



Ricerca di Sistema elettrico

## Idruro di magnesio come materiale anodico per batterie litio-ione

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

## IDRURO DI MAGNESIO COME MATERIALE ANODICO PER BATTERIE LITIO-IONE

D. Mirabile Gattia<sup>1</sup>, M. Di Carli<sup>2</sup>, G. Vanga<sup>3</sup>, M.R. Mancini<sup>1</sup>, P.P. Prosini<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ENEA - CR Casaccia - SSPT-PROMAS-MATPRO

<sup>2</sup>ENEA – CR Casaccia - DTE-PCU-ABI

<sup>3</sup>ENEA – CR Casaccia - DTE-PCU-IPSE

Dicembre 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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 1.31 *Idruri metallici come materiale anodico per batterie litio-ione 3*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone-ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini

## 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 .....	6
4	CONCLUSIONI .....	21
5	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	22

## 1 Sommario

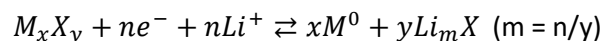
Durante il terzo anno dell'attività "Idruri metallici come materiale anodico per batterie litio-ione", all'interno del Progetto 1.2 "Accumulo elettrochimico", sono stati effettuati ulteriori test focalizzati alla preparazione di anodi partendo da idruri metallici. Le prove effettuate sono volte all'ottenimento di una maggiore stabilità al ciclaggio e stabilità di celle con anodi prodotti a partire da idruri metallici. Questi materiali seppur dal punto di vista teorico presentano una elevata capacità gravimetrica e volumetrica teorica, ad esempio nel caso dell' $\text{MgH}_2$  pari a  $2037 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $2878 \text{ mAh L}^{-1}$  rispettivamente, presentano dei problemi di riproducibilità e una riduzione della capacità con il ciclaggio. Inoltre, per assicurare una carica e una scarica completa è richiesto un tempo piuttosto lungo. Al fine quindi di migliorare le proprietà degli elettrodi preparati a partire da idruri metallici sono state effettuate ulteriori prove partendo da polvere di idruro di magnesio. In particolare, l'idruro di magnesio è stato macinato in presenza di Fe e di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Questi composti infatti sono utilizzati per implementare le proprietà di assorbimento e desorbimento di idrogeno, poiché migliorano le cinetiche di reazione. I campioni prodotti sono stati e caratterizzati dal punto di vista microstrutturale (Microscopia Elettronica a Scansione, Diffrazione di Raggi X), è stata valutata l'area superficiale e sono state effettuate misure elettrochimiche in celle  $\text{Li/LiPF}_6/\text{Idruro}$  mediante cicli galvanostatici.

## 2 Introduzione

Gli idruri sono una classe di materiali che potrebbe potenzialmente trovare applicazione nello stoccaggio di energia attraverso un meccanismo detto a conversione, a differenza degli anodi tradizionali a base di grafite che sfruttano invece il processo di intercalazione di ioni litio. Similmente ad altri materiali anodici a conversione, il più grande ostacolo da superare per l'applicazione di idruri per questa applicazione è la loro scarsa reversibilità e bassa stabilità durante il ciclaggio, che risulta essere significativamente inferiore a quella dei materiali anodici ad intercalazione. Gli idruri inoltre presentano in alcuni casi una scarsa riproducibilità. Questa può essere causata anche da contaminazioni essendo gli idruri molto sensibili alla presenza di ossigeno e di umidità presenti nell'ambiente dove vengono processati.

Quello che rende però questi materiali molto interessanti dal punto di vista elettrochimico e dello stoccaggio di energia è l'elevata capacità gravimetrica e volumetrica teorica. Prendendo in considerazione l'idruro di magnesio,  $MgH_2$ , la capacità gravimetrica e quella volumetrica teoriche sono pari rispettivamente a 2038 mAh/g e 2878 mAh/l, ad una tensione teorica 0.56 V vs  $Li^+/Li$  (equazione di Nerst). L'idruro di magnesio presenta infatti i valori di capacità tra i più alti tra tutti i tipi di materiali anodici a conversione) [1,2].

Nelle reazioni di intercalazione, la cella cristallina del materiale ospitante non subisce in pratica alterazioni durante le diverse fasi di litiazione e delitiazione. Nel caso degli idruri invece si assiste alla formazione di composti. Partendo ad esempio da un idruro del tipo  $M_xH_y$ , dove M è un metallo e H è l'idrogeno, questo passa attraverso una fase redox con  $Li^+$  e la successiva formazione della fase ridotta metallica  $M^0$  e  $Li_mX$ . La reazione di conversione che avviene è la seguente:



E' possibile notare che la reazione sopra riportata avviene anche se al posto dell'idrogeno ci siano P, O, F, N o S [3,4].

Nonostante gli interessanti aspetti teorici l'idruro di magnesio presenta cinetiche lente e una riduzione della capacità, che può arrivare al 35% di quella iniziale, dopo pochi cicli di carica e scarica. Tra i motivi che possono causare questa rapida riduzione di capacità è possibile citare: la formazione di uno strato di idruro di litio che agisce da isolante impedendo il trasporto elettronico; la variazione di volume dovuta alla litiazione e delitiazione, passando attraverso il magnesio in forma metallica e l'idruro di magnesio, che porterebbe a un minor contatto del conduttore elettronico, in genere nanostrutture di carbonio, con le particelle di materiale attivo; la formazione di una "Solid Electrolyte Interface" (SEI) [5-7].

Oltre all'idruro di magnesio bisogna citare anche i composti complessi, quali l' $Mg_2NiH_4$  e l' $MgFeH_6$  i quali presentano rispettivamente una capacità gravimetrica pari a 963 e 1456 mAh/g. Anche questi composti sono molto interessanti come potenziali materiali per la preparazione di anodi per batterie e possono essere prodotti mediante processi meccanici in ambiente reattivo [8].

Nel terzo anno di attività sono stati preparati campioni a partire da idruro di magnesio al fine di valutarne il comportamento in cella  $Li/LiPF_6$ /idruro. I campioni sono stati preparati macinando, con un mulino a sfere, l'idruro di magnesio puro o in presenza di altri composti, che agiscono da catalizzatori nelle reazioni di adsorbimento e desorbimento di idrogeno, quali il ferro e l'ossido di Niobio. Gli elettrodi sono stati preparati utilizzando direttamente la polvere macinata, previa opportuna preparazione. I campioni preparati sono stati studiati dal punto di vista microstrutturale utilizzando la diffrazione di raggi X (XRD) e la Microscopia Elettronica a Scansione (SEM-EDS), con la tecnica BET (Brunauer, Emmett e Teller) è stata valutata l'area superficiale, e con il metodo BJH (Barret-Joiner-Halenda) il diametro dei pori. In ultimo sono state effettuate le misure galvanostatiche. Sono state inoltre effettuate delle misure sull'anodo, dopo i test di ciclaggio, per valutare la presenza dei diversi composti sia in fase di carica che di scarica.

### 3 Descrizione delle attività svolte e risultati

#### 3.1 Metodi sperimentali

Il metodo di preparazione dei campioni è simile a quello utilizzato nel caso dell'utilizzo dell'idruro di magnesio per lo stoccaggio di idrogeno. La polvere è stata infatti macinata all'interno di giare in acciaio temprato in presenza di argon. L'idruro utilizzato è stato acquistato dalla Alfa Aesar e si presenta in forma di particelle di forma irregolare e dimensioni inferiori a 100  $\mu\text{m}$ . L'idruro di magnesio è stato macinato utilizzando un mulino ad alta energia del tipo SPEX 8000 mixer mill. Il rapporto peso sfere/peso polvere utilizzato è pari a 10:1 e la durata della macinazione è stata di 10 ore per i diversi campioni. Le giare sono state caricate in una glove box contenente argon. Durante la macinazione le particelle subiscono una riduzione delle dimensioni e si è osservato, come riportato nel report della seconda annualità, anche una riduzione della dimensione dei cristalliti. Sono state inoltre effettuate delle macinazioni in presenza di particelle di Fe e di  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . La macinazione consente di disperdere in maniera piuttosto omogenea altri composti all'interno della matrice di idruro. Il Fe e l' $\text{Nb}_2\text{O}_5$  si comportano da catalizzatori nelle reazioni che prevedono l'interazione con l'idrogeno [9,10]. Per il riconoscimento delle fasi cristalline è stato utilizzato un diffrattometro per polveri SmarLab Rigaku, con sorgente  $\text{Cu } \alpha$ , operante a 40kV e 30 mA. Il campione è stato messo all'interno di un opportuno portacampioni in quarzo. Sono state inoltre acquisite immagini delle polveri mediante un Microscopio Elettronico a Scansione SEM EVO MA15. Le polveri sono state osservate dopo averle supportate su uno stub di alluminio con nastro bi-adesivo conduttivo. Per le misure di area superficiale BET (Brunauer, Emmett e Teller) è stato utilizzato uno strumento della Micromeritics, ASAP 2020. Sono state acquisite isoterme di adsorbimento di azoto a 77K. Le analisi termogravimetriche sono state effettuate mediante uno strumento della NETZSCH. Le cinetiche di reazione in idrogeno sono state acquisite mediante un apparato di tipo PCI, Pressure Composition Isotherm, della Advanced Materials Corporation. Lo strumento monitora nel tempo la pressione di idrogeno nella camera dove è posto il campione. Durante le fasi di adsorbimento e desorbimento la temperatura viene mantenuta costante.

Per la preparazione delle celle è stata utilizzata la seguente procedura: la polvere di idruro di magnesio, attivata mediante la macinazione, è stata miscelata con il Super P, come materiale conduttivo, ed è stato usato il Teflon come legante per strutturare l'anodo. Per le prove elettrochimiche sono state assemblate delle celle, di tipo *coin*, CR2016, utilizzando un anodo, preparato a partire dall'idruro di magnesio come materiale attivo, e una lamina di litio, di spessore pari a 15  $\mu\text{m}$ , come contro elettrodo e come elettrodo di riferimento. Un supporto poroso in fibra di vetro è stato impregnato di esafluorofosfato di litio ( $\text{LiPF}_6$ ) in soluzione 1.0 M, in etilene carbonato e dimetilcarbonato (EC/DMC) in rapporto 50/50 (v/v) come elettrolita. Per il ciclaggio delle celle è stato utilizzato un sistema Maccor serie 4000, nell'intervallo di tensioni 0.005 – 3000 V. Per le fasi di carica e scarica, la densità di corrente utilizzata è di 0,1 C.

