



Sistemi di Accumulo nel contesto della Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma tra ENEA e MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Sistemi Avanzati di Accumulo Energia
Risultati attività svolte nel periodo 01/10/2010 – 30/09/2011

Giovanni Battista Appetecchi

ENEA, 23 Novembre 2011

Attività su Batterie Litio-ione

❑ **Obiettivo A – Ricerca su materiali e processi per catodi**

- *Task A.1* - Selezione & Sintesi materiali catodici
- *Task A.2* - Preparazione & Ottimizzazione nastri catodici
- *Task A.3* - Test elettrochimici nastri catodici ottimizzati

❑ **Obiettivo B – Ricerca su materiali e processi per anodi**

- *Task B.1* - Selezione & Sintesi materiali anodici
- *Task B.2* - Preparazione & Ottimizzazione nastri anodici
- *Task B.3* - Test elettrochimici nastri anodici ottimizzati

❑ **Obiettivo C – Realizzazione e prove su celle complete**

- *Task C.1* - Progettazione design di cella
- *Task C.2* - Sviluppo procedure di prova
- *Task C.3* - Realizzazione e test elettrochimici di celle complete litio-ione

Nell'ambito delle attività A, B e C sono stati stipulati i seguenti accordi di collaborazione:

ENEA – Univ. Bologna

ENEA – Univ. Camerino

ENEA – Univ. Roma

Obiettivo A - Task A.1 & A.2

1) Selezione & Ottimizzazione materiali catodici (ENEA)

Selezione materiali commerciali in base a:

caratteristiche nominali (capacità, ciclabilità)

disponibilità commerciale (> centinaia kg)

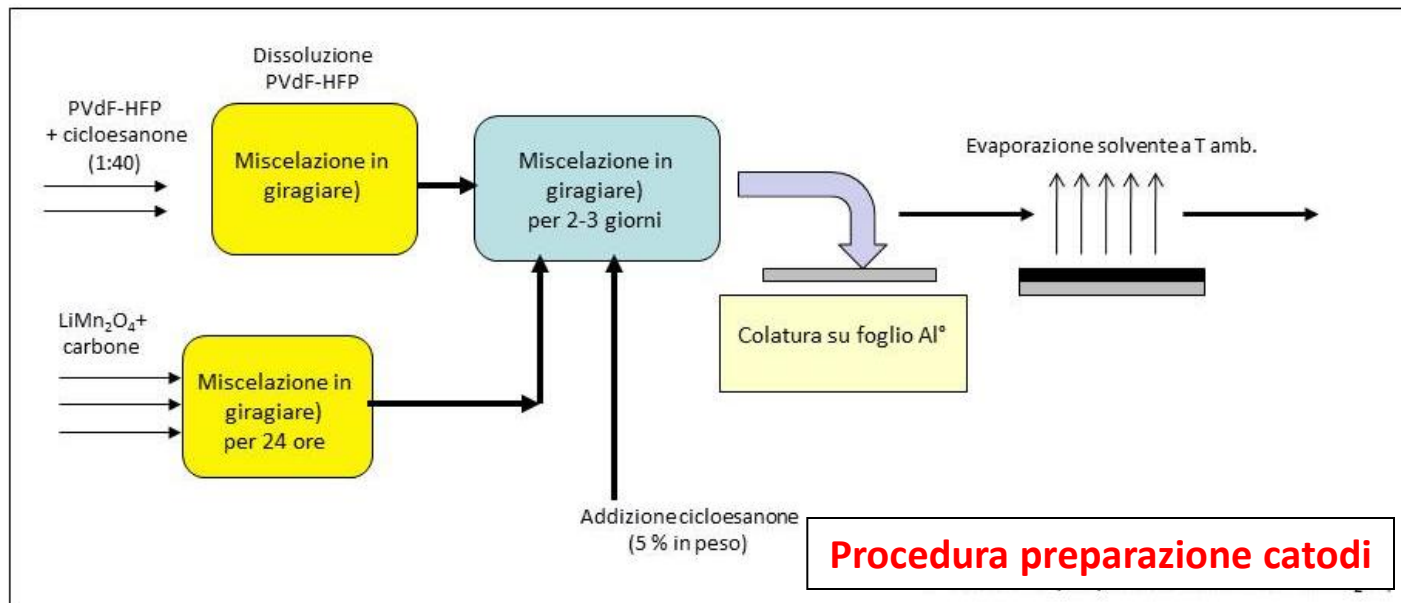
costo (30 - 40 Euro kg⁻¹)

Materiali selezionati

LiFePO₄ (LinYi Gelon LTD, Cina)

LiMn_{1-x-y}Ni_xCo_yO₂ (LinYi Gelon LTD, Cina)

LiMn₂O₄ (EM Industries, Inc.)



