microstrutturale mediante diffrazione di raggi X, Microscopia Elettronica a Scansione (SEM-EDS), area superficiale (BET), analisi termogravimetrica (TG) e dal punto di vista elettrochimico mediante spettroscopia d'impedenza e misure galvanostatiche.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Metodi sperimentali

I campioni sono stati preparati a partire da idruro di magnesio acquistato presso la Alfa Aesar, che si presenta in forma di particelle non sfaccettate di forma irregolare, sia scaglie che particelle arrotondate, con dimensioni intorno ai 100 μm . Come materiale conduttore è stato utilizzato il Super P, prodotto dalla Timcal, adesso Imerys group. I materiali sono stati macinati in uno SPEX 8000 utilizzando delle giare e sfere di acciaio, utilizzando un rapporto peso sfere / peso polvere pari a 10:1. I materiali sono stati inseriti all'interno di una glove box, MBraun, in presenza di argon, nella quale sono state caricate le giare prima della macinazione. Anche le successive fasi di apertura e recupero della polvere sono state effettuate all'interno della glove box. Le particelle sono state osservate mediante un Microscopio Elettronico a Scansione SEM EVO MA15. Le polveri sono state depositate sopra uno stub di alluminio con sopra il "carbon tape". Le immagini sono state acquisite sia con il rilevatore degli elettroni secondari che retro-diffusi. Al fine dello studio delle fasi cristalline presenti nei diversi campioni è stato utilizzato un diffrattometro per polveri SmartLab Rigaku, con sorgente $Cu\ \alpha$. Nel caso delle polveri, un supporto in quarzo, con apposito incavo, è stato utilizzato come porta campioni. Gli elettrodi sono stati appoggiati su un supporto anch'esso in quarzo. Sono state effettuate misure di area superficiale con metodo BET (Brunauer, Emmett e Teller) utilizzando lo strumento ASAP 2020 prodotto dalla Micromeritics, acquisendo le isoterme di adsorbimento di azoto a 77K. Le analisi termogravimetriche sono state effettuate mediante uno strumento della NETZSCH.

Gli elettrodi sono stati realizzati legando la miscela idruro/carbone con del Teflon in polvere. Nel caso della preparazione degli elettrodi in forma compattata, la polvere è stata pressata mediante una pressa manuale uniaassiale della Specac. Le celle (di tipo *coin*, CR2016) sono state assemblate utilizzando l'elettrodo a base di MgH_2 in camera secca usando un foglio di litio, dello spessore di 15 μm , come contro elettrodo e come elettrodo di riferimento. Tra gli elettrodi è stato interposto un opportuno supporto poroso a base di fibra di vetro (Whatman). L'elettrolita utilizzato è stato l'esafluorofosfato di litio ($LiPF_6$) in soluzione 1.0 M, in etilene carbonato e dimetilcarbonato (EC/DMC) in rapporto 50/50 (v/v). I cicli sono stati effettuati utilizzando il tester batteria Maccor serie 4000, nell'intervallo di tensioni 0.005 – 3.000 V, la carica e la scarica sono state eseguite con una densità di corrente costante di 0,1 C. Al termine delle misure sono state effettuate, sugli anodi, ulteriori caratterizzazioni microstrutturali (SEM e diffrazione di raggi X).

Nella Tabella 1 sono riportati i nominativi che verranno usati nel testo per descrivere i campioni:

Tabella 1. Nominativi assegnati ai quattro campioni in funzione del tipo di trattamento subito.

MgH_2 _as	MgH_2 tal quale
MgH_2 _mill	MgH_2 macinato
MgH_2 _mill_C	MgH_2 macinato e con successiva aggiunta del 30% di Super P ed elettrodo ottenuto a partire da questa polvere
MgH_2 _C_mix_mill	MgH_2 macinato in presenza del 30% di Super P ed elettrodo ottenuto a partire da questa polvere

3.2 Caratterizzazione chimico fisica

Nel seguito sono riportati i risultati delle caratterizzazioni effettuate mediante diffrazione di raggi X e Microscopia Elettronica a Scansione effettuate sul materiale preparato mediante macinazione con sfere.

La Figura 1 mostra i diffrattogrammi relativi ai campioni di idruro di magnesio macinato in mulino a sfere con o senza materiale base carbonio (Super P). Le fasi cristalline presenti nei due campioni sono: β - MgH_2 , γ - MgH_2 , Mg, MgO e sono presenti tracce di $Mg(OH)_2$. Il magnesio metallico è già presente, in minima quantità, nella polvere di partenza, probabilmente intrappolato all'interno dell'idruro di magnesio (vedi rapporto tecnico primo anno). L'ossido di magnesio si forma in piccola quantità nelle fasi di macinazione dell'idruro. La fase γ - MgH_2 , come già riportato nel rapporto del primo anno, si forma durante la macinazione della fase β - MgH_2 . È una fase metastabile con struttura ortorombica ($Pbcn$). Nel caso dei processi desorbimento e adsorbimento di idrogeno, questa fase tende, anche per effetto della temperatura, a trasformarsi nella fase β - MgH_2 (struttura cristallina tetragonale ($P4_2/mnm$)) nel corso dei primi 5-10 cicli. La presenza dell'idrossido invece è ascrivibile ad una minima contaminazione dovuta al contatto accidentale dell'idruro con l'umidità presente nell'aria.

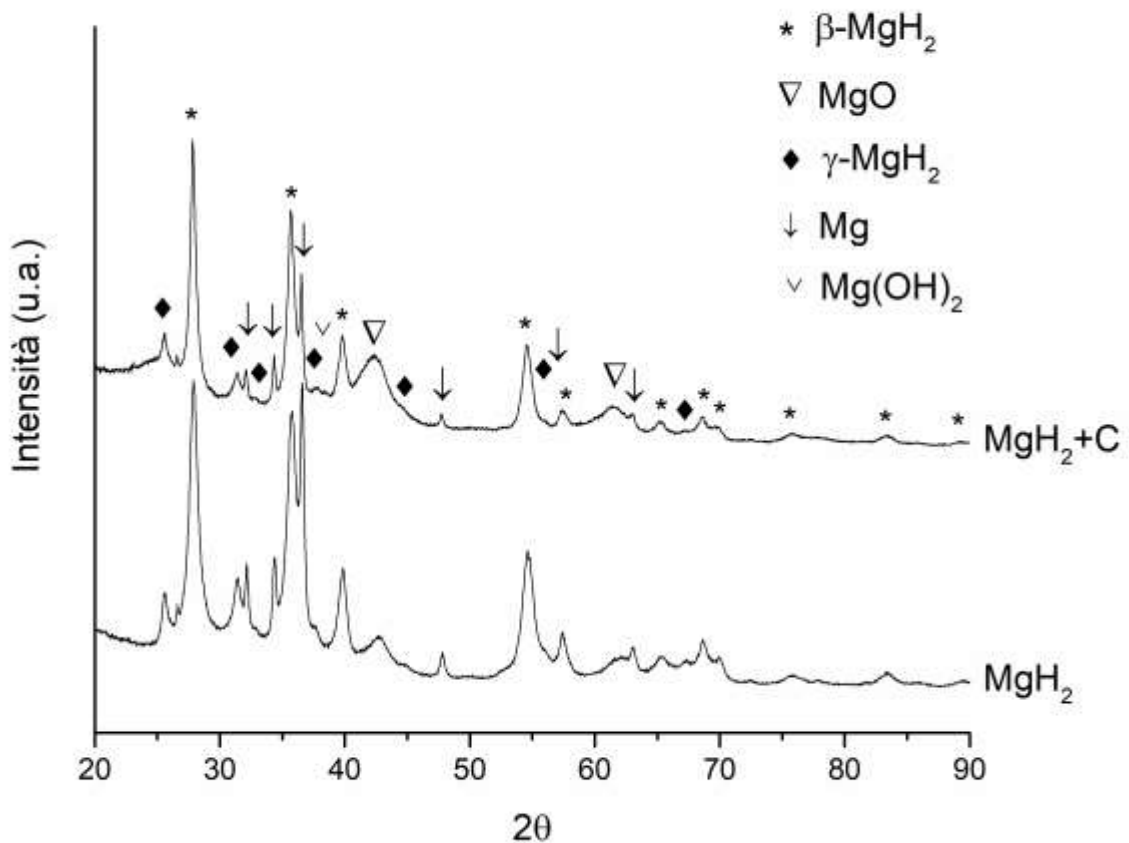


Figura 1. Diffrattogrammi ai raggi X dei campioni ottenuti macinando idruro di magnesio con o senza materiale conduttore (Super P).

Materiali a base carbonio, in genere nanostrutturati, vengono utilizzati per incrementare la conducibilità elettrica degli elettrodi. Il ruolo di questo materiale all'interno dell'elettrodo è quello di creare una rete di connessione elettrica ben distribuita, tra le particelle di materiale attivo, e di distribuire le cariche, riducendo

drasticamente la resistenza elettrica nell'elettrodo. Diversi tipi di materiali vengono utilizzati: carbonio amorfo, nanotubi di carbonio, grafene, fibre di carbonio prodotte in fase vapore, carbon black.

Il Super P è sostanzialmente un "carbon black", materiale che viene prodotto in genere a partire da una combustione incompleta di prodotti pesanti del petrolio (in genere dal Tar).

Il super P in genere presenta una densità pari a 160 kg/m^3 e un'area superficiale, determinata tramite BET pari a $62 \text{ m}^2/\text{g}$ (fonte Sigma Aldrich). Le proprietà possono variare in base al fornitore. Il contenuto di umidità in genere dovrebbe essere molto basso (inferiore allo 0.5%), ma essendo un materiale ad elevata area superficiale, tende ad assorbire facilmente l'acqua presente nell'aria. Le impurezze principali sono lo zolfo, circa 0,02%, Ni, Fe, V in quantità di pochi ppm. Il pH della soluzione ottenuta disperdendo il Super p in acqua è pari a 10. Le particelle hanno una dimensione media pari a circa 40 nm.

In Figura 2 è riportata un'immagine TEM del Super P. Si presenta sotto forma di particelle sferiche nanometriche interconnesse in catene ramificate [8].

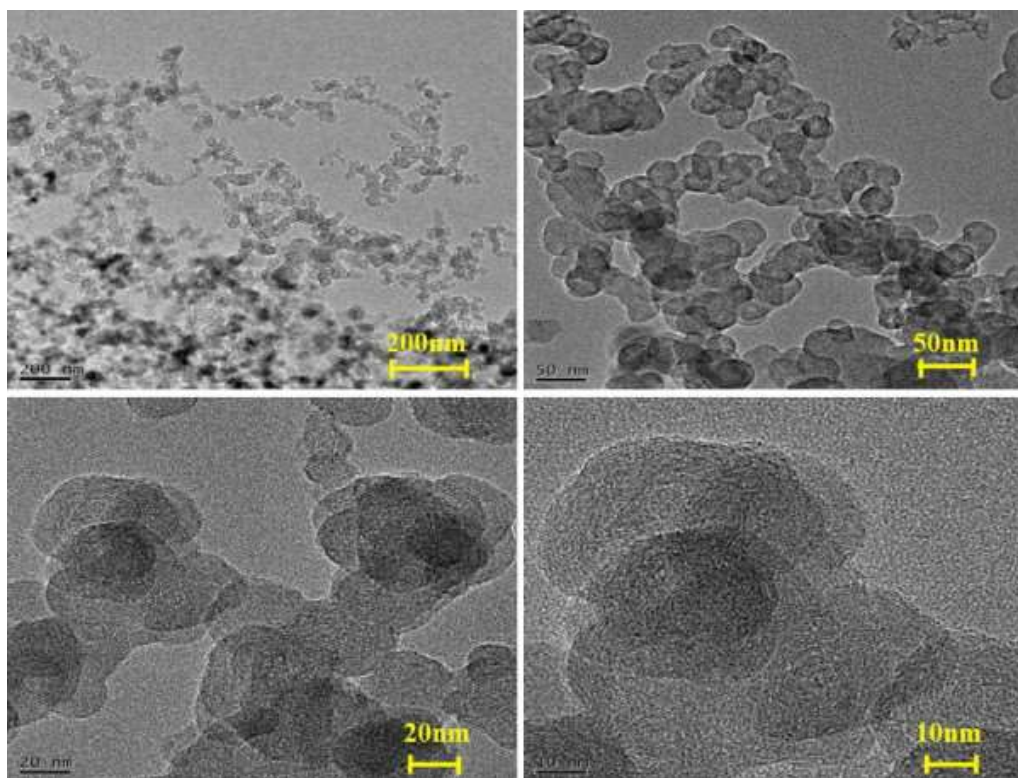


Figura 2. Immagine TEM del Super P [8].