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

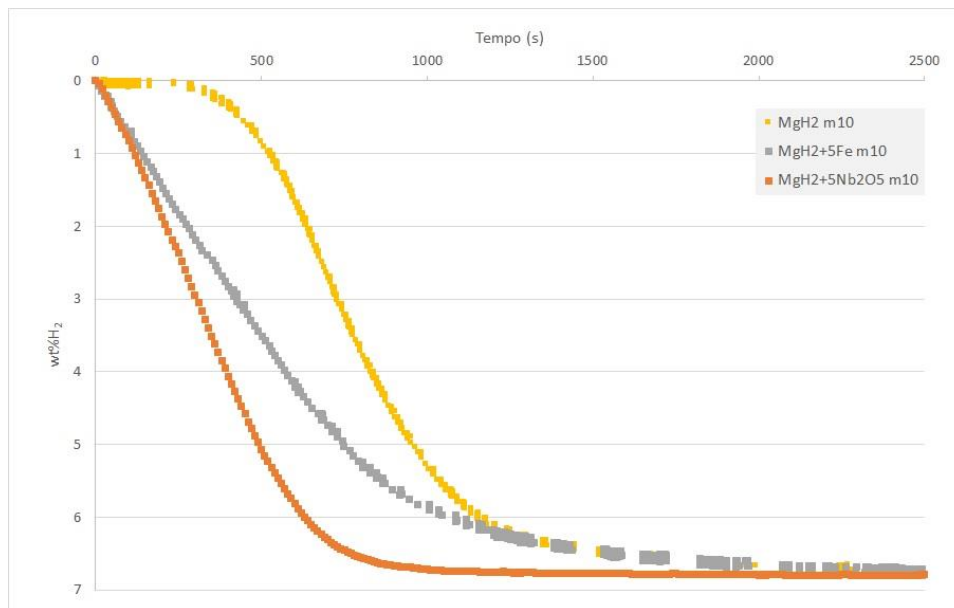
**Tabella 1. Nominativi assegnati ai quattro campioni in funzione del tipo di trattamento subito.**

$\text{MgH}_2\_m10$	$\text{MgH}_2$ macinato per 10 ore
$\text{MgH}_2\_5\text{Fe\_}m10$	$\text{MgH}_2$ macinato per 10 ore in presenza del 5% di Fe
$\text{MgH}_2\_5\text{Nb}_2\text{O}_5\_m10$	$\text{MgH}_2$ macinato per 10 ore in presenza del 5% di $\text{Nb}_2\text{O}_5$

#### 3.2 Caratterizzazione chimico fisica

Come già riportato sono stati preparati alcuni campioni di idruro di magnesio macinati in presenza di Fe e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Questi composti si comportano da catalizzatori delle reazioni di adsorbimento e desorbimento di idrogeno perché facilitano lo splitting della molecola di idrogeno, nella reazione di adsorbimento, e il rilascio di idrogeno, in opportune condizioni di temperatura e pressione. In genere i catalizzatori permettono di ottenere cinetiche più veloci a temperature più basse rispetto a quelle dell'idruro di magnesio tal quale. In

Figura 1 sono riportate come esempio le cinetiche di reazione ottenute per i diversi campioni preparati durante la presente annualità. Le misure sono state effettuate alla temperatura di 300°C e 0,2 bar di pressione, per i due campioni con catalizzatore, e a 350°C e 0,2 bar per il campione di idruro puro macinato 10 ore. Le curve ottenute mostrano chiaramente come l’Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e il Fe siano ottimi catalizzatori per la reazione di desorbimento, che diviene molto più veloce rispetto al campione di idruro puro macinato. In questo caso è stato necessario incrementare la temperatura per osservare una cinetica di reazione in tempi confrontabili con gli altri due campioni.



**Figura 1: curve cinetiche di desorbimento di idrogeno dei campioni MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>+5Fe e MgH<sub>2</sub>+5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ottenuti mediante macinazione con sfere per 10 ore.**

Non esiste comunque una diretta correlazione tra le reazioni di adsorbimento e desorbimento di idrogeno con quelle che avvengono all’interno di una cella elettrochimica, ma si vuole valutare l’effetto della presenza di ulteriori composti nel comportamento dell’anodo preparato a partire da idruro di magnesio.

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 (m<sup>2</sup>/g) nell’intervallo lineare di pressione relativa (p/p<sup>0</sup>) di 0.03-0.3. Essa è una tecnica non distruttiva del campione e si basa sull’adsorbimento fisico di azoto come gas inerte. Per l’effettuazione delle proprietà tessiturali sono state acquisite le isoterme di adsorbimento/desorbimento di N<sub>2</sub> con un apparato ASAP 2020 (Micromeritics) (Figura 2).

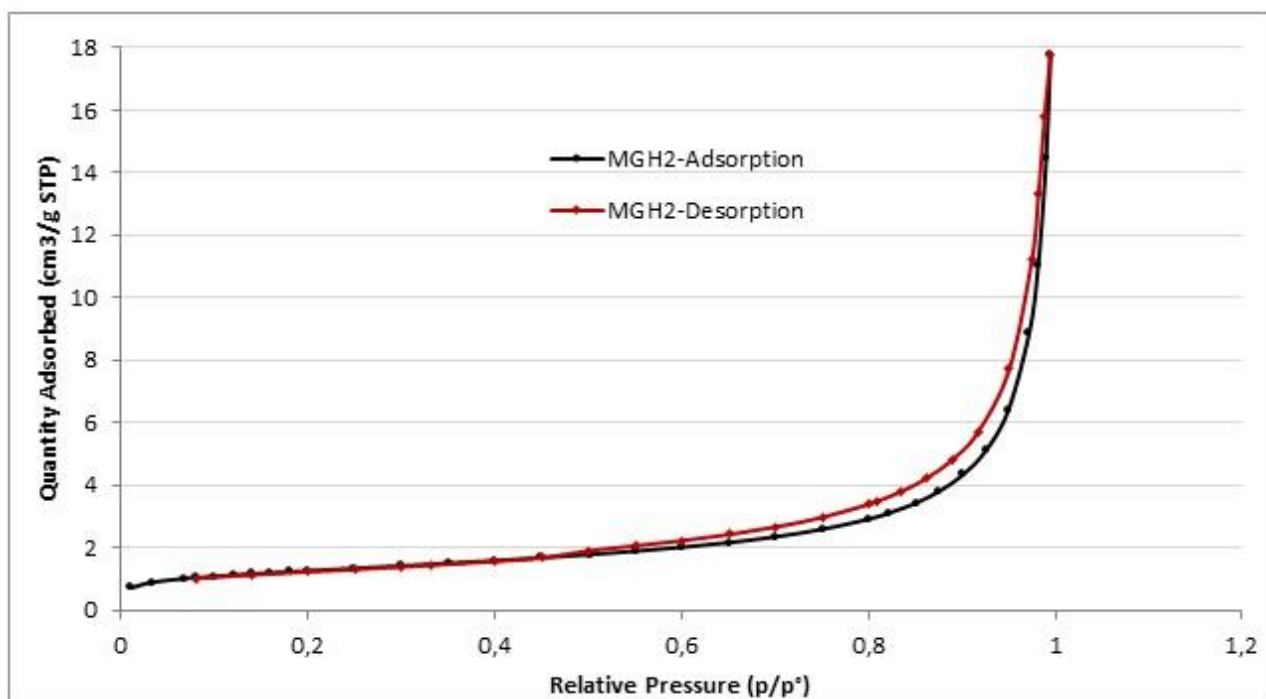




**Figura 2. Strumento per analisi BET e BJH della Micromeritics modello ASAP 2020.**

Prima dell'effettuazione della misura di adsorbimento di azoto i campioni sono stati fatti degassare a 150°C sottovuoto per almeno 6 ore. Le temperature alla quale sono stati sottoposti i campioni non sono tali da causare il desorbimento di idrogeno. Analizzando le isoterme di adsorbimento dell'azoto, alla temperatura di ebollizione dell'N<sub>2</sub> (77 K), si determina il raggiungimento del "monostato 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).

L'isoterma di assorbimento di N<sub>2</sub> per il campione MgH<sub>2</sub> macinato 10 ore (vedi Figura 3) 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). L'isteresi associata è di tipo H3. L'area superficiale del campione in esame è risultata 4,38 m<sup>2</sup>/g come riportato in Figura 3. Il risultato è in accordo con quanto riportato in letteratura.



**Figura 3: Isotherme di assorbimento e desorbimento di N<sub>2</sub> per il campione MgH<sub>2</sub> m10**



La distribuzione dei pori, calcolata usando il metodo BJH è riportata in Figura 4. Questa mostra una curva per il composto  $MgH_2$  macinato 10 ore, con due massimi. Il primo, stretto che va nella regione mesoporo da 3,3 nm fino a 4,2 nm con picco a 3,69 nm. Il secondo, slargato, che va nella regione mesoporo-macroporo da 4,7 nm fino a 205 nm con un valore massimo a 89,52 nm.

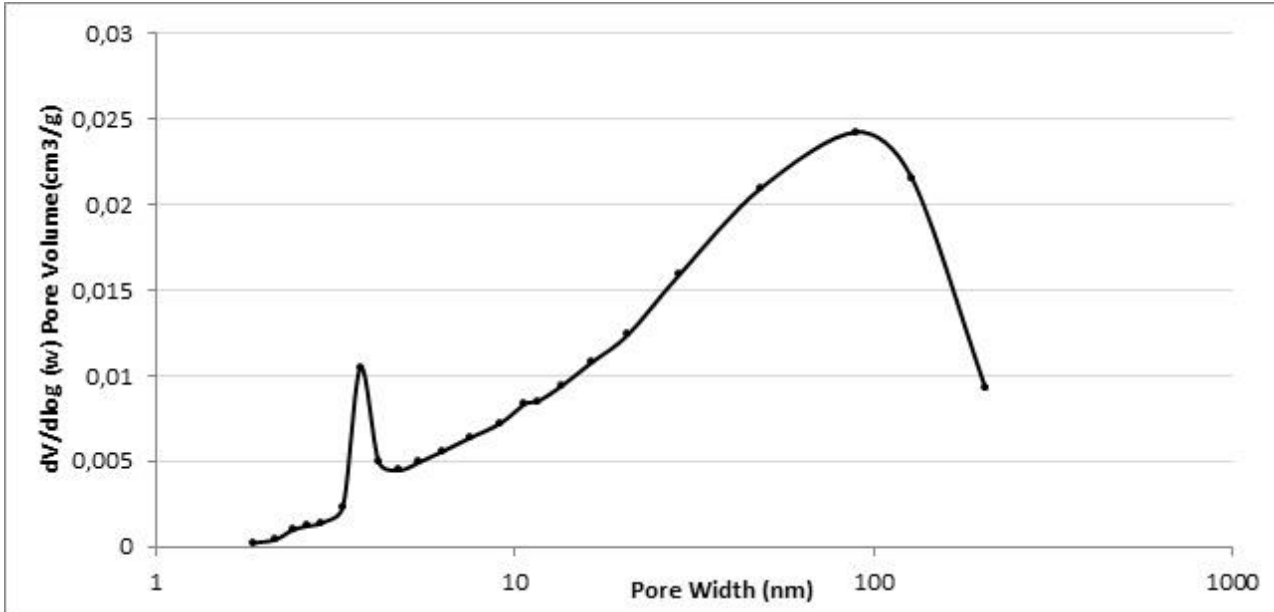


Figura 4: Distribuzione dei pori (BJH) del campione  $MgH_2$  m10

L'isoterma di assorbimento di  $N_2$  per il campione  $MgH_2$  con il 5% di  $Nb_2O_5$  (vedi Figura 5) mostra anch'essa una combinazione tra un'isoterma classica di tipo II, associata alla presenza di macropori, ed una di tipo IV associata alla presenza di mesopori; molto simile all'isoterma di assorbimento/desorbimento del campione  $MgH_2$  in Figura 4; l'aggiunta di ossido di Niobio non sembra influenzare gli andamenti. L'area superficiale del campione in esame è risultata  $4,49 \text{ m}^2/\text{g}$  come riportato in tabella 1.

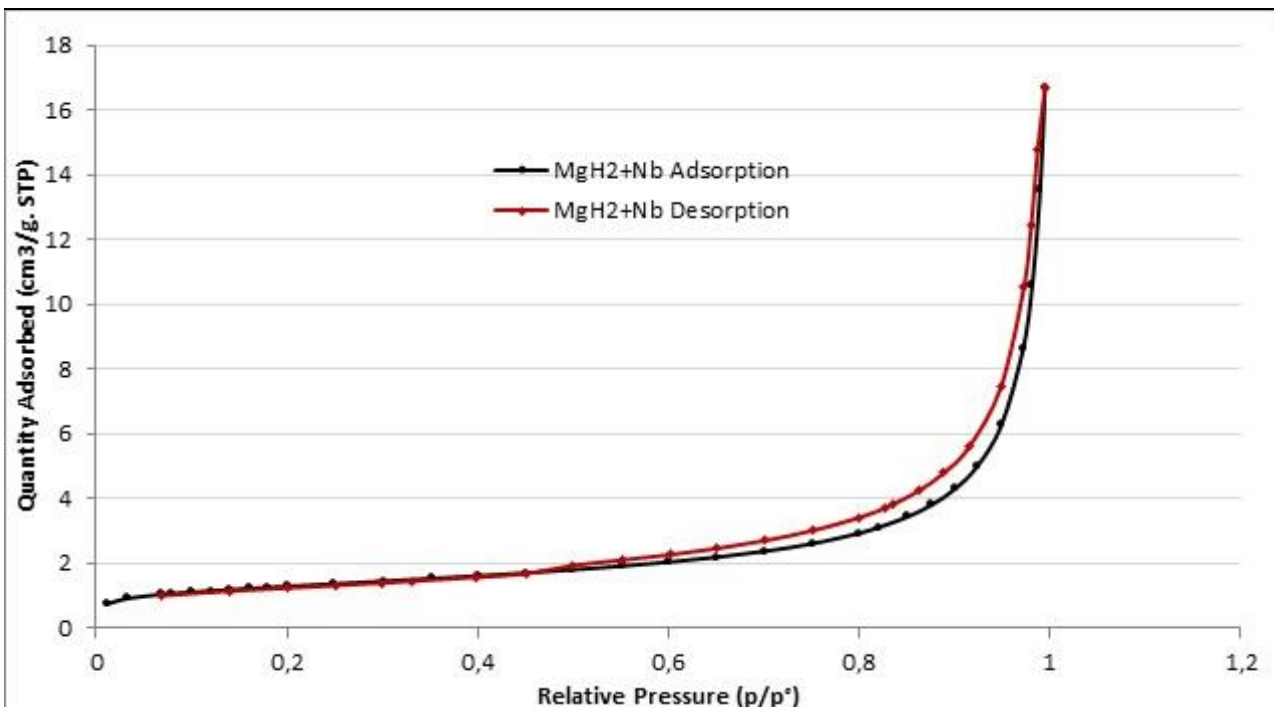


Figura 5 Isotherme di assorbimento e desorbimento di  $N_2$  per il campione  $MgH_2 + 5\% Nb_2O_5$  m10

La distribuzione dei pori, calcolata usando il metodo BJH e riportata in Figura 6, mostra una curva per il composto  $MgH_2$  con il 5% di  $Nb_2O_5$ , con tre picchi. Il primo, stretto che va nella regione mesoporo da 3,3 nm fino a 4,17 nm con picco a 3,72 nm. Il secondo, piccolissimo nella regione mesoporo, con massimo intorno a 12,24 nm. Il terzo slargato va nella regione mesoporo-macroporo da 13,5 nm fino a 180 nm con un valore massimo a 81,12 nm.

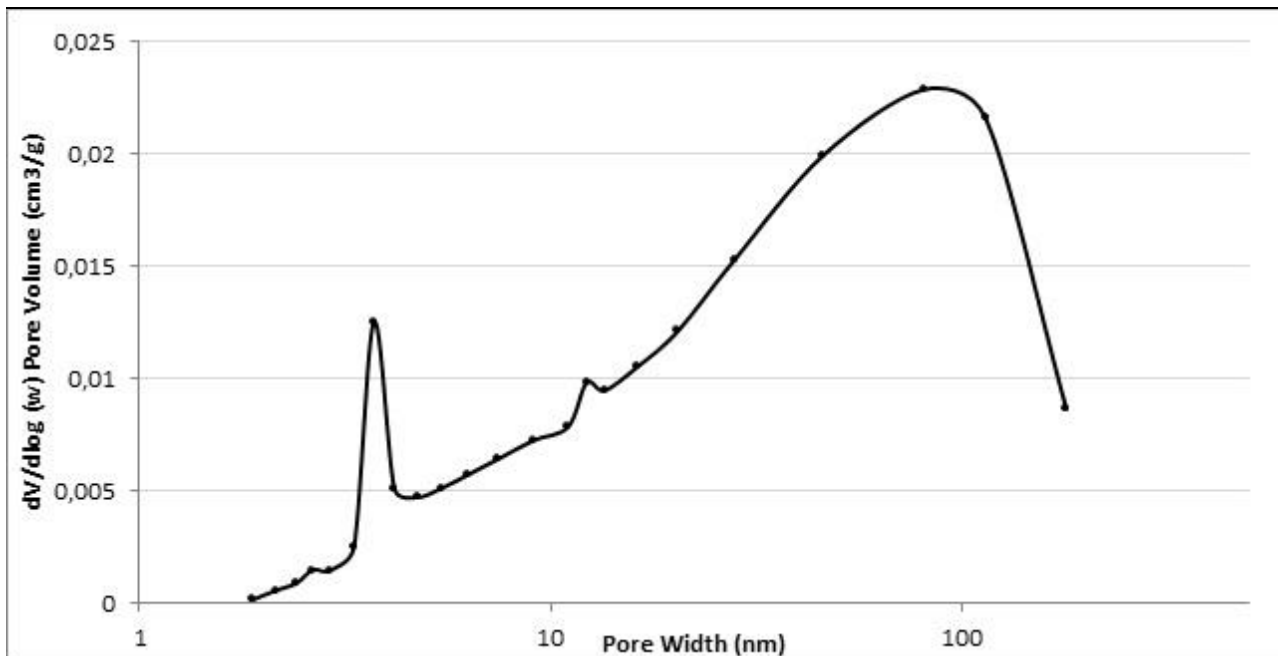


Figura 6 Distribuzione dei pori (BJH) del campione  $MgH_2 + 5\% Nb_2O_5$  m10

Sovrapponendo i grafici in Figura 7 della distribuzione dei pori (BJH) dei campioni  $MgH_2 + 5Nb_2O_5$  m10 e  $MgH_2$  m10 non si notano differenze sostanziali nella distribuzione dei pori, in accordo con gli andamenti delle relative isoterme di assorbimento in  $N_2$ .

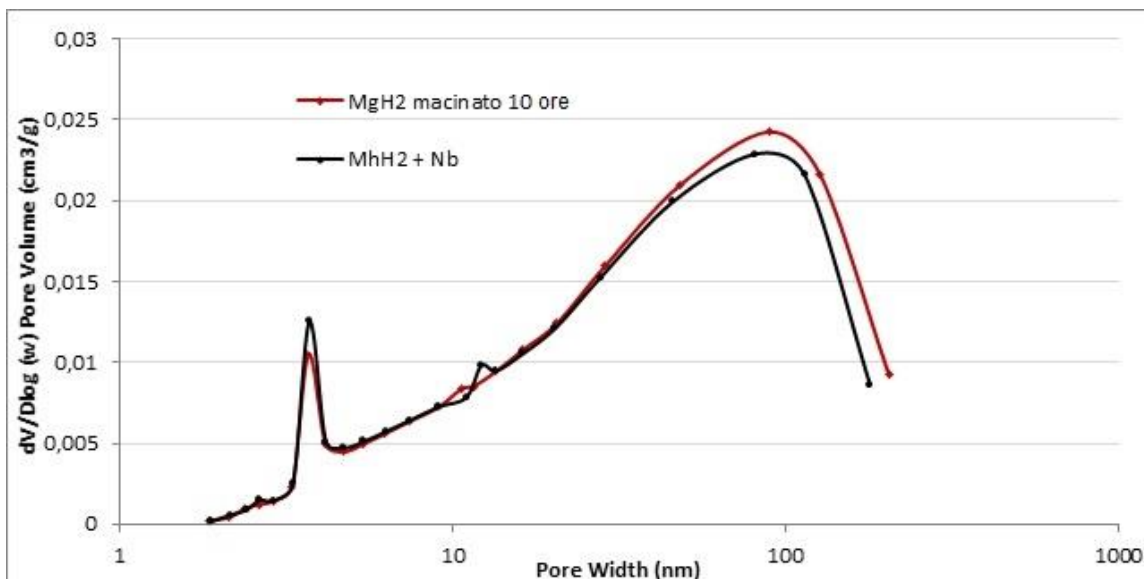


Figura 7: Sovrapposizione della distribuzione dei pori (BJH) del campione  $MgH_2 + 5Nb_2O_5$  m10 con  $MgH_2$  m10

L'isoterma di assorbimento di  $N_2$  per il campione  $MgH_2$  polvere tal quale (vedi Figura 8) mostra una isoterma classica di tipo IV. L'isoterma di tipo IV è la più comune ed è tipica di sistemi mesoporosi. L'isteresi associata è di tipo H4.