Il carbon black ha una struttura paracrystallina, anche chiamata struttura turbostratiche, ovvero sono presenti all'interno delle particelle sferiche dei domini con una struttura quasi cristallina analoga alla grafite, con minimo impacchettamento degli strati di grafene e orientamento casuale rispetto alla normale al piano [9]. Ha un'area superficiale in genere inferiore rispetto ai carboni attivi, e un contenuto di idrocarburi policiclici aromatici inferiore a quello riscontrato nella fuliggine.

Nel campione di idruro di magnesio macinato insieme al Super P è possibile osservare un picco largo, dovuto al materiale a base carbonio, in posizione prossima a $26^\circ 2\theta$ (Figura 1), relativo al piano (002) dei componenti grafiteici presenti nel Super P.

In Figura 3 è riportata l'immagine del diffrattogramma ottenuto mediante Raggi X del Super P utilizzato per la preparazione degli anodi durante l'attività della presenta annualità. Mediante l'analisi di Rietveld, che si basa su un algoritmo che consente di approssimare mediante la raffinazione di diversi parametri l'intero diffrattogramma misurato mediante raggi X con uno calcolato partendo dalle fasi cristalline presenti, è stata calcolata la dimensione dei cristalliti che è risultata pari a circa 2,3 nm.

Nel riquadro è riportata anche l'immagine SEM che mostra le particelle di Super P di forma quasi sferica aggregate in catene e con dimensioni osservate in genere inferiori ai 100 nm.

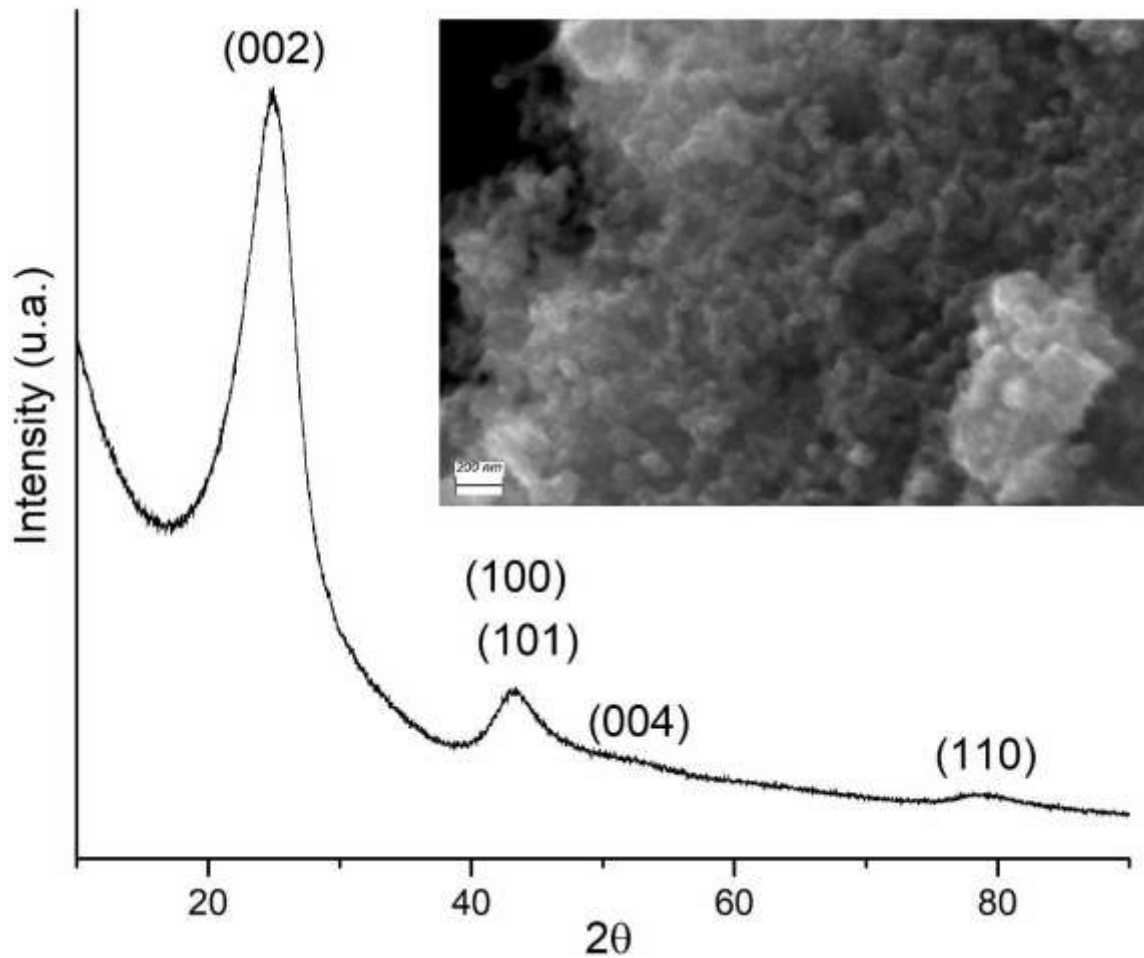


Figura 3. Diffratogramma X del Super P utilizzato per la preparazione degli elettrodi. Nel riquadro è riportata l'immagine SEM delle particelle del Super P utilizzato nella preparazione degli elettrodi.

In Figura 4 e Figura 5 vengono riportate le immagini SEM dei due campioni MgH_2 _mill e MgH_2 _mill_C subito dopo la macinazione. Le particelle presentano morfologia e dimensioni analoghe nei due casi.

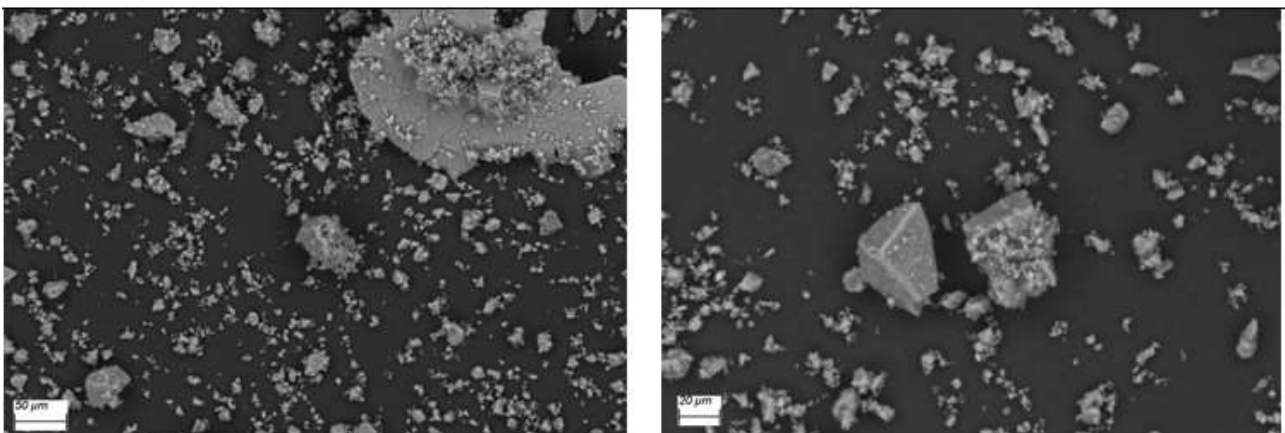


Figura 4. Immagine SEM delle particelle di polvere del campione MgH_2 _mill dopo la macinazione.

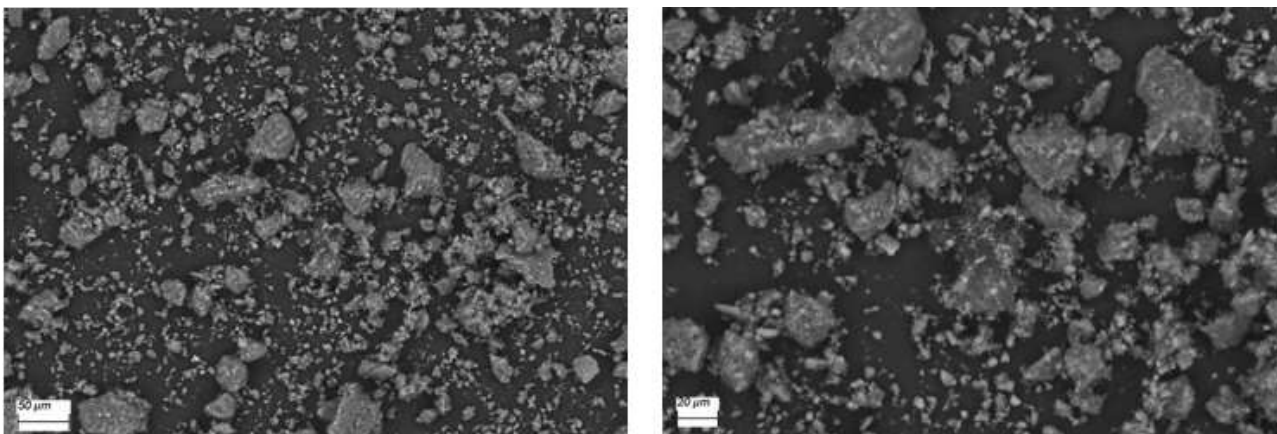


Figura 5. Immagini SEM delle particelle di polvere del campione MgH₂_mill_C dopo la macinazione.

Le proprietà tessiturali sono state ottenute acquisendo le isoterme di adsorbimento/desorbimento di N₂ con un apparato ASAP 2020 (Micromeritics) (Figura 4). L'analisi BET, che prende il nome dai suoi ideatori Brunauer-Emmet-Teller, è la tecnica di analisi di elezione per misurare l'area superficiale (m²/g) nell'intervallo lineare di pressione relativa (p/p⁰) di 0.03-0.3. Essa è una tecnica non distruttiva del campione e si basa sull'adsorbimento fisico di azoto come gas inerte.



Figura 6. Strumento per analisi BET e BJH della Micromeritics modello ASAP 2020.

Analizzando le isoterme di adsorbimento dell'azoto, alla temperatura di ebollizione dell'N₂ (77 K), si determina il raggiungimento del "monostrato statistico", cioè la condizione per la quale l'isoterma equivale al ricoprimento di un solo strato di atomi. Le distribuzioni della dimensione dei pori sono state calcolate con il metodo Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Prima di effettuare la misura stata effettuata una fase preparativa del campione che consiste in un degassaggio del campione a 150°C sottovuoto per almeno 6 ore. In questo caso, le temperature non consentono il desorbimento di idrogeno dall'MgH₂.

L' isoterma di assorbimento di N₂ per il campione MgH₂_mill (vedi Figura 7) mostra una combinazione tra un'isoterma classica di tipo II, associata alla presenza di macropori, ed una di tipo IV, associata alla presenza di mesopori (in accordo alla classificazione data da International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC) [10]. L'isteresi associata è di tipo H3. L'area superficiale del campione in esame è risultata 5.45 m²/g come riportato in Tabella 2. Il risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura [11].

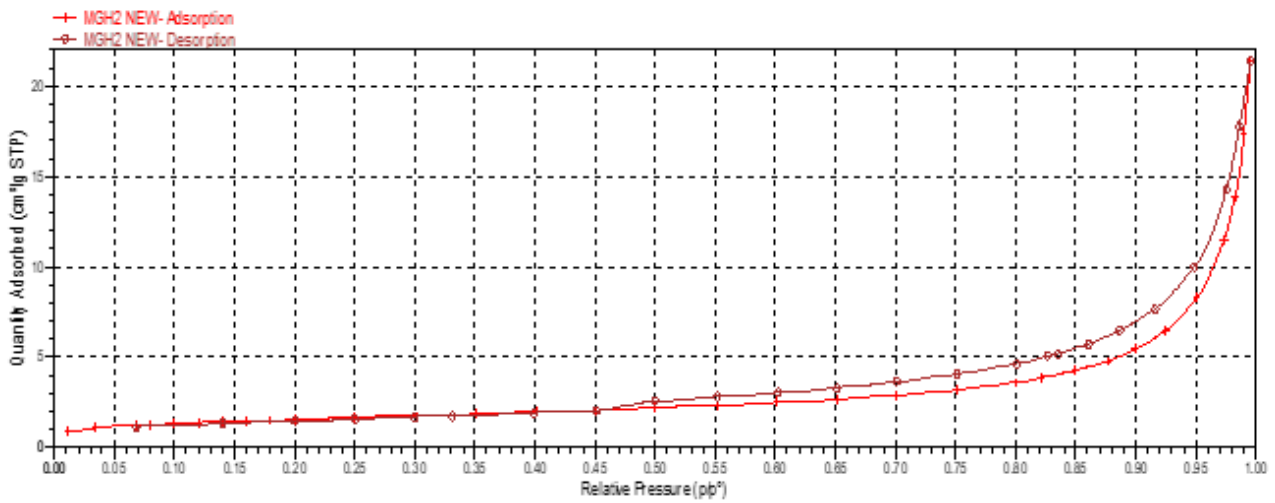


Figura 7. Isotherme di assorbimento e desorbimento di N₂ per il campione MgH₂_mill.