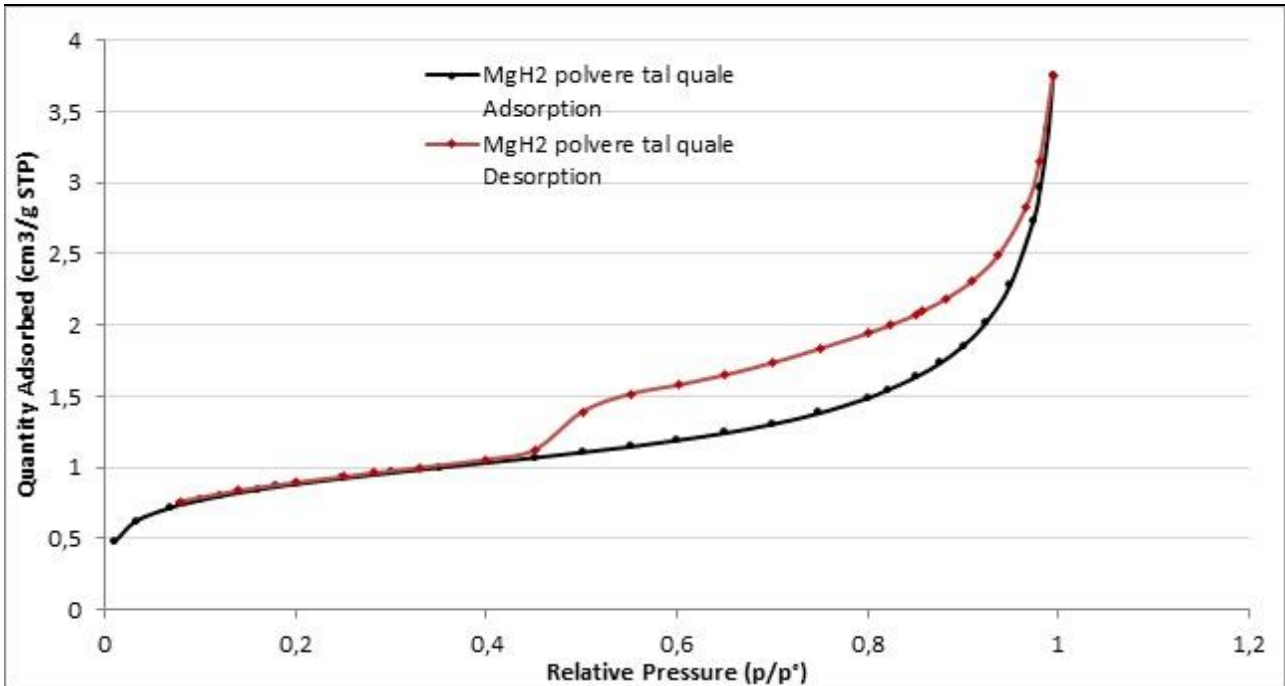


Figura 8 Isotherme di assorbimento e desorbimento di  $N_2$  per il campione  $MgH_2$  polvere tal quale

La distribuzione dei pori per il campione  $MgH_2$  polvere tal quale, calcolata usando il metodo BJH e riportata in Figura 9, mostra una curva con un unico picco stretto che va nella regione mesoporo da 2,3 nm fino a 4,9 nm con picco a 3,88 nm.

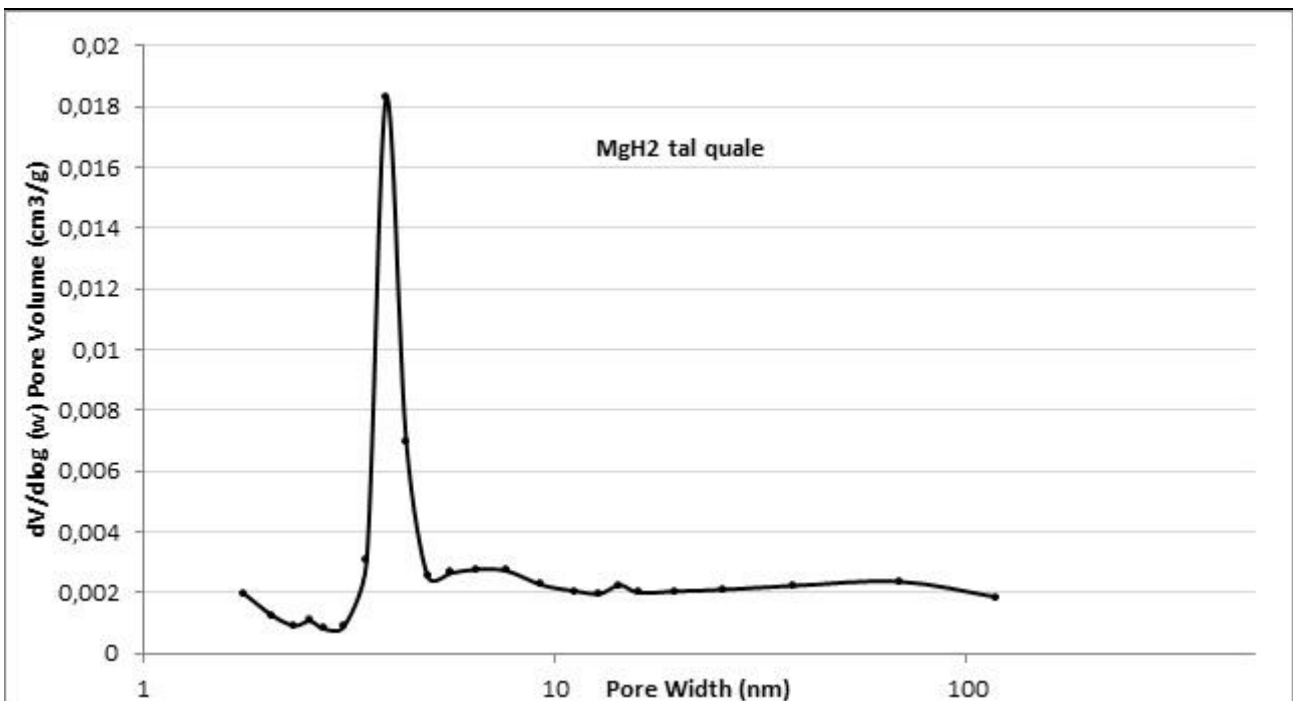


Figura 9 Distribuzione dei pori (BJH) del campione  $MgH_2$  polvere tal quale

L'isoterma di assorbimento di N<sub>2</sub> per il campione MgH<sub>2</sub> + 5% Fe m10(vedi Figura 10) mostra un'isoterma classica di tipo IV. A bassi valori di p/p° l'andamento rispecchia quello di un'isoterma di tipo II, poiché il meccanismo di riempimento del mono-strato è identico. Oltre un certo livello di pressione relativa, però, il gas tende a condensare nei mesopori e si evidenzia una rapida crescita della quantità di gas adsorbito a quella pressione. L'isteresi è dovuta alla resistenza del gas a desorbire dai mesopori per effetto della tensione superficiale dei menischi di liquido.

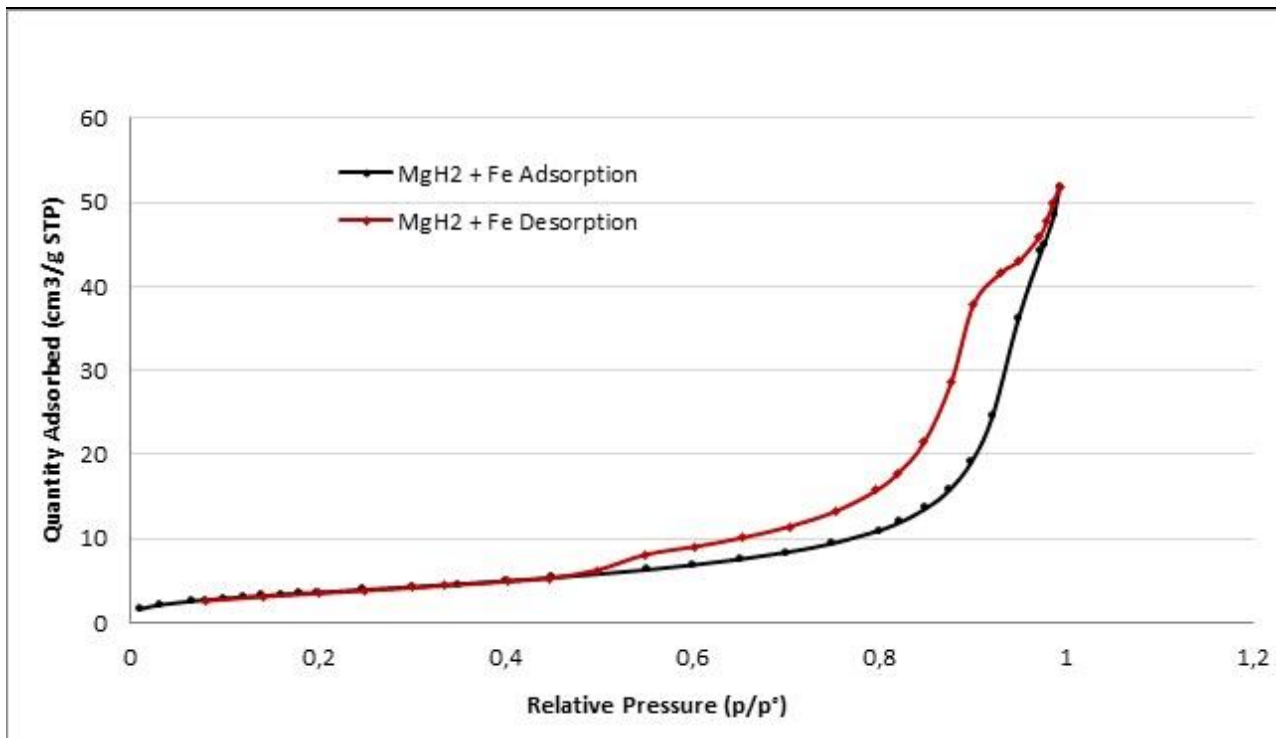


Figura 10 Isotherme di assorbimento e desorbimento di N<sub>2</sub> per il campione MgH<sub>2</sub> + 5% Fe m10

La distribuzione dei pori, calcolata usando il metodo BJH e riportata in Figura 11, mostra una curva per il composto MgH<sub>2</sub> con il 5% di Fe, con tre picchi. Il primo, stretto che va nella regione mesoporo da 2,9 nm fino a 4,3 nm con picco a 3,7 nm. Il secondo, molto grande nella regione mesoporo tra 5,0 nm e 32,4 nm con massimo intorno a 17,8 nm. Il terzo slargato va nella regione mesoporo-macroporo da 32,4 nm fino a 166 nm.