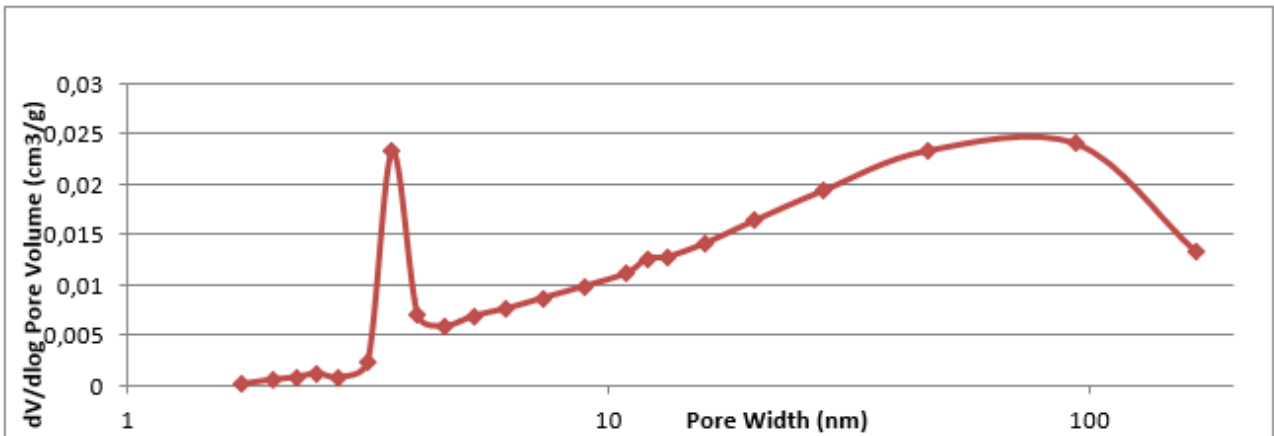


Figura 8. Distribuzione dei pori (BJH) del campione MgH₂_mill.

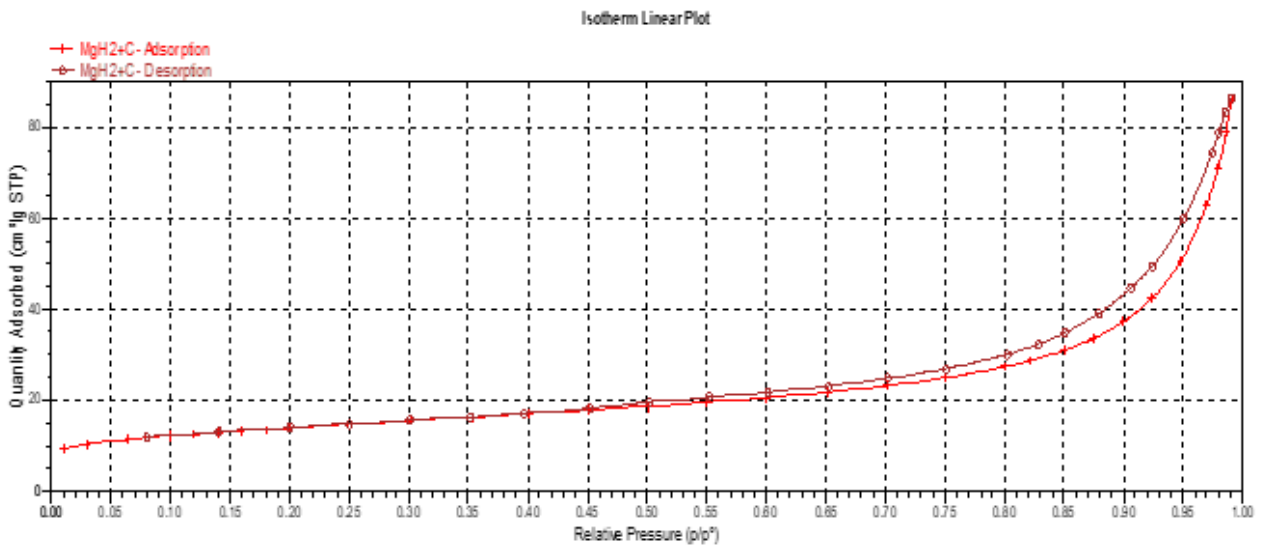


Figura 9. Isotherme di assorbimento e desorbimento di N₂ per il campione MgH₂_C_mix_mill.

La distribuzione dei pori, calcolata usando il metodo BJH e riportata in Figura 8, mostra una curva per il composto MgH₂_mill, con due massimi. Il primo, stretto che va nella regione mesoporo da 3,2 nm fino a 4,0 nm ed il secondo, slargato, che va nella regione mesoporo-macroporo da 4,6 nm fino a 167 nm con un valore medio BJH di 20 nm.

L' isoterma di assorbimento di N₂ per il campione MgH₂_C_mix_mill, vedi Figura 9, mostra una tipica isoterma di tipo II+IV che identifica i materiali mesoporosi-macroporosi. L'area superficiale del campione in esame è risultata 47.63 m²/g tale incremento di area superficiale rispetto al campione del solo MgH₂ si ha grazie all'aggiunta di materiale nanostrutturato a base carbonio. Anche in questo caso i dati ottenuti sono in perfetto accordo con quanto riportato precedentemente in letteratura [12].

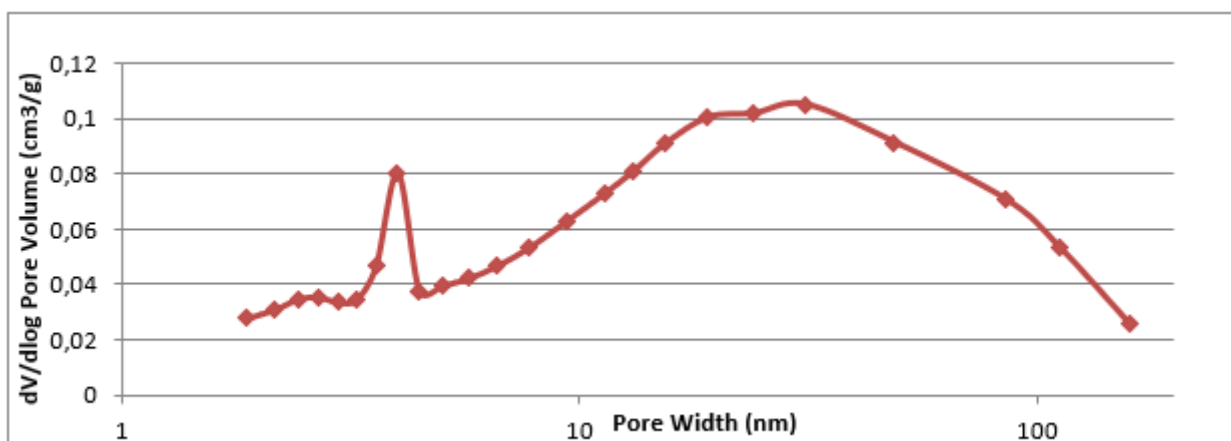


Figura 10. Distribuzione dei pori (BJH) del campione MgH₂_C_mix_mill.

La distribuzione dei pori calcolata usando il metodo BJH, in Figura 10, mostra una curva per il composto MgH₂_C_mix_mill, con due massimi. Il primo, stretto che va nella regione mesoporo da 3,0 nm fino a 4,0 nm ed il secondo, slargato, che va nella regione mesoporo-macroporo da 4,0 nm fino a 159 nm con un valore medio BJH di 11,51 nm. Nella Tabella 2 sono riportati i valori di area superficiale, di single point alla p/p°= 0.301517230, t-plot e BJH.

Tabella 2. Valori di area superficiale BET (m²/g), Single point, t-Plot e BJH dei campioni analizzati.

Materiale	BET surface area (m ² /g)	Single point surface area at p/p°= 0.301517230 (m ² /g)	t-Plot Micropore Area (m ² /g)	t-Plot External Surface Area (m ² /g)	BJH Adsorption cumulative surface area of pores (m ² /g)	BJH Desorption cumulative surface area of pores (m ² /g)
MgH ₂	5.45	5.3122	0.2306	5.2183	5.604	6.9126
MgH ₂ +C	47.63	47.0334	8.7962	38.8378	42.530	47.4686

In Figura 11 è mostrato il risultato dell'analisi termica effettuata sul campione MgH₂_as effettuata in Ar a 100cc/min con velocità di scansione di 10°C/min. La curva TG, nel range di temperatura 400-500 °C mostra una perdita di peso pari a circa 6% dovuta alla reazione di deidrogenazione con rilascio di H₂ secondo la reazione:



Nello stesso range di temperatura, la curva DSC presenta un picco a circa 445°C associato alla reazione di deidrogenazione.

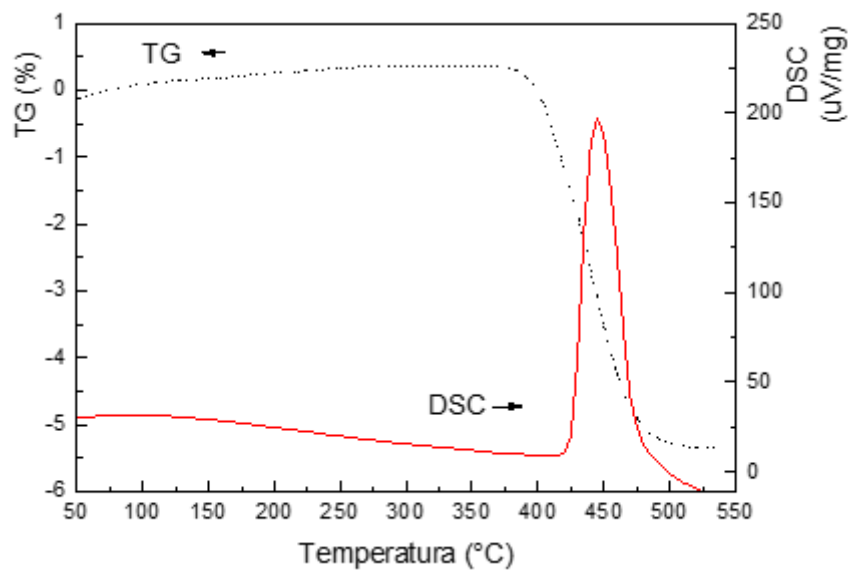


Figura 11. Curve TG/DTA di MgH_2 _as in Ar a 100cc/min con velocità di riscaldamento $10^\circ C/min$.

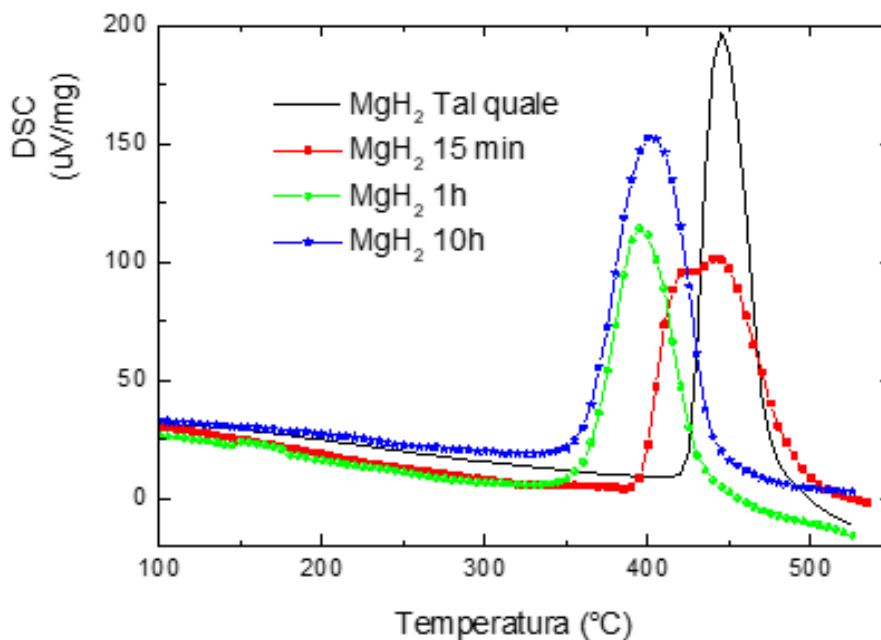


Figura 12. Curve DSC di MgH_2 _as (linea continua) e MgH_2 _mill per 15 min, (quadrati) 1 h (pallini) e 10 h (stelle) effettuate in Ar a 100cc/min con velocità di riscaldamento $10^\circ C/min$.

In Figura 12 è invece riportata la stessa curva DSC, ottenuta sul materiale MgH_2 _as, confrontata con quelle ottenute sul materiale a diversi tempi di macinazione (15min, 1 ora e 10 ore) in ambiente inerte. L'analisi dei dati evidenzia come con l'aumentare del tempo di macinazione, la temperatura di picco relativo alla reazione di deidrogenazione si riduce da $445^\circ C$ a $440/420^\circ C$, dopo solo 15 min e a $402^\circ C$ e $395^\circ C$ dopo 1 ora e 10 ore di macinazione rispettivamente. Tale risultato indica che la macinazione aumenta la reattività del materiale.

Al fine di mostrare la reattività di questi materiali è riportato in Figura 13, l'analisi termica effettuata sul campione MgH_2 _mill_C, additivato con il 30% di carbonio tipo super P e poi macinato in Ar, lasciato in ambiente non controllato (aria) per diversi giorni. In questo caso, la curva TG presenta una prima piccola perdita di peso dovuta all'acqua fisi sorbita sulla superficie e successivamente a temperatura più alte nel range $200-500^\circ C$, una perdita di peso pari a circa il 20% a cui corrisponde sulla curva DTA, un picco

endotermico a 370°C. Il valore di perdita di peso ottenuto, molto maggiore rispetto al teorico (6%), permette di ipotizzare che il campione abbia reagito con l'acqua per trasformarsi in idrossido. La reazione di decomposizione dell'idrossido prevede una perdita di peso pari al 30.8% secondo la reazione:

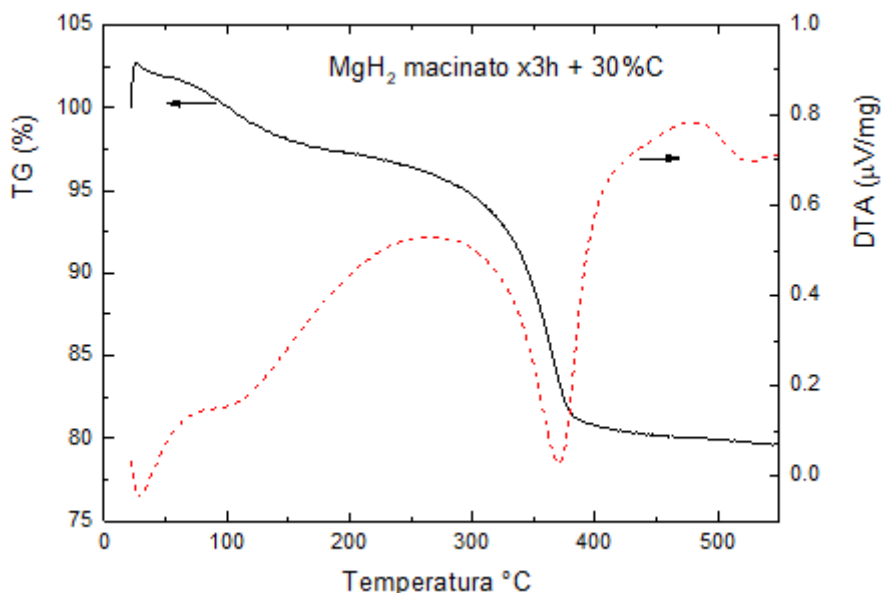
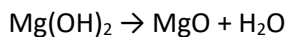


Figura 13. Curve TG/DTA di MgH₂_mill_C lasciato in ambiente non controllato (aria) per diversi giorni, ottenute in Ar a 100cc/min con velocità di riscaldamento 10°C/min.

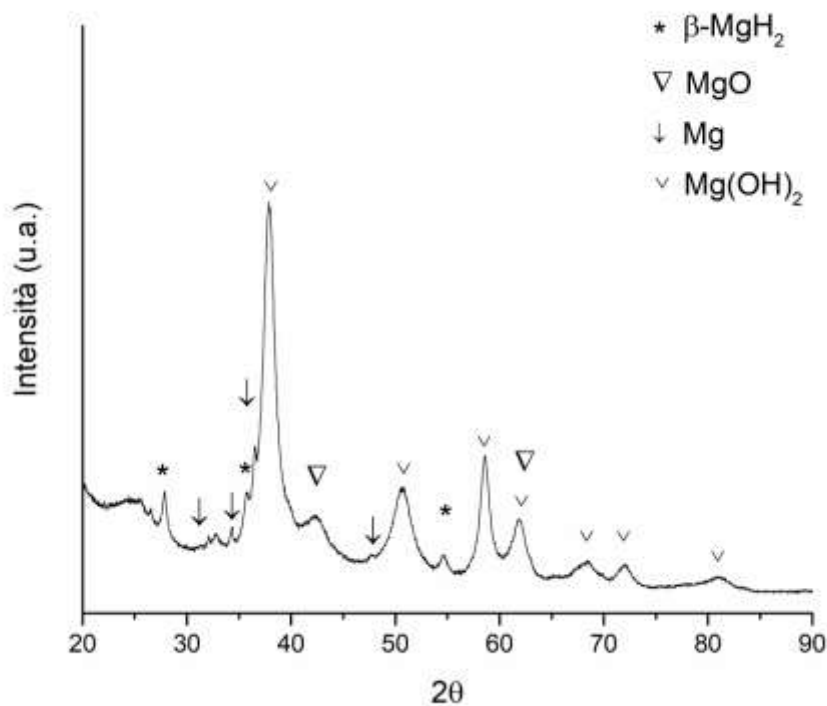


Figura 14. Diffrattogramma del campione MgH₂_mill_C lasciato in ambiente non controllato (aria) per diversi giorni.

Il risultato è stato poi confermato dall'analisi spettroscopica FT IR e strutturale XRD (quest'ultima mostrata in Figura 14). Ovviamente la formazione di idrossido, che presuppone il contatto con acqua, deve essere

evitata poiché riduce la quantità di materiale attivo nell'elettrodo e di conseguenza la capacità massima della cella.

3.3 Caratterizzazione elettrochimica

Come già accennato precedentemente sono stati realizzati diversi elettrodi, sia partendo dall'idruro di magnesio macinato e aggiungendo successivamente il Super P, sia partendo dall'idruro di magnesio macinato insieme a Super P. Inoltre, sono stati preparati degli elettrodi in forma di polvere pre-compattata.

In questo caso la pasticca è stata realizzata partendo dall'idruro di magnesio macinato che è stato successivamente compattato mediante una pressa manuale uniassiale con stampi di dimensione pari a 10 mm. Durante la pressatura è stata utilizzata una pompa peristaltica al fine di evacuare i gas intrappolati nella polvere e ottenere un maggior livello di compattazione. Dopo alcuni tentativi con risultati non adeguati, per permettere di assemblare le celle ed effettuare misure elettrochimiche (Figura 15), al fine di creare un rinforzo meccanico per la pasticca realizzata, in un caso è stato utilizzato un anello di rame, di carta o di teflon.



Figura 15. Prove di preparazione di anodi in forma di polvere compattata realizzati a partire da idruro di magnesio macinato e Super P.

In Figura 16 e Figura 17 sono riportate le immagini degli anodi realizzati pressando la polvere di idruro di magnesio macinato e Super P, $MgH_2_C_mix_mill$, in presenza di un anello di rinforzo in rame e teflon rispettivamente. La presenza degli anelli di rinforzo ha permesso di ottenere degli anodi stabili dal punto di vista meccanico.



Figura 16. Anodo ottenuto mediante pressatura a partire dalla polvere $MgH_2_C_mix_mill$ e utilizzando un anello in rame come rinforzo.



Figura 17. Anodo ottenuto mediante pressatura a partire da MgH_2 macinato e Super P, $MgH_2_C_mix_mill$, e utilizzando un anello in teflon come rinforzo.

Altri elettrodi sono stati invece realizzati utilizzando direttamente la polvere di idruro di magnesio macinato e Super P. Per ottenere l'elettrodo, la polvere, contenente il materiale attivo, è stata miscelata con Teflon direttamente in un mortaio, al fine di ottenere un composto plasmabile. Questo è stato successivamente calandrato per ottenere un film elettrodico dello spessore pari a circa $30\ \mu m$. Gli elettrodi, di diametro di 10 mm, sono stati ottenuti quindi punzonando il film elettrodico così realizzato. La consistenza degli elettrodi è

tale che possono essere facilmente maneggiati e assemblati. Al fine di approfondire il funzionamento elettrochimico gli elettrodi sono stati analizzati mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica. I test di spettroscopia di impedenza elettrochimica sono stati eseguiti con un analizzatore di risposta in frequenza Solartron 1260 (FRA) accoppiato con un'interfaccia elettrochimica Solartron 1287 su una gamma di frequenza da 1 MHz a 0,1 Hz, in condizioni di circuito aperto (OCV), prima e dopo aver effettuato i cicli galvanostatici. In Figura 18 sono riportati gli spettri, ottenuti mediante spettroscopia d'impedenza, relativi agli elettrodi preparati con i campioni di MgH_2 sintetizzati rispettivamente con e senza carbone durante la macinazione. Gli spettri di impedenza sono caratterizzati da due semicerchi, di cui il secondo è incompleto. L'intercetta del semicerchio con l'asse delle ascisse alle frequenze più alte si riferisce alla resistenza di diffusione degli ioni di litio all'interno dell'elettrolita (R_{el}) mentre quella a bassa frequenza rappresenta il contributo della resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}). Il secondo semicerchio rappresenta la diffusione del litio all'interno del materiale. Prima dei cicli galvanostatici, la cella assemblata con l'elettrodo preparato con polvere di MgH_2 miscelato con il carbone durante la macinazione ($MgH_2_C_mix_mill$) ha mostrato una resistenza al trasferimento di carica leggermente inferiore a quella della cella assemblata con l'elettrodo ottenuto per aggiunta successiva di carbone ($MgH_2_mill_C$), il che indica che la macinazione in presenza di carbone migliora il trasferimento di carica nel materiale. L'analisi ripetuta dopo 50 cicli di carica e scarica mostra che per entrambi i campioni la resistenza al trasferimento di carica è notevolmente diminuita. Mentre per il campione in cui il carbone è stato aggiunto successivamente alla macinazione il secondo semicerchio tende a chiudersi a bassa frequenza, per l'altro rimane ancora molto aperto. Questo comportamento indica che la diffusione del litio all'interno del materiale per il primo campione è più difficile.

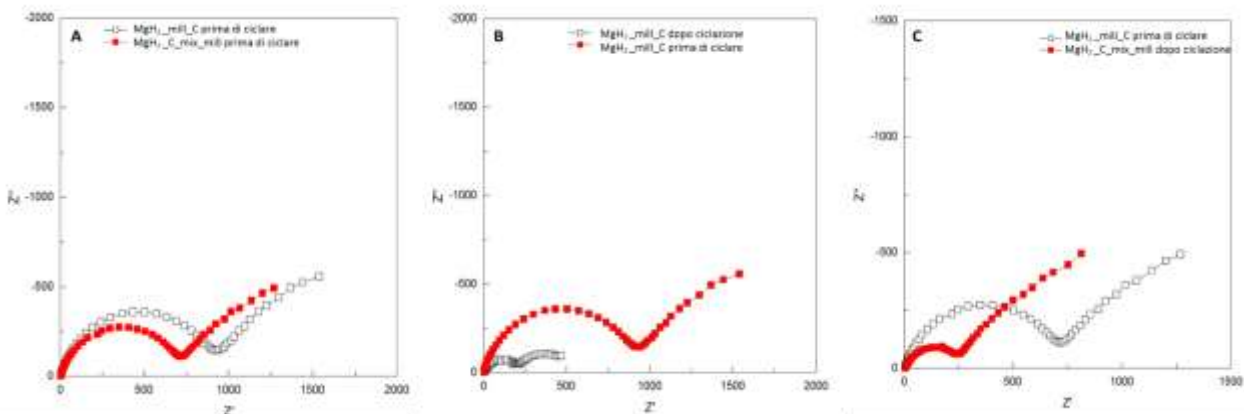


Figura 18. Spettri di impedenza delle celle assemblate con l'elettrodo a base di $MgH_2_C_mix_mill$ (carbone incluso durante la macinazione) e con l'elettrodo a base di $MgH_2_mill_C$ (aggiunta di carbone successiva alla miscelazione) /litio allo stato iniziale prima dei cicli galvanostatici (A). Spettri di impedenza a confronto delle celle con elettrodi $MgH_2_C_mix_mill$ e $MgH_2_mill_C$ allo stato iniziale prima dei cicli galvanostatici e dopo 50 cicli (B e C).