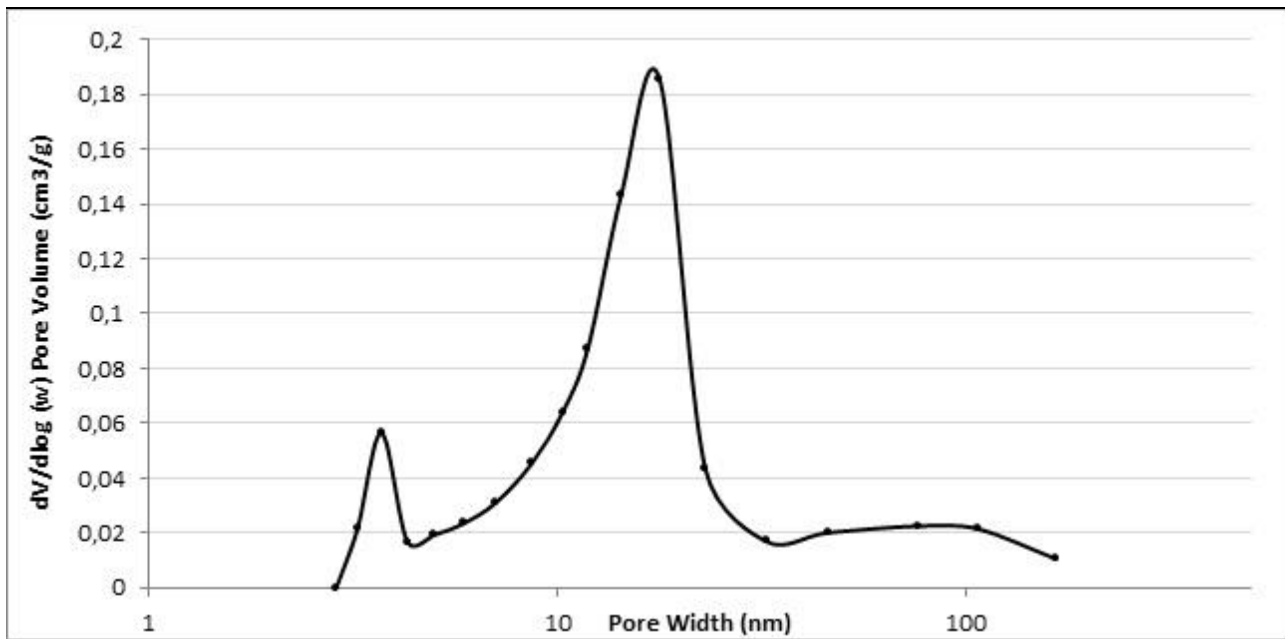


Figura 11 Distribuzione dei pori (BJH) del campione  $MgH_2 + 5\% Fe$  m10

In Tabella 2 sono riportati i valori di area superficiale BET ( $m^2/g$ ), Single point, t-Plot e BJH dei campioni analizzati.

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

Materiale	BET surface area ( $m^2/g$ )	Single point surface area at $p/p^\circ = \dots$ : $m^2/g$	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 ( $m^2/g$ )
$MgH_2$ T.Q.	2.9806	at $p/p^\circ = 0.300048600$ : 2.9319	0.5342	2.4464	2.347	2.9993
$MgH_2$ m10	4.3793	at $p/p^\circ = 0.299995706$ : 4.2996 ( $m^2/g$ )	0.4872	3.8922	4.526	4.8924
$MgH_2 + 5Nb_2O_5$ m10	4.4894	at $p/p^\circ = 0.301238853$ : 4.4142 ( $m^2/g$ )	0.5813	3.9081	4.534	4.9248
$MgH_2 + 5Fe$ m10	13.6711	at $p/p^\circ = 0.300282605$ : 13.0109	-	15.8281	17.542	25.4257

Sovrapponendo i grafici in Figura 12 si nota una differenza sostanziale nella distribuzione dei pori, il picco presente molto grande nella regione mesoporo tra 5,0 nm e 32,4 nm con massimo intorno a 17,8 nm per il campione  $MgH_2 + 5\% Fe$  m10.

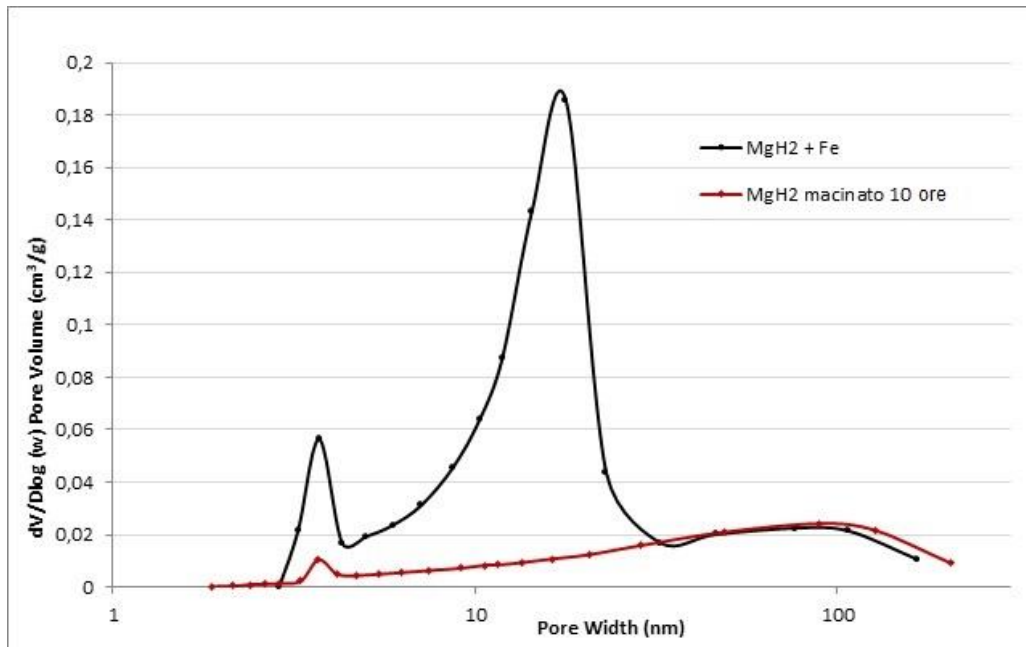


Figura 12: Sovrapposizione della distribuzione dei pori (BJH) del campione  $MgH_2 + 5\% Fe$  m10 con  $MgH_2$  m10

Le misure effettuate mediante diffrazione di raggi X sui campioni appena macinati mostrano principalmente la presenza della fase  $\beta$ - $MgH_2$ , del Mg e dell' $MgO$ . È presente anche la fase  $\gamma$ - $MgH_2$  che presenta una struttura ortorombica, Pbcn. Questa fase è metastabile perché tende a scomparire dopo il processamento del materiale, trasformandosi nella fase  $\beta$ - $MgH_2$ , che ha una struttura tetragonale,  $P4_2/mnm$  (Figura 13).

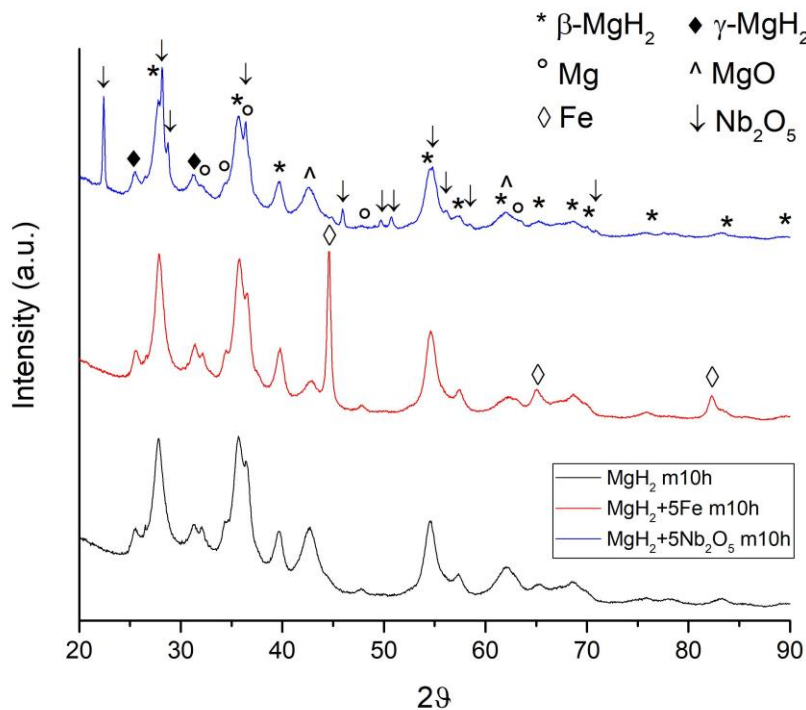


Figura 13: diffrattogrammi X relativi alle polveri ottenute macinando per 10 ore i composti:  $MgH_2$  m10,  $MgH_2+5Fe$  m10;  $MgH_2+5Nb_2O_5$  m10



In Figura 14 sono riportate le immagini delle particelle di polvere presenti nei campioni  $MgH_2$  m10,  $MgH_2+5Fe$  m10;  $MgH_2+5Nb_2O_5$  m10. Le immagini mostrano come le polveri macinate presentino sia agglomerati di particelle grossolani, fino a  $200\ \mu m$ , prodotti mediante fenomeni di "cold welding" a causa degli impatti ripetuti delle sfere sulla polvere, che particelle fini di pochi  $\mu m$ . È possibile notare inoltre come il Fe e l' $Nb_2O_5$  si disperdano in maniera omogenea nelle particelle di idruro. Nelle reazioni di adsorbimento e desorbimento, il catalizzatore, disperso omogeneamente nella matrice, agisce da sito di nucleazione della nuova. Maggiori sono i siti che innescano la nucleazione, o dell'idruro o del metallo, per unità di volume e più veloce sarà il rilascio. Con l' $Nb_2O_5$  si riesce ad ottenere una dispersione più fine, con un maggiore suo sminuzzamento per via della maggiore fragilità dell'ossido rispetto ad un metallo duttile.

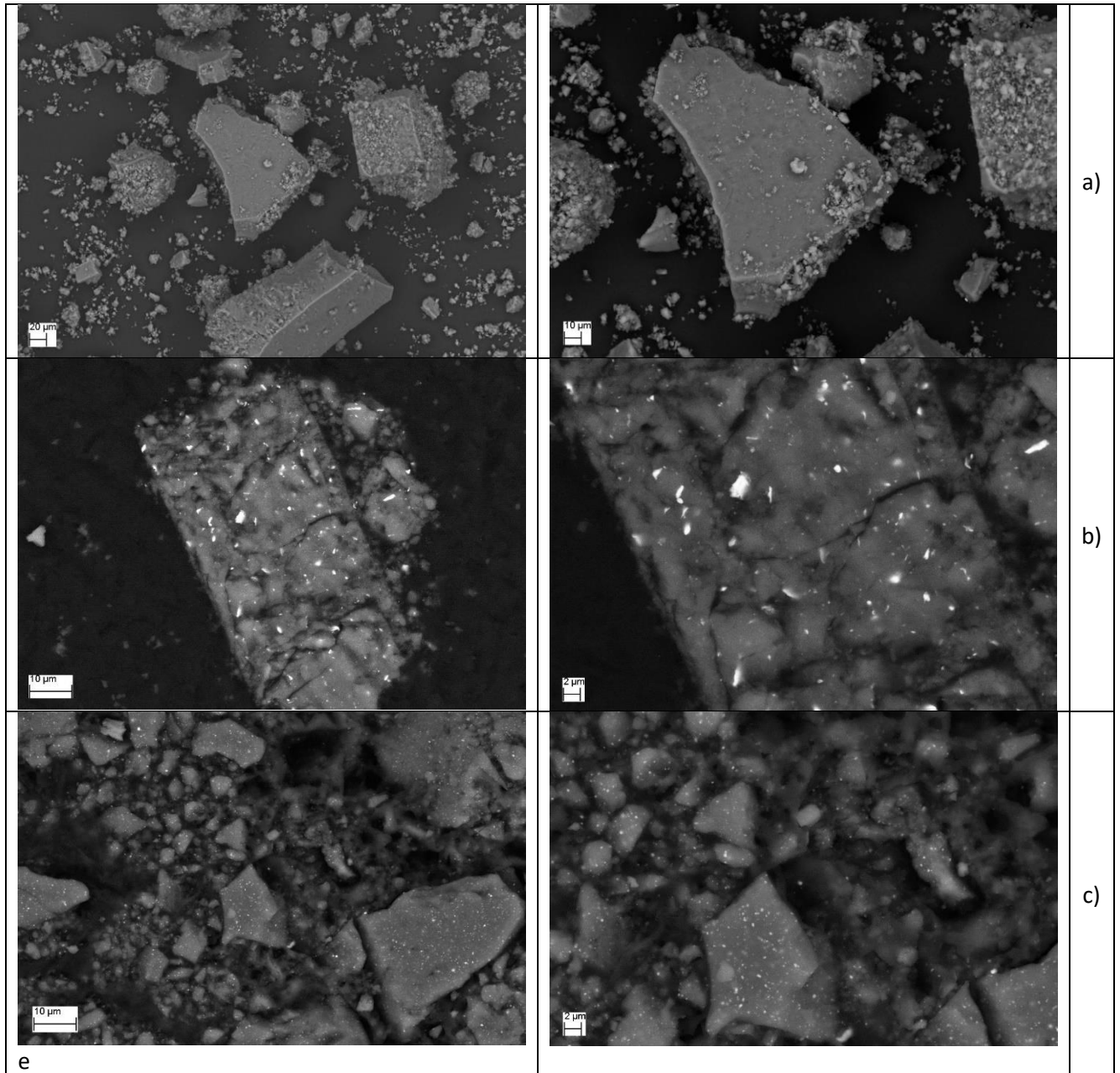
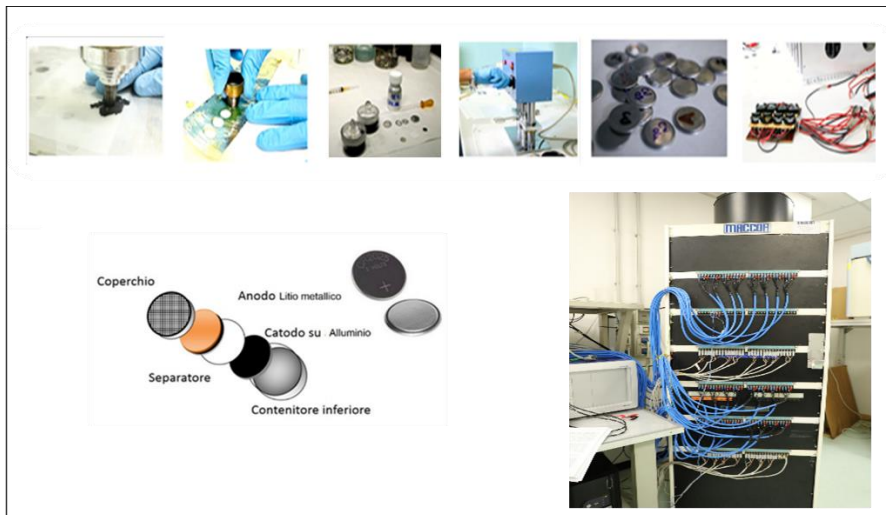


Figura 14: immagini SEM dei campioni ottenuti macinando rispettivamente:  $MgH_2$  (a);  $MgH_2+5Fe$  (b);  $MgH_2+5Nb_2O_5$  (c).



I campioni preparati con macinazione standard e in presenza di Fe o di Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 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 15).

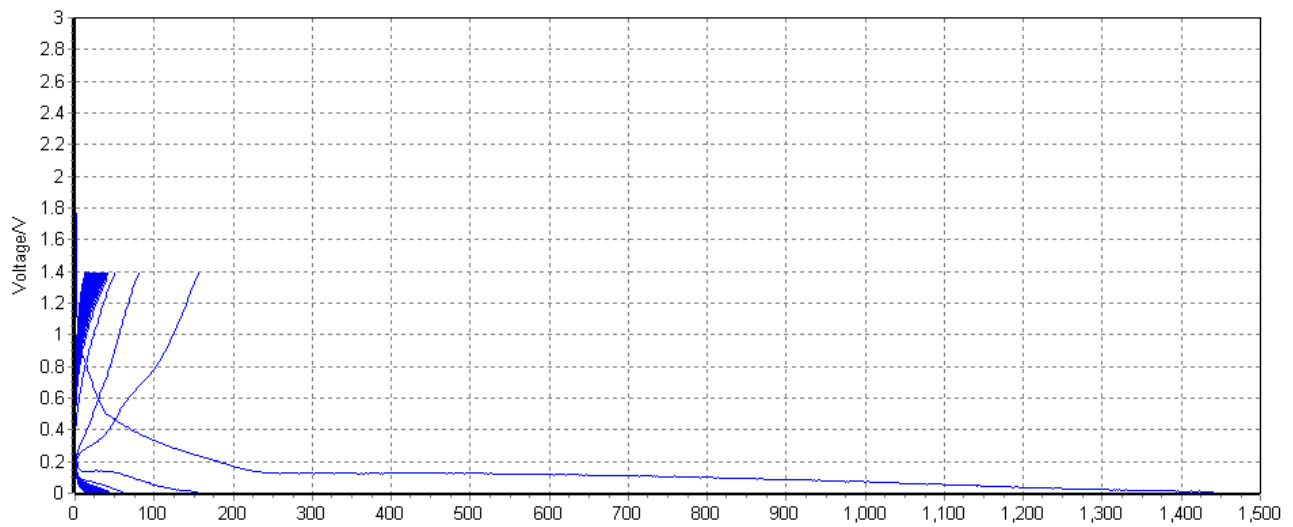


**Figura 15** Fasi di assemblaggio di una cella a bottone e sistema di test batteria Maccor serie 4000

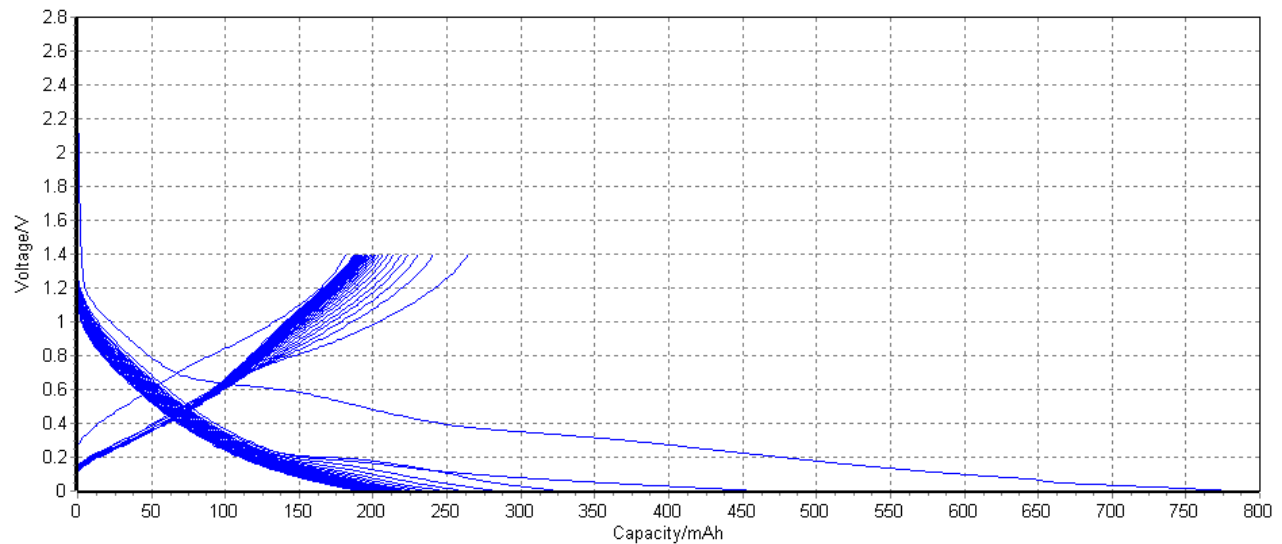
In questo studio sono state evidenziate particolari criticità soprattutto per quanto riguarda le proprietà elettrochimiche di vita ciclica (Tabella 3).

**Tabella 3: Prestazioni elettrochimiche degli elettrodi a base di MgH<sub>2</sub> in termini di capacità specifica, condizioni di vita ciclica (range di tensione), numero di cicli, plateau e peso del materiale attivo.**

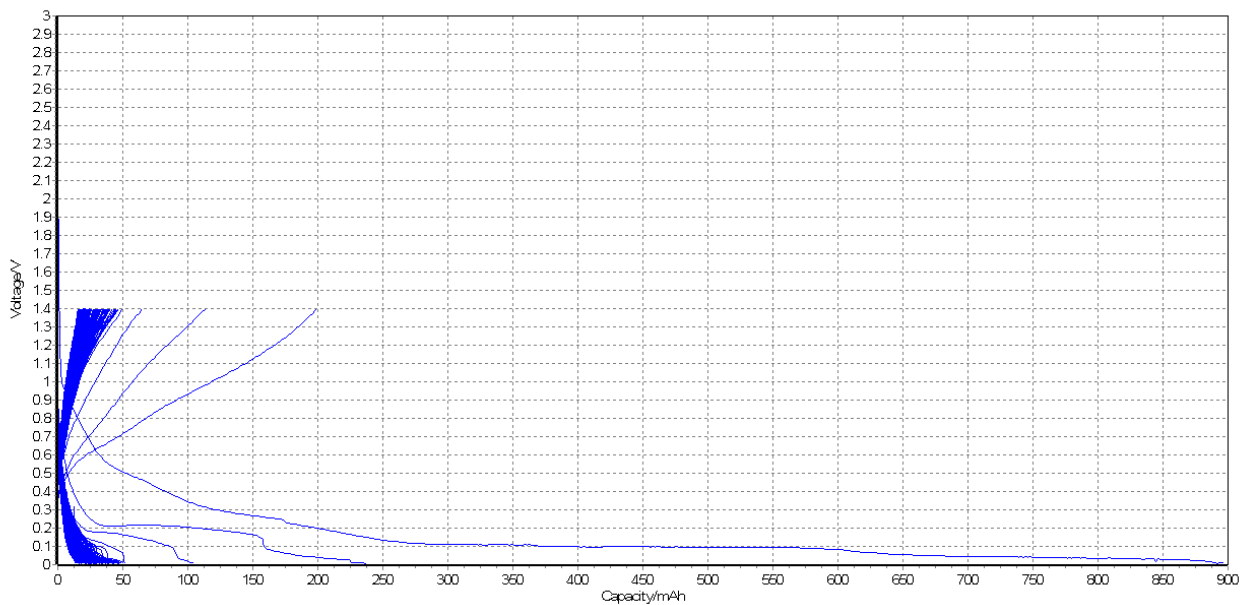
Campione	Range tensione (Volt)	Capacità primo ciclo (mAhg <sup>-1</sup> )	Numero di cicli	Plateau (Volt)	Peso materiale attivo (mg)
MgH <sub>2</sub> _mill	0,4-1,4	700	15	0,4	3,6
MgH <sub>2</sub> _Fe	0,4-1,4	1500	20	0,4	4,68
MgH <sub>2</sub> _Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4-1,4	800	30	0,4	4,02
MgH <sub>2</sub> _new	0,4-1,4	1400	30	0,4	4,2