A differenza degli anodi tradizionali a base di grafite che sfruttano il processo di intercalazione di ioni litio, l'idruro di magnesio può essere usato per lo stoccaggio di energia attraverso un meccanismo detto a conversione. Similmente ad altri materiali anodici a conversione, il più grande ostacolo da superare per l'applicazione pratica del MgH_2 e di altri idruri è la loro scarsa reversibilità e bassa stabilità alla vita ciclica, che risulta essere significativamente inferiore a quella dei materiali anodici ad intercalazione. Inoltre, la maggior parte dei composti organometallici del Mg sono altamente instabili e molto difficili da gestire, a causa dell'elevata sensibilità del Mg e del MgH_2 all'ossigeno e all'umidità. I campioni preparati con e senza aggiunta di carbone durante il processo di macinazione, sono stati utilizzati per la preparazione di elettrodi anodici per celle su scala di laboratorio e testati a corrente costante pari a $C/10$. Le misure galvanostatiche di carica e scarica sono state condotte utilizzando il sistema di test batteria Maccor serie 4000 (Figura 19).



Figura 19. Fasi di assemblaggio di una cella a bottone e sistema di test batteria Maccor serie 4000

In questo studio sono state evidenziate particolari criticità soprattutto per quanto riguarda le proprietà elettrochimiche di vita ciclica (Tabella 3).

Tabella 3. Prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di MgH_2 in termini di capacità specifica, condizioni di vita ciclica (range di tensione), numero di cicli, plateau e peso del materiale attivo.

Campione	Range tensione (Volt)	Capacità primo ciclo ($mAhg^{-1}$)	Numero di cicli	Plateau (Volt)	Peso materiale attivo (mg)
A)- MgH_2 _mill_C	0,4-3	1300	46	0,3	4,3
B)- MgH_2 _C_mix_mill	0,4-1,4	320	10	0,4	12,26
C)-Pellet su anello Carta	0,4-3	420	12	0,3	11,27
D)-Pellet su anello Cu	0,4-3	990	30	0,4	9,45

I dati ottenuti consentono di valutare quanto le metodiche di processo delle polveri incidano sulle proprietà elettrochimiche degli elettrodi ed in particolare sulla capacità valutata tramite cicli galvanostatici. Le celle sono state sottoposte a cicli galvanostatici a corrente costante C/10 con un contro elettrodo di litio metallico. Al termine dei test elettrochimici, le celle sono state disassemblate, e sugli anodi sono state condotte alcune caratterizzazioni, in particolare diffrazione di raggi X e microscopia elettronica a scansione.

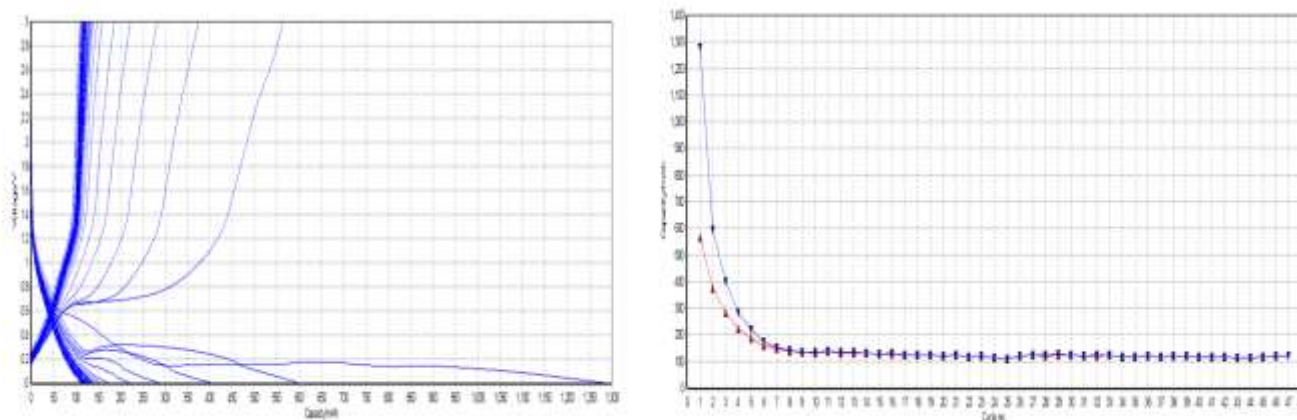


Figura 20. A sinistra: profili di tensione degli elettrodi MgH_2 preparati con aggiunta di Super P successiva alla macinazione (MgH_2 _mill_C), a corrente costante corrispondente alla velocità C/10. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli.

Le celle assemblate con gli elettrodi a base del campione A ($\text{MgH}_2\text{-mill_C}$) preparati aggiungendo il carbone in fase di preparazione dell'elettrodo hanno raggiunto una capacità di $1.300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ nel primo ciclo di litiazione, mentre solo la metà della capacità è risultata essere reversibile nella fase di delitiazione (Figura 20). Nel secondo ciclo la capacità scende a circa $450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ mentre al ciclo successivo la capacità scende a circa $350 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. La capacità continua a decrescere con il progredire dei cicli fino a raggiungere $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ al decimo ciclo (Figura 20). Questo valore si mantiene poi costante nei cicli successivi.

Le celle assemblate con gli elettrodi a base del campione B ($\text{MgH}_2\text{-C_mix_mill}$) preparati aggiungendo il carbone in fase di miscelazione delle polveri mostrano una capacità massima di $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ nel secondo ciclo di litiazione ed anche in questo caso solo la metà della capacità è risultata essere reversibile nella fase di delitiazione. Al terzo ciclo la capacità ha mostrato un decremento fino a $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ per poi ridursi drasticamente nei cicli successivi (Figura 21).

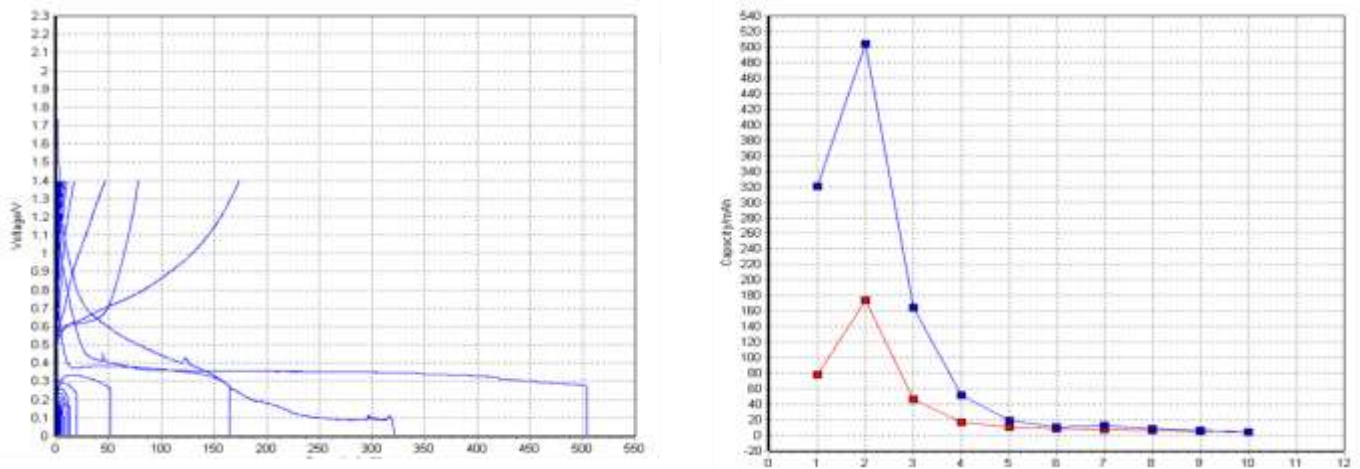


Figura 21. A sinistra: profili di tensione degli elettrodi a base di MgH_2 macinato con Super P incluso ($\text{MgH}_2\text{-C_mix_mill}$), durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità $C/10$. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli.

La capacità specifica di scarica delle celle assemblate con gli elettrodi depositati sul supporto di anello di carta raggiunge valori di $340 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ nel primo ciclo, mentre nella fase di delitiazione si osserva una capacità specifica di $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ indicando che meno della metà della capacità è risultata essere reversibile (Figura 22). Nel secondo ciclo, la capacità specifica della scarica subisce un aumento a $420 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ per poi subire una graduale diminuzione fino a $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ al decimo ciclo.

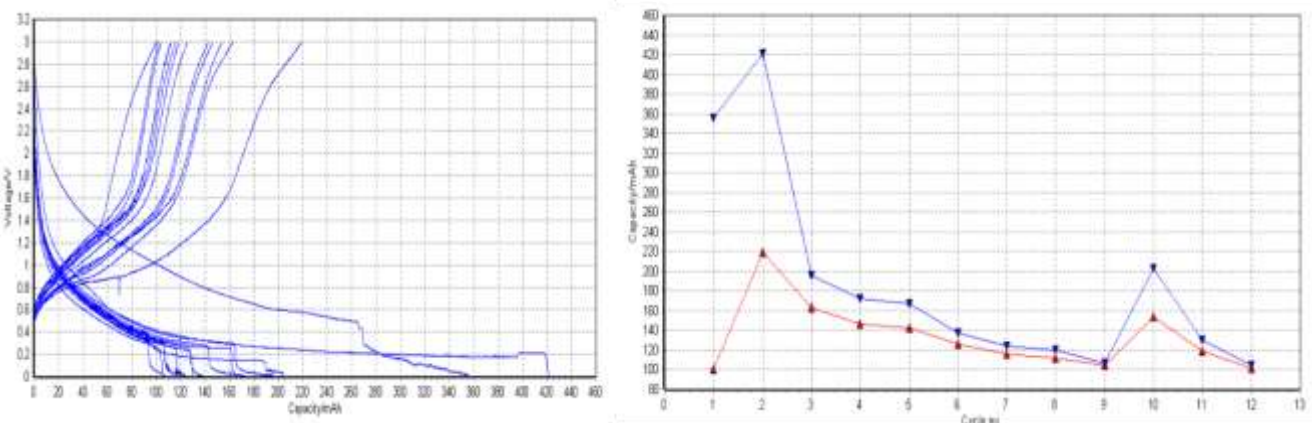


Figura 22. A sinistra: profili di tensione degli elettrodi MgH_2 sintetizzati con Super P incluso ($\text{MgH}_2\text{-C_mix_mill}$) depositati su disco di carta da filtro (campione C), durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità $C/10$. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli.

Un andamento del tutto comparabile dei profili di tensione è stato osservato per le celle assemblate con gli elettrodi a base di MgH_2 depositati su supporti di anello di rame (Figura 23) dove la capacità specifica raggiunta al primo ciclo è di 1000 mAhg^{-1} per poi subire un graduale decremento fino a 50 mAhg^{-1} al decimo ciclo.

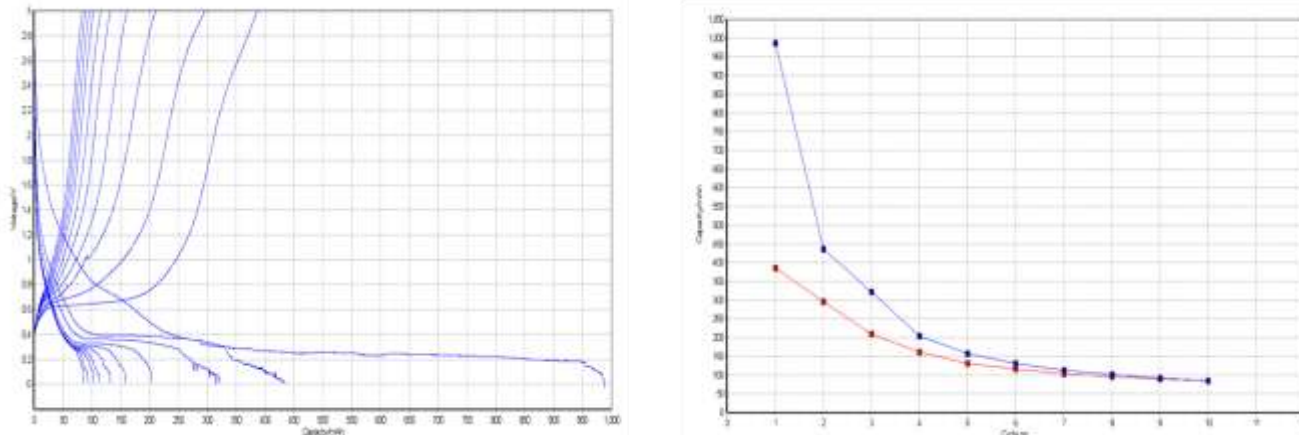


Figura 23. A sinistra: profili di tensione degli elettrodi MgH_2 sintetizzati con Super P incluso ($MgH_2_C_mix_mill$) depositati su disco di rame (campione D), durante i primi 10 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli.