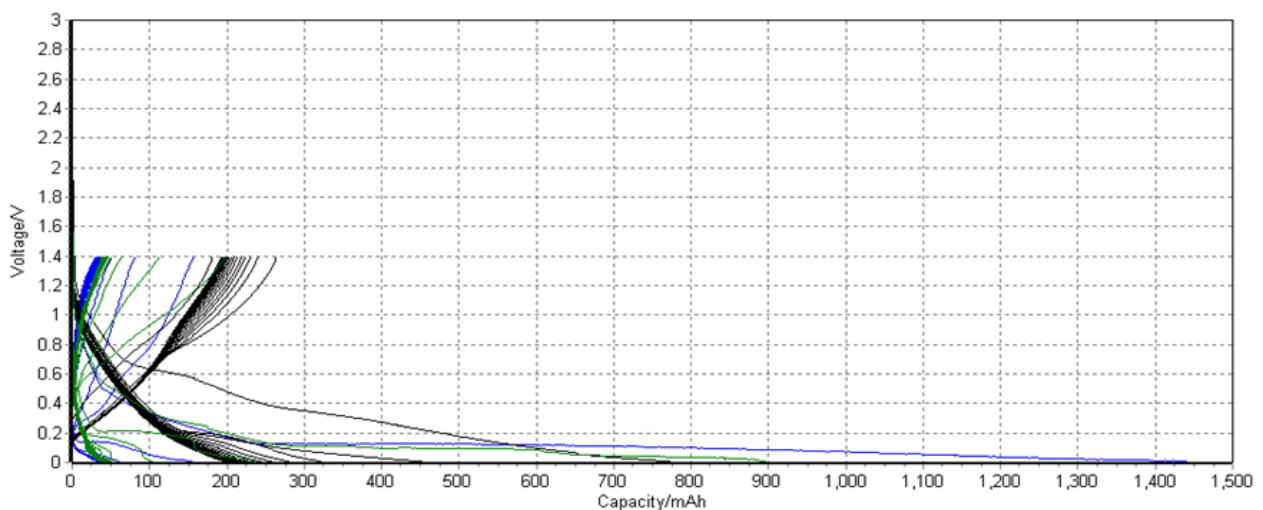
**Figura 16: Profili di tensione dei vari elettrodi a base di  $MgH_2 + 5 Fe$  m10 durante i primi 30 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10.**



**Figura 17: Profili di tensione dei vari elettrodi a base di  $MgH_2$  m10 durante i primi 30 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10.**



**Figura 18: Profili di tensione dei vari elettrodi a base di MgH<sub>2</sub> /Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durante i primi 30 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10.**



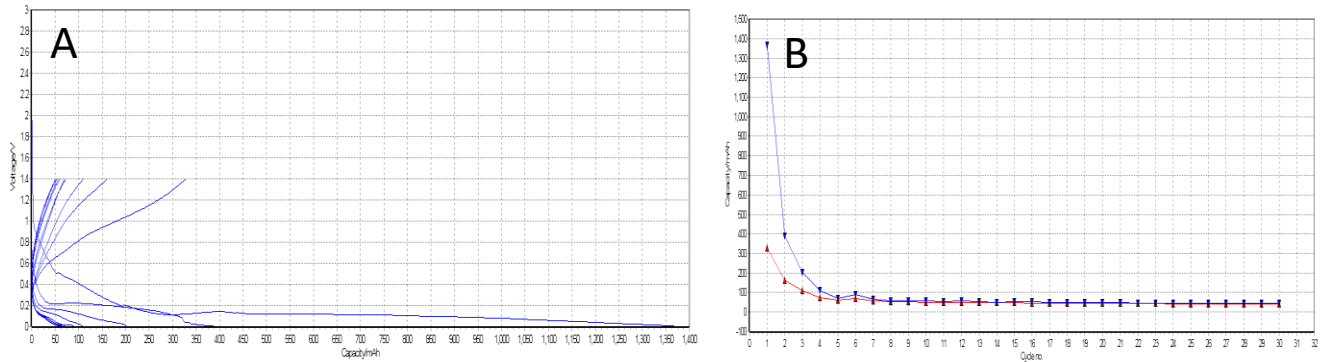
**Figura 19: Profili di tensione dei vari elettrodi a base di MgH<sub>2</sub> (blu-MgH<sub>2</sub>/Fe; nero MgH<sub>2</sub>/mill standard; verde MgH<sub>2</sub>/NB) durante i primi 30 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10.**

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.

Le analisi elettrochimiche hanno evidenziato che gli elettrodi testati hanno subito un rapido decadimento della capacità già dal secondo ciclo, 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<sub>2</sub>/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 osservato un raggiungimento stabile della capacità con il progredire dei cicli galvanostatici a C/10. Questo potrebbe indurre a pensare che densità

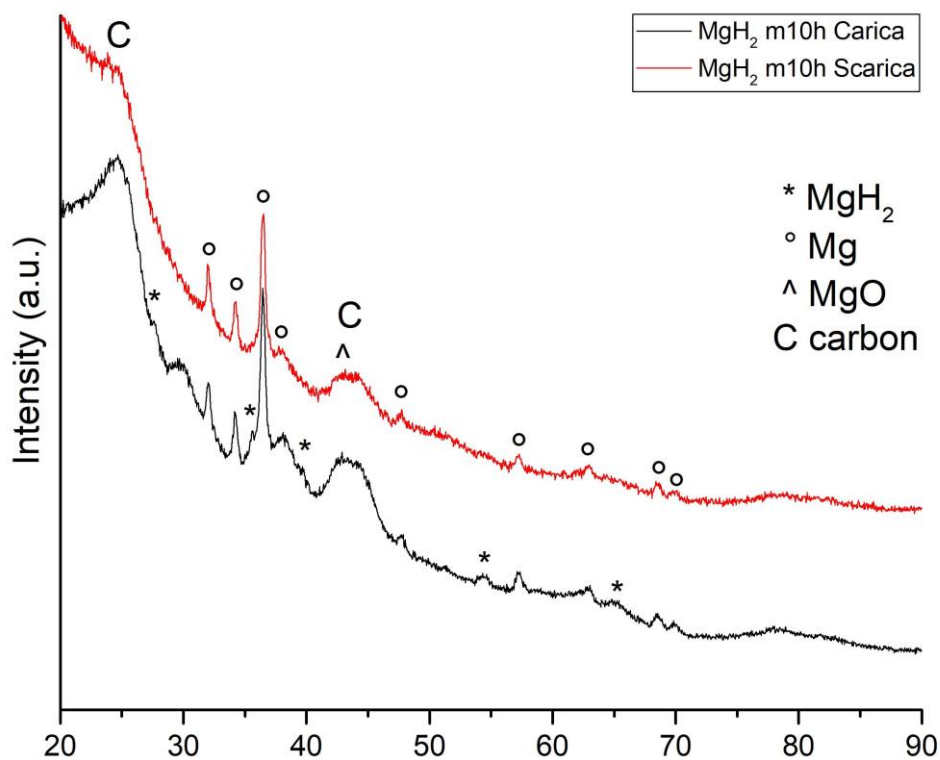
di corrente più basse possano favorire la cinetica, intrinsecamente lenta, della reazione elettrochimica tra  $MgH_2$  e litio.

Le misure mostrano come il campione che ha manifestato il comportamento migliore è quello preparato a partire da  $MgH_2$  con aggiunta di Fe, in maniera simile ad un campione analogo preparato nelle stesse condizioni. Le curve mostrano come, dopo il primo processo di scarica a  $1400 \text{ mAhg}^{-1}$ , la capacità specifica si riduca a  $300 \text{ mAhg}^{-1}$  già al secondo ciclo.



**Figura 20** A sinistra: profili di tensione degli elettrodi  $MgH_2 + 5Fe$  m10, durante i primi 30 cicli a corrente costante corrispondente alla velocità C/10. A destra: variazione della capacità specifica in funzione del numero dei cicli.

Al fine di verificare il comportamento atteso dell'anodo, le celle sono state disassemblate per poter effettuare le misure di diffrazione di raggi X. In Figura 21 sono visibili i diffrattogrammi X ottenuti sull'elettrodo ottenuto mediante la polvere  $MgH_2$  m10 dopo il processo di carica e dopo quello di scarica.



**Figura 21:** Diffrattogrammi X ottenuti sull'elettrodo ottenuto mediante la polvere  $MgH_2$  m10 dopo il processo di carica e dopo quello di scarica

Risulta evidente come la quantità di  $MgH_2$  presente durante la fase di carica è minima. Questo suggerisce il motivo della capacità riscontrata in queste celle dopo pochi cicli. Il funzionamento è reversibile, ma con una riduzione della quantità di Mg che ritorna allo stato di  $MgH_2$ . L'immagine mostra inoltre come nella fase di scarica sia presente, come aspettato, solamente Mg.

La Figura 22 mostra invece i diffrattogrammi X ottenuti sull'elettrodo ottenuto mediante la polvere  $MgH_2 + 5Fe$  m10 dopo il processo di carica e dopo quello di scarica. Anche in questo anodo, dopo la carica, è possibile notare la presenza di  $MgH_2$ , assente nel campione dopo scarica.