Le analisi elettrochimiche hanno evidenziato che gli elettrodi testati hanno subito un rapido decadimento della capacità nei primi cicli, fenomeno riconosciuto anche in letteratura tipico per gli anodi a conversione. Si possono considerare tre effetti principali responsabili della rapida diminuzione iniziale della capacità: (1) decomposizione irreversibile dell'elettrolita con la formazione di uno strato di passivazione sulla superficie del composto MgH_2/C , (2) considerevole variazione di volume del materiale attivo durante il processo di litiazione/delitiazione che porta ad una perdita del contatto elettrico tra il materiale attivo ed il conduttore elettrico, e (3) insufficiente contatto fisico ed elettrico tra LiH e Mg, che ostacola significativamente la cinetica del processo di delitiazione. Non è stata osservata un raggiungimento stabile della capacità con il progredire dei cicli galvanostatici a C/10. Questo potrebbe indurre a pensare che densità di corrente più basse possano favorire la cinetica, intrinsecamente lenta, della reazione elettrochimica tra MgH_2 e litio.

In conclusione, le misure mostrano come il campione che ha manifestato il comportamento migliore è quello preparato a partire da MgH_2 macinato e con successiva aggiunta di Super P (30%). Le curve mostrano come, dopo il primo processo di scarica, il potenziale si riduca a circa 0.4 V (Figura 20), prossimo al valore teorico della reazione di conversione dell' MgH_2 con il litio. Nel caso dell'anodo ottenuto a partire da $MgH_2_mill_C$ e 10% teflon questo valore non arriva a 0.3 V e tende a ridursi durante i diversi cicli. Nel caso dell' MgH_2 la reazione di conversione presuppone la nucleazione della nuova fase e questo rappresenta un motivo di incremento del voltaggio, dovuto ad un aumento della resistenza di interfaccia. Nelle fasi di carica si osserva l'inizio del processo di litiazione al di sotto di 0.2 V e un plateau a circa 0.6V. In questa fase avviene la scomposizione dei composti Mg-litio e la formazione di MgH_2 . Il valore del plateau calcolato è pari a 0.52V vs Li^+/Li per la reazione totale di formazione dell' MgH_2 , ottenibile dalla equazione di Nerst, $E_0 = -\Delta G_0 / 2F$, considerando una variazione dell'energia libera di Gibbs pari a -35.9 kJ/mol [13,4].

3.4 Analisi post-mortem

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti mediante diffrazione di raggi X della parte superiore (up) direttamente a contatto con l'elettrolita, e inferiore (down), a contatto con il collettore di carica, degli anodi dopo i cicli galvanostatici in cella. I campioni investigati sono i seguenti:

- anodo preparato a partire da MgH_2 macinato con 30% Super P, $MgH_2_C_mix_mill$, e 10% teflon, in presenza di un anello di rinforzo di rame (Figura 24)
- anodo preparato a partire da MgH_2 macinato con Super P, $MgH_2_C_mix_mill$ (Figura 25);

- anodo preparato a partire da MgH_2 macinato e aggiungendo successivamente il Super P, $MgH_2_mill_C$ (Figura 26);

Considerando gli spessori molto ridotti degli elettrodi, è probabile la penetrazione da parte dei raggi X dell'intero elettrodo per elevati angoli di incidenza.

Le immagini mostrano principalmente la presenza di Mg, β - MgH_2 , MgO, e tracce di γ - MgH_2 , $Mg(OH)_2$ e LiH. Nel caso del campione preparato a partire da $MgH_2_mill_C$ e 10% teflon è stata riscontrata la presenza in tracce di $LiOH \cdot H_2O$, che potrebbe derivare dalla contaminazione del LiH, in presenza di umidità, probabilmente avvenuta successivamente alla misura elettrochimica. L'anodo preparato a partire da $MgH_2_mill_C$, presenta i picchi relativi al Cu, dovuti alla presenza dell'anello di rinforzo, utilizzato al fine di migliorare la resistenza meccanica dell'anodo.

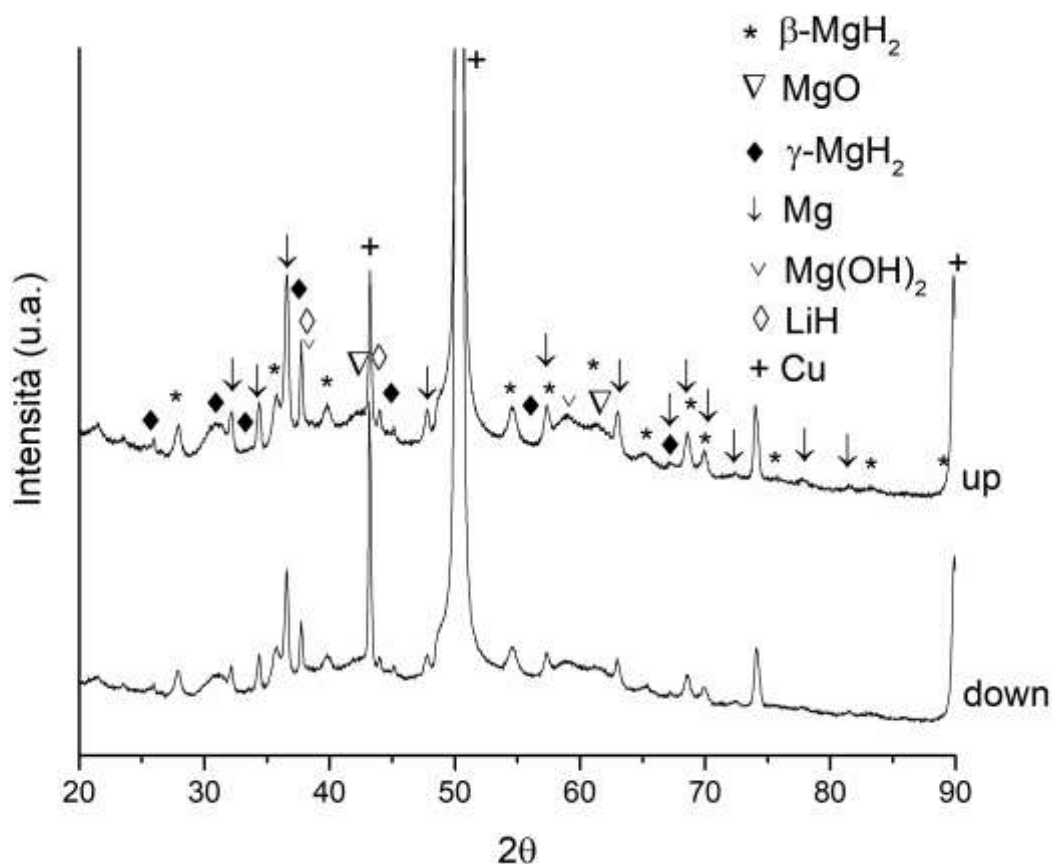


Figura 24. Diffratogrammi X dopo i cicli galvanostatici in cella dell'anodo ottenuto compattando la polvere del campione $MgH_2_C_mix_mill$ e utilizzando un anello di rame.

La fase γ - MgH_2 , come già detto, una fase metastabile, sembra essere presente negli anodi delle celle che hanno effettuato pochi cicli, in particolare quello in forma di polvere compattata e quello preparato a partire da $MgH_2_C_mix_mill$. È possibile ipotizzare una scarsa impregnazione dell'elettrodo da parte dell'elettrolita, nel primo caso, mentre non è chiaro la bassa resa di trasformazione evidenziata nel secondo caso. Come infatti risulta dalla Figura 1 i campioni presentano le stesse fasi cristalline, eccetto per la presenza del C, nel caso dell' MgH_2 macinato in assenza del Super P. La macinazione avrebbe dovuto conferire al campione una migliore dispersione del C all'interno dell'elettrodo migliorandone anche le proprietà elettriche.

All'avanzare della reazione di conversione, con x che rappresenta la frazione molare del litio che, durante la scarica, varia da 0 a 2.9 nel range di potenziale compreso tra 3,000V e 0,005V, le fasi β e γ - MgH_2 si riducono

e aumenta la fase Mg, che riceve il litio. Inoltre, è visibile, in maniera molto limitata, la fase LiH. Per x compreso tra 2.1 e 2.9 si ha la formazione di una soluzione solida Mg-Li, e la formazione di composti irreversibili [4].

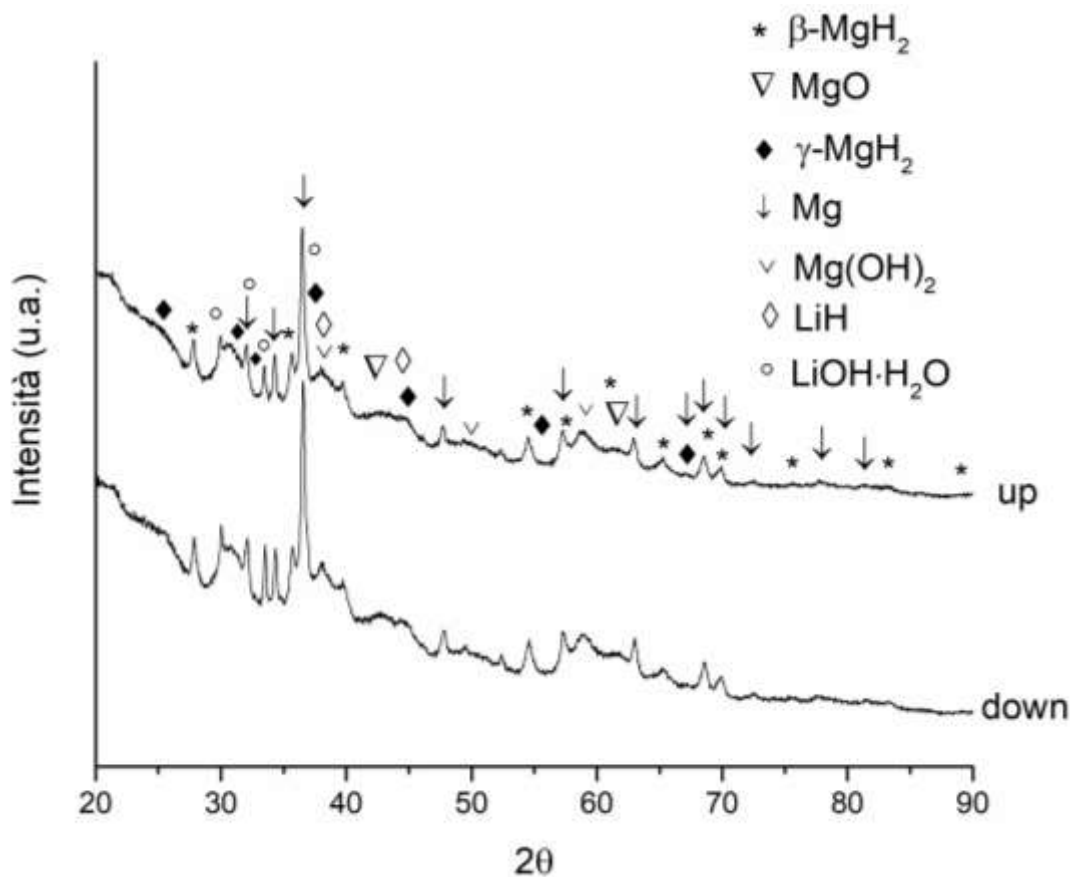


Figura 25. Diffratogrammi X sull’anodo ottenuto partendo da MgH₂_mill_C dopo i cicli galvanostatici.

Alla fine dei cicli galvanostatici, nei diffratogrammi ottenuti, è possibile osservare come siano presenti sia la fase β-MgH₂ che Mg, seppur quest’ultimo in maggior misura. Il motivo della riduzione della capacità con l’aumentare del numero dei cicli potrebbe essere connesso a una lenta cinetica di re-idrurazione del Mg e alla formazione di un blocco di LiH, isolante, che riduce il trasporto elettrico, alla fine della scarica, o alla variazione di volume dell’elettrodo stesso, che causa un peggioramento del contatto tra materiale attivo e conduttore di carica, piuttosto che a una diretta disattivazione del materiale attivo, per formazione di composti irreversibili [14,15,16].

La trasformazione di fase da MgH₂ a Mg e viceversa implica infatti una variazione del volume della cella cristallina, che si ripercuote su una drastica variazione di volume delle particelle. L’aumento di volume avviene durante la fase di trasferimento del litio e viceversa.

Nella Tabella 4 è riportata la dimensione della cella cristallina delle diverse fasi presenti all’interno dell’anodo durante le fasi carica e scarica.

Tabella 4. Volume della cella cristallina delle fasi presenti all’interno dell’anodo durante le fasi carica e scarica.

Fase cristallina	Volume della cella cristallina (Å)
MgH ₂	61.6
Mg	46.5
LiH	33.3

Osservando i diffrattogrammi è possibile ipotizzare che gli elettrodi si trovino in una condizione intermedia tra una scarica e una carica.

È possibile ipotizzare, anche sulla base dei risultati riportati di seguito, che il Mg e il MgH_2 possano reagire, anche se in maniera limitata, con il fosforo ed il fluoro contenuti nell'elettrolita e quindi ridurre la quantità di materiale attivo presente nell'anodo. Questo è ipotizzabile, infatti, dalle analisi EDS effettuate sugli elettrodi dopo i cicli galvanostatici e riportate in seguito nel report.

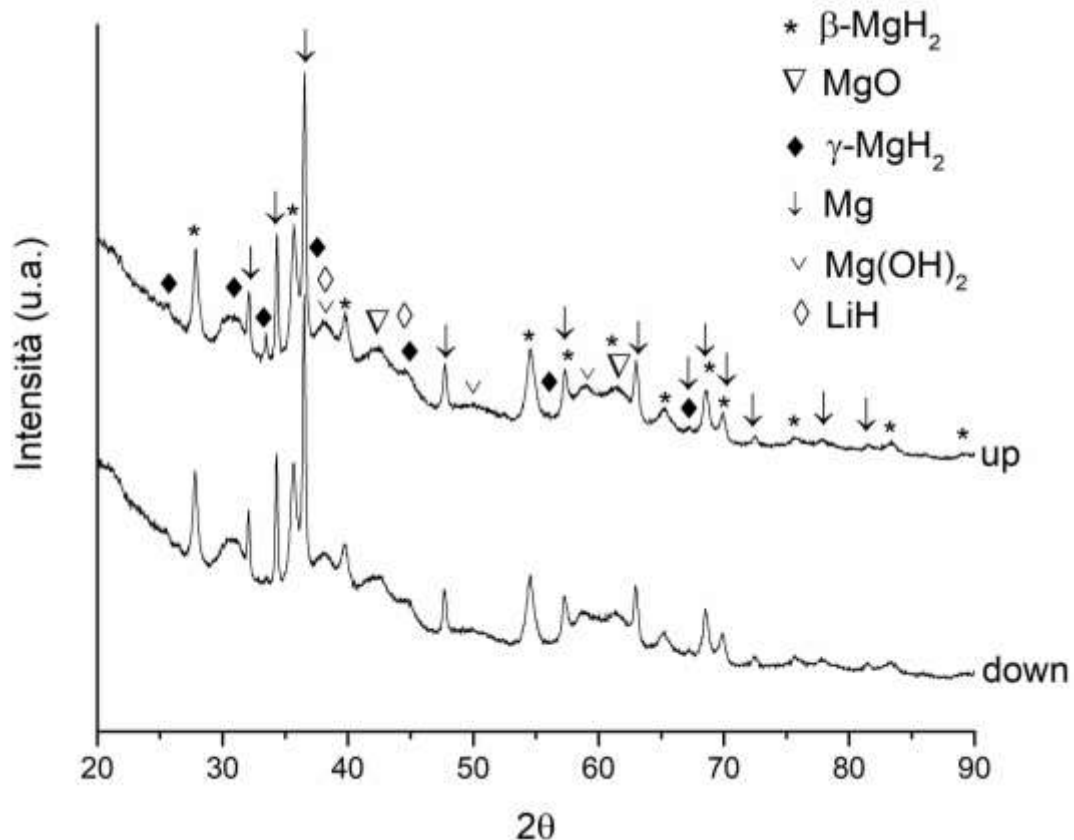


Figura 26. Diffrattogrammi X sull'anodo ottenuto partendo da $MgH_2_C_mix_mill$ dopo i cicli galvanostatici.

Sono riportate le posizioni dei picchi relativi alla fase idruro di litio, picchi a 38.2 e 44.4 2θ , ma non è effettivamente possibile assicurare la presenza di questa fase in questo campione. I picchi osservabili a 21.4 e 23.5 2θ potrebbero essere associati con la formazione di Li_2CO_3 .

In Figura 27, 28 e 29 sono riportate le immagini SEM della superficie degli anodi, ottenuti rispettivamente da $MgH_2_C_mix_mill$ compattata con anello in Cu, $MgH_2_mill_C$, $MgH_2_C_mix_mill$, rispettivamente. Sono riportate immagini a due diversi ingrandimenti, 1000 e 5000 X, acquisite osservando il lato dell'anodo a contatto con l'elettrolita. In tutti e tre i casi gli anodi si presentano integri, a parte qualche fessura, e morfologicamente simili.

Al fine di rilevare eventuali contaminazioni degli elettrodi, questo sono stati indagati mediante spettroscopia a dispersione di energia. I limiti fisici del rivelatore X non consentono ovviamente di individuare il litio presente sull'elettrodo, ma sono rilevabili gli elementi riconducibili all'elettrolita, P e F. In Figura 30, 31 e 32 sono mostrati gli spettri EDS relativi ai punti riportati nelle immagini SEM, per gli stessi campioni. Anche in questo caso le analisi sono state effettuate sul lato degli anodi che era a contatto con il filtro Whatman impregnato con l'elettrolita $LiPF_6$. Le analisi mostrano un maggior contenuto di O, e quindi una maggiore

contaminazione, probabilmente successiva ai cicli galvanostatici, in corrispondenza delle zone più chiare, e la presenza di F e P, derivanti dall'elettrolita.

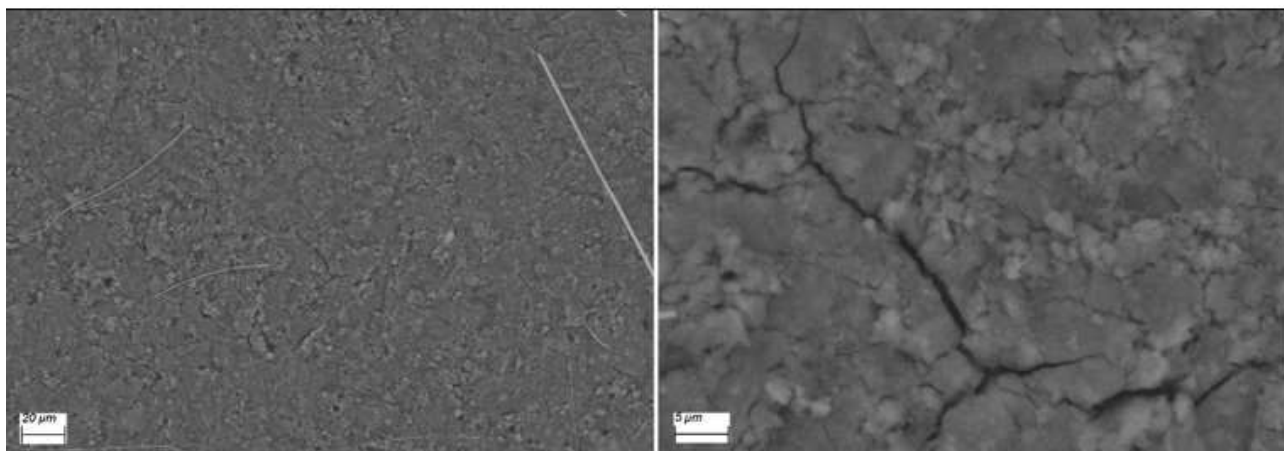


Figura 27. Immagine SEM anodo ottenuto da $MgH_2_C_mix_mill$ compattata con anello in Cu (1000X, sinistra, e 5000X, destra).

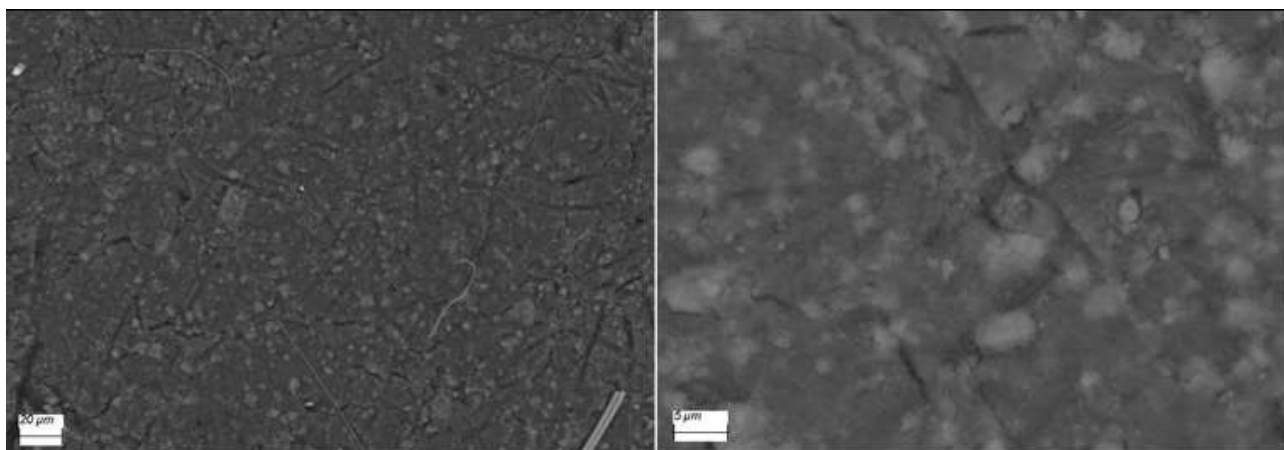


Figura 28. Immagine SEM anodo ottenuto da $MgH_2_mill_C$ (1000X, sinistra, e 5000X, destra).

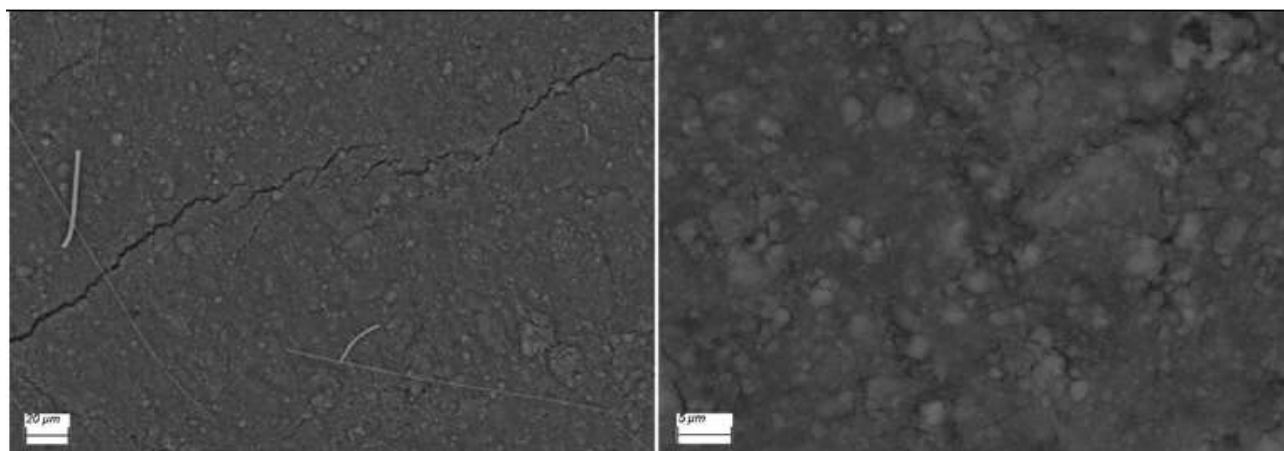


Figura 29. Immagine SEM anodo ottenuto da $MgH_2_C_mix_mill$ (1000X, sinistra, e 5000X, destra).