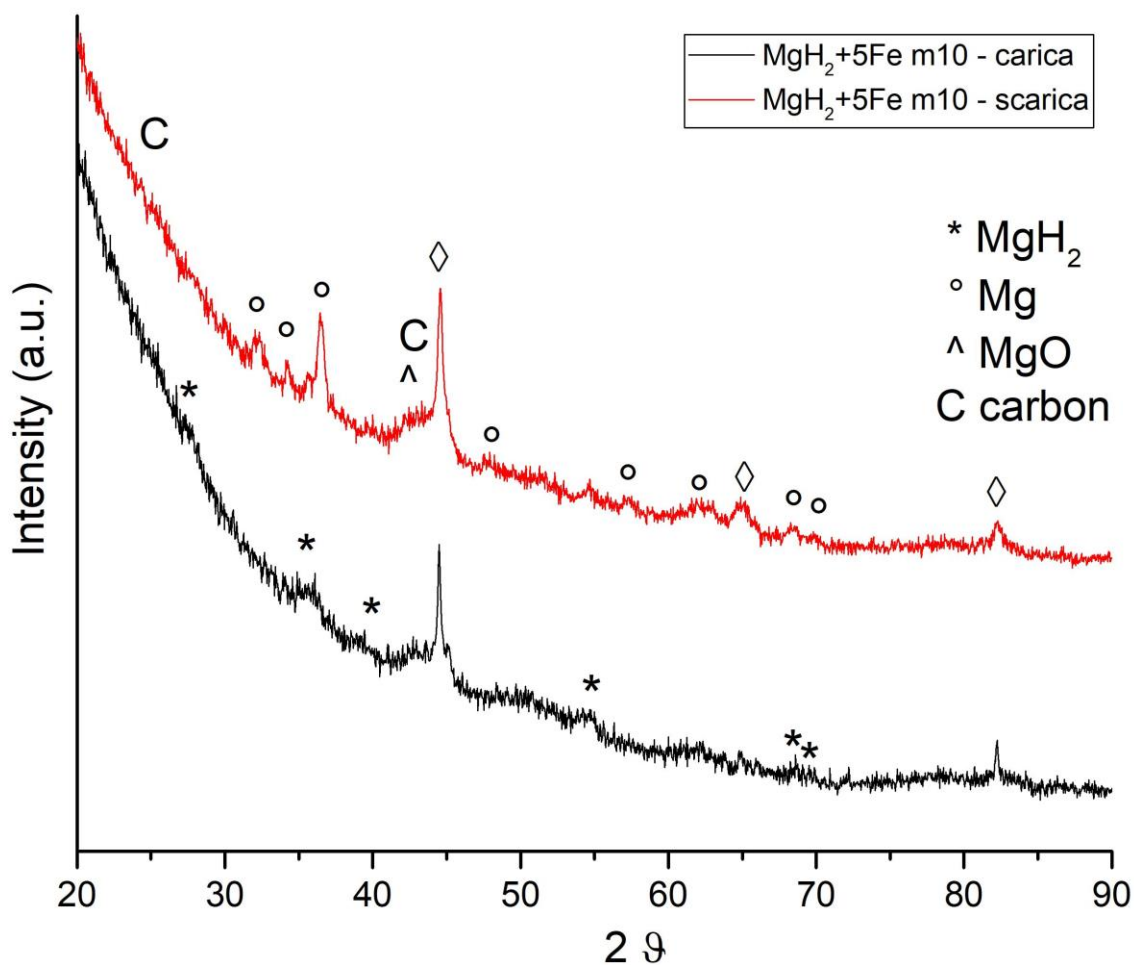


Figura 22: Diffrattogrammi X ottenuti sull'elettrodo ottenuto mediante la polvere  $MgH_2 + 5Fe$  m10 dopo il processo di carica e dopo quello di scarica

Questo appare più evidente nel campione  $MgH_2 + 5Nb_2O_5$  m10 dopo il processo di carica. Il contenuto di  $MgH_2$  o i Mg potrebbe però non essere indicativo del completamento della reazione.

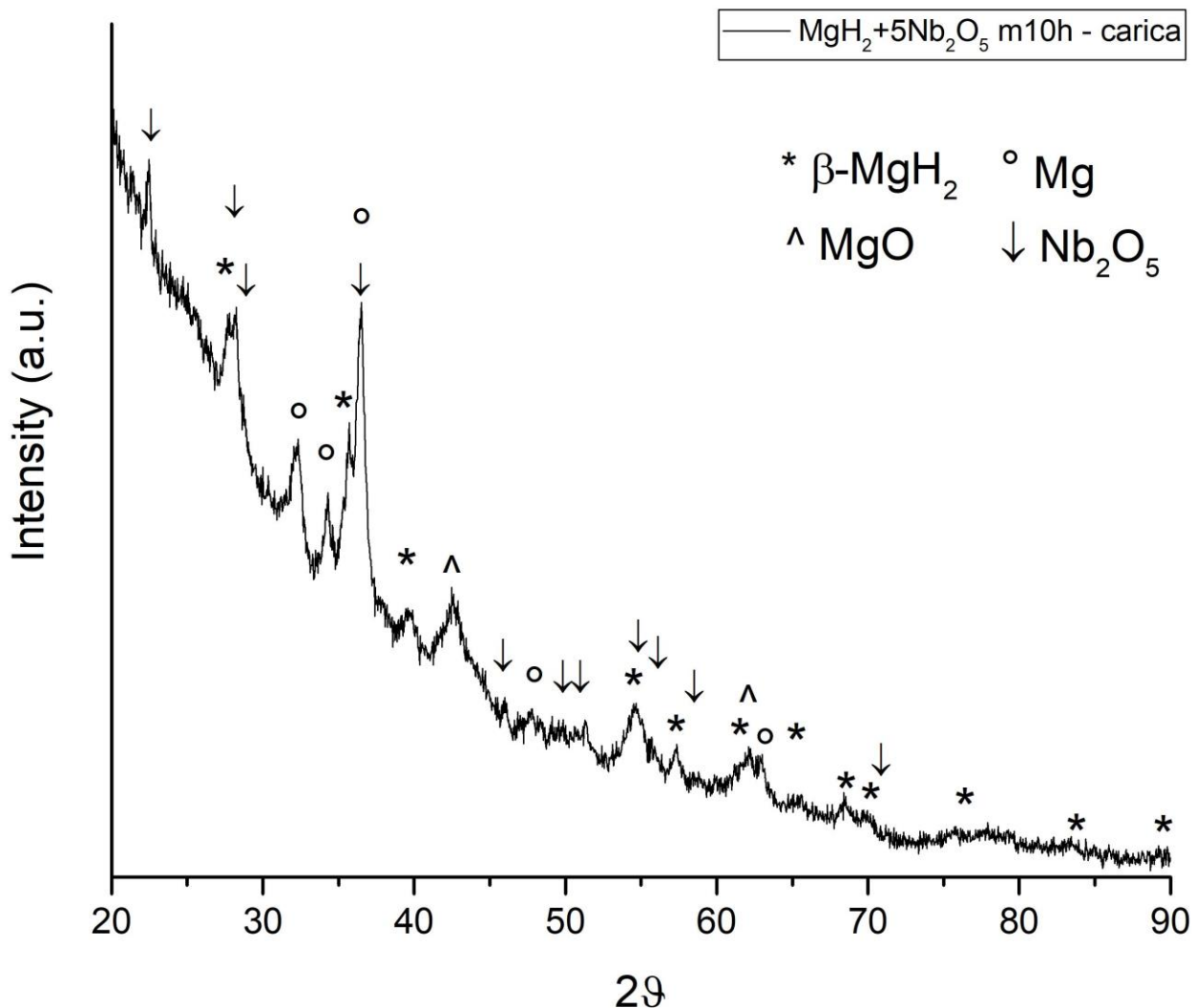


Figura 23: Diffratogrammi X ottenuti sull'elettrodo ottenuto mediante la polvere MgH<sub>2</sub> + 5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> m10 dopo il processo di carica e dopo quello di scarica

## 4 Conclusioni

Durante la presente annualità sono stati preparati diversi anodi, utilizzando polveri di idruro di magnesio macinato in argon, anche con la presenza di altri composti (Fe, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Alla luce dei risultati ottenuti si ritiene opportuno fare alcune considerazioni. Sebbene l'idruro di magnesio presenti delle buone capacità gravimetriche e volumetriche, il suo comportamento elettrochimico risente fortemente di contaminazioni dovute alla loro estrema reattività con l'umidità e l'ossigeno. Le reazioni che avvengono all'anodo si sono dimostrate, come atteso, reversibili, ma la capacità della cella subisce una rapida diminuzione dopo pochi cicli. Le prove effettuate sono volte a definire eventuali analogie con il comportamento dell'idruro di magnesio nelle reazioni di assorbimento e desorbimento di idrogeno. Le misure elettrochimiche hanno mostrato come la presenza di un composto, in particolare il Fe, disperso opportunamente nella matrice di idruro, mediante processi di macinazione, possa migliorare la ciclabilità della cella anche se in misura meno evidente rispetto al caso delle reazioni con l'idrogeno. Le capacità misurate infatti sono prossime a 300 mAh dopo pochi cicli. Bisogna considerare comunque che questi valori di capacità misurate sono sottostimate a causa della presenza di Mg, di MgO e Mg(OH) nel materiale di partenza che può essere stimato, mediante metodo RIR, intorno al 13-15 % in peso. Si ritiene quindi che l'idruro di magnesio sia sicuramente un materiale attivo molto interessante, considerando le potenzialità, in

termini di capacità teorica, la sua compatibilità con l'ambiente e la larga presenza sulla crosta terrestre. Rimangono però al fine del suo utilizzo da superare alcuni ostacoli, che se risolti potrebbero portare a nuovi tipi di batterie a stato solido promettenti e performanti, la cui implementazione richiederà ulteriori attività sperimentali di ricerca e sviluppo.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] Y. Oumellal, A. Rougier, G.A. Nazri, J.M. Tarascon, L. Aymard, *Nat. Mater.* 7 (2008) 916-921
- [2] S. Ikeda, T. Ichikawa, K. Kawahito, K. Hirabayashi, H. Miyaoka, Y. Kojima, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7174-7176
- [3] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacin, *Adv. Mater.* 22 (2010) E170-E192
- [4] W.J. Zhang, *J. Power Sources* 196 (2011) 13-24
- [5] S. Sartori, F. Cuevas, M. Latroche, Metal hydrides used as negative electrode materials for Li-ion batteries, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 135
- [6] 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
- [7] 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
- [8] S. Brutti, L. Farina, F. Trequattrini, O. Palumbo, P. Reale, L. Silvestri, S. Panero, A. Paolone (2018). Extremely Pure Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> as a Negative Electrode for Lithium Batteries. *Energies*. 11. 1952.
- [9] Mirabile Gattia, D., Jangir, M., Jain, I.P., Study on nanostructured MgH<sub>2</sub> with Fe and its oxides for hydrogen storage applications, (2019) *Journal of Alloys and Compounds*, 801, pp. 188-191.
- [10] Mirabile Gattia, D.; Jangir, M.; Jain, I.P., "Behavior of Compacted Magnesium-Based Powders for Energy-Storage applications", *Inorganics* 2020, 8, 54