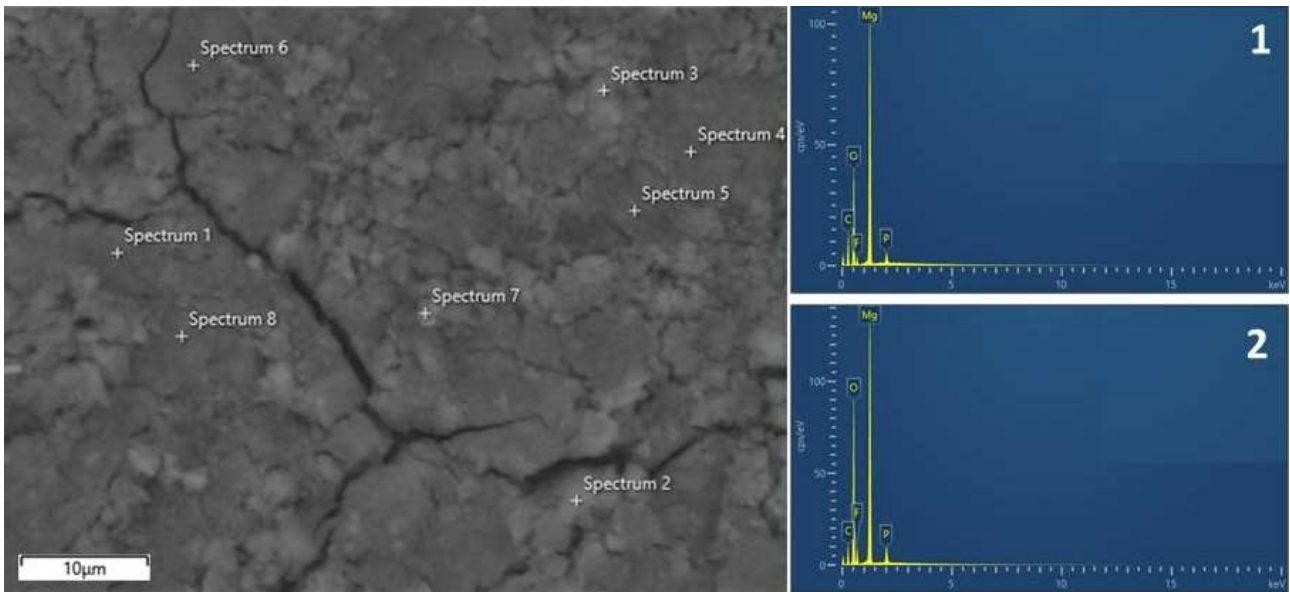


Figura 30. Immagine SEM spettri EDS dell'anodo ottenuto da MgH₂_C_mix_mill compattata con anello in Cu.

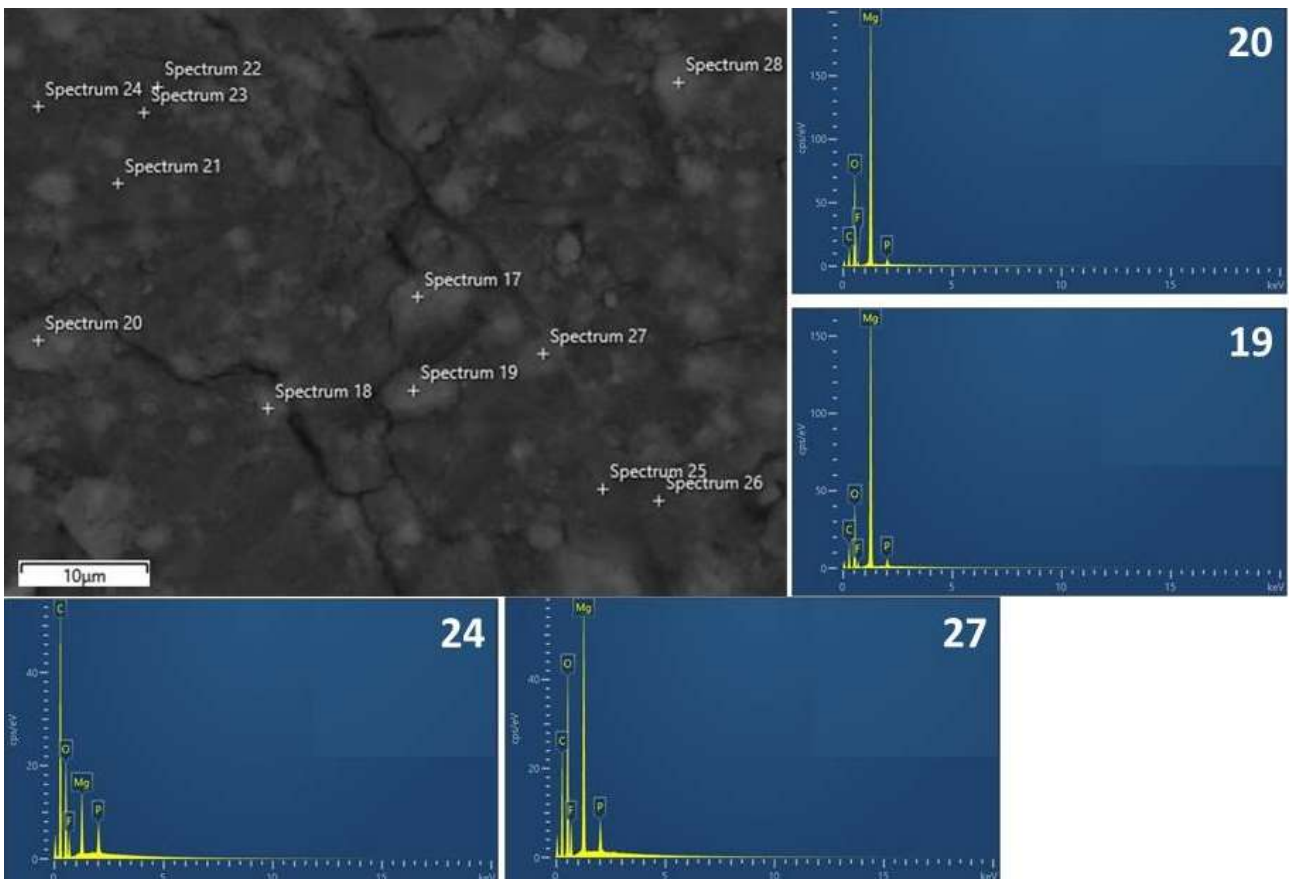


Figura 31. Immagine SEM e spettri EDS dell'anodo ottenuto da MgH₂_mill_C.

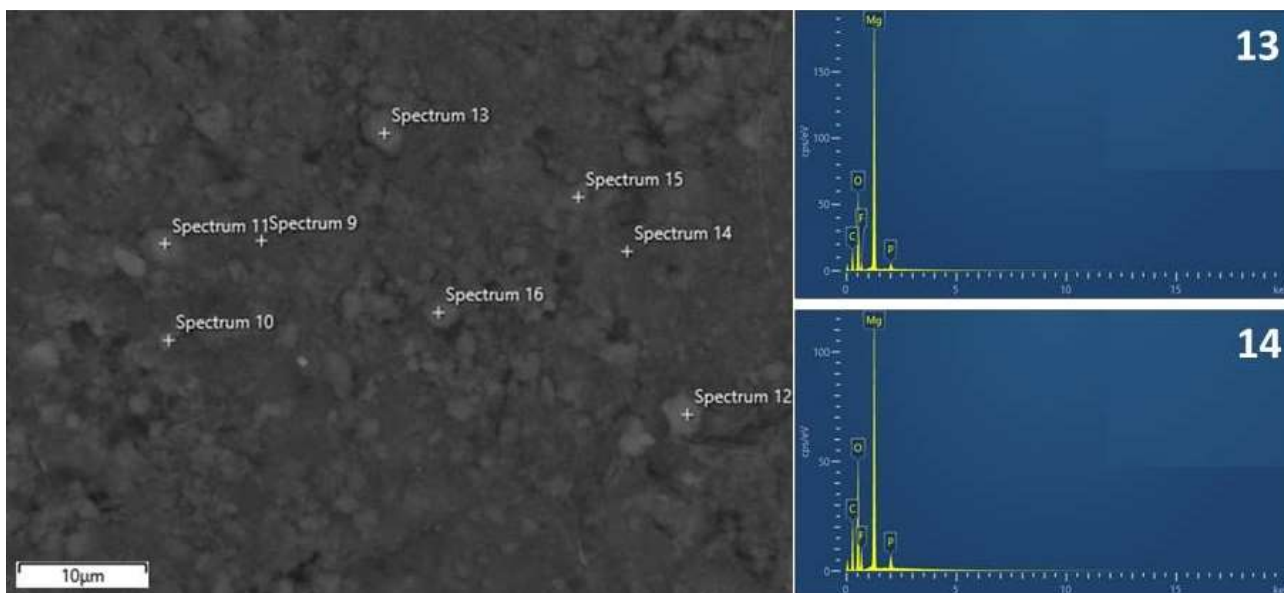


Figura 32. Immagine SEM e spettri EDS dell'anodo ottenuto partendo da MgH₂_C_mix_mill.

4 Conclusioni

L'attività della presenta annualità ha previsto la preparazione di anodi a partire da idruri metallici per la realizzazione di batterie al litio. Gli anodi sono stati preparati utilizzando diversi metodi. Il materiale attivo, idruro di magnesio è stato precedentemente attivato mediante macinazione a sfere in giare di acciaio. La macinazione riduce la dimensione delle particelle e dei cristalliti e rende discontinuo lo strato di ossidazione presente sulle particelle, rendendo il materiale disponibile per i processi di litiazione e delitiazione. Nel caso degli idruri, infatti, il processo prevede la decomposizione dell'idruro stesso con la formazione del metallo, nel caso di MgH₂, il Mg, e la formazione di idruro di litio, LiH. Questo processo è potenzialmente reversibile. Le celle, che sono state preparate utilizzando la polvere compattata non hanno mostrato prestazioni interessanti, riducendosi la capacità rapidamente a zero in pochi cicli. Nel caso della cella preparata partendo dalle polveri macinate con aggiunta del Super P è stata evidenziata una capacità specifica al primo ciclo di 1300 mAh. La capacità scende però rapidamente con il progredire del numero dei cicli portandosi a circa 150 mAh nel giro di 10 cicli. Questa cella ha effettuato 46 cicli con una capacità finale superiore a 100 mAh. La caratterizzazione microstrutturale ha permesso di osservare che gli elettrodi sono integri dopo i cicli galvanostatici e che risulta essere ancora presente il Mg e l'MgH₂. Nonostante la possibilità di formazione di composti irreversibili Mg-Li, non riscontrata mediante le caratterizzazioni effettuate, il meccanismo che porta al decadimento delle prestazioni della cella non sembra essere collegato al deterioramento del materiale attivo, ancora presente dopo i cicli galvanostatici. Come ipotizzato anche da altri autori la formazione di un blocco isolante di LiH e la riduzione dell'intimo contatto tra il conduttore e il materiale attivo, a seguito della variazione di volume della cella cristallina, nel passaggio da MgH₂ a Mg e con la formazione di LiH, potrebbero essere la causa del rapido deterioramento delle prestazioni osservate in cella. L'attività futura prevedrà l'ottimizzazione della preparazione della cella a partire da polveri di idruro di magnesio. Le celle verranno testate in diverse condizioni anche al fine di interpretare il comportamento elettrochimico e, sulla base delle caratterizzazioni microstrutturali, di migliorarne le prestazioni.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* 18 (2015) 252-264
- [2] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacin, *Adv. Mater.* 22 (2010) E170-E192
- [3] W.J. Zhang, *J. Power Sources* 196 (2011) 13-24
- [4] Y. Oumellal, A. Rougier, G.A. Nazri, J.M. Tarascon, L. Aymard, *Nat. Mater.* 7 (2008) 916-921
- [5] S. Ikeda, T. Ichikawa, K. Kawahito, K. Hirabayashi, H. Miyaoka, Y. Kojima, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7174-7176
- [6] X. Peng, H. Wang, R. Hu, L. Ouyang, J. Liu, M. Zhu, *Journal of Alloys and Compounds* 711 (2017) 473-479
- [7] Crivello, J.-C.; Denys, R.V.; Dornheim, M.; Felderho, M.; Grant, D.M.; Huot, J.; Jensen, T.R.; de Jongh, P.; Latroche, M.; Walker, G.S.; et al. Mg-based compounds for hydrogen and energy storage. *Appl. Phys. A* 2016, 122, 85.
- [8] RM. Gnanamuthu C. Woo Lee, Electrochemical properties of Super P carbon black as an anode active material for lithium-ion batteries, *Materials Chemistry and Physics*, 130, 3 (2011) 831-834
- [9] Warren BE, Bodenstern P. The diffraction pattern of fine particle carbon blacks. *Acta Crystallogr* 18 (1965) 282-6.
- [10] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report)", *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069
- [11] S. Gialanella, R. Ceccato, F. Casari, G. Ischia, A. Molinari, Microstructural refinement using ball-milling and spark-plasma sintering of MgH₂ materials for hydrogen storage, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 33 (2009) 82-89
- [12] M. Konarova, A. Tanksale, J. N. Beltramini, G. Qing Lu, Porous MgH₂/C composite with fast hydrogen storage kinetics, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 8370-8378
- [13] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2008
- [14] S. Sartori, F. Cuevas, M. Latroche, Metal hydrides used as negative electrode materials for Li-ion batteries, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 135
- [15] 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) 14531-14537
- [16] L. Aymard, Y. Oumellal, J.P. Bonnet, Metal hydrides: an innovative and challenging conversion reaction anode for lithium-ion batteries, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (2015) 1821-1839