Nastri catodici

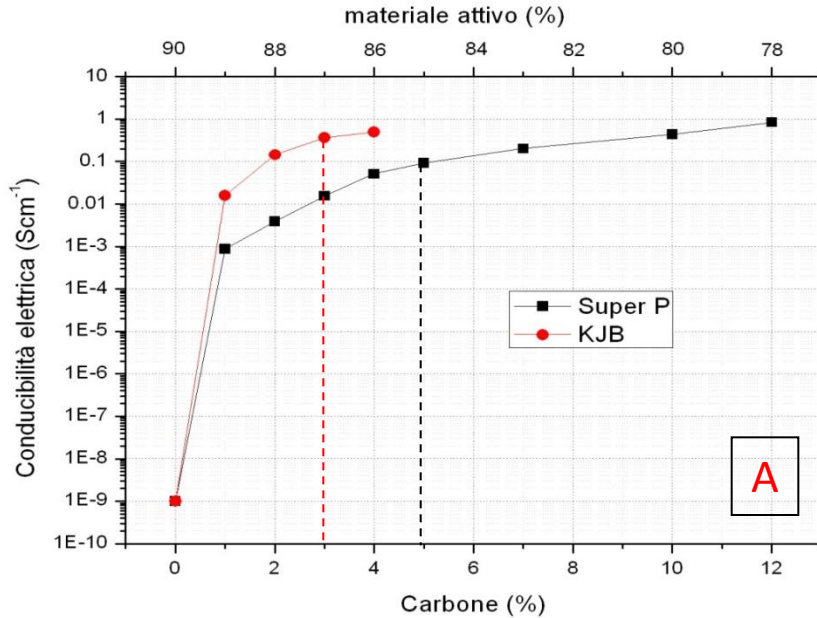


Ottimizzazione della procedura di preparazione in termini di:

- contenuto e tipo di conduttore elettronico, legante polimerico, solvente
- tipologia e tempi di miscelazione dei vari componenti

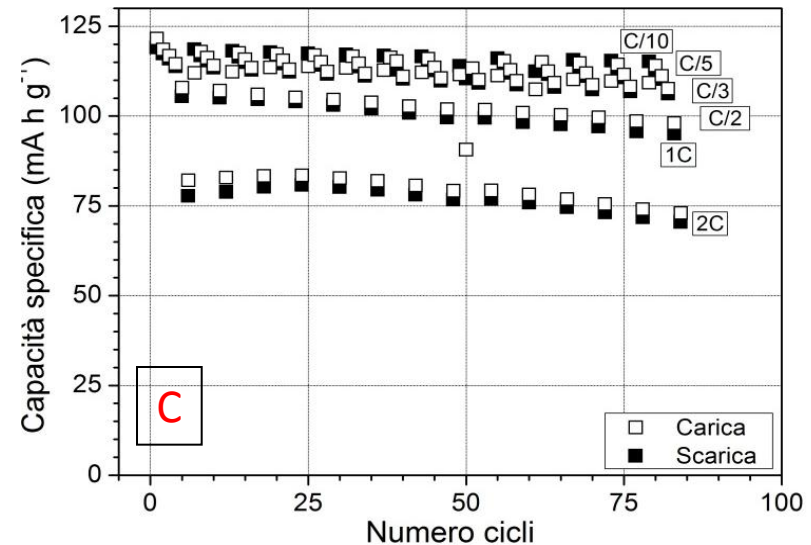
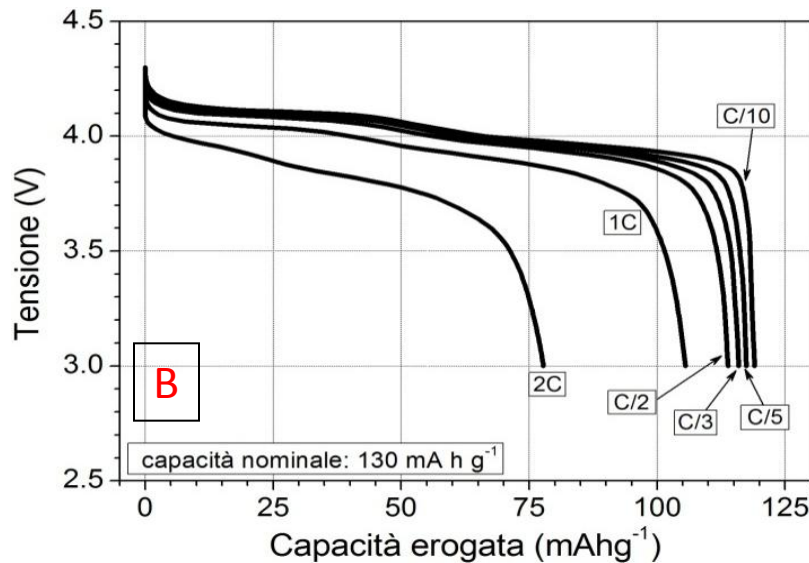
Obiettivo A - Task A.3

2) Caratterizzazione elettrochimica nastri catodici (ENEA)



Principali risultati ottenuti

- (A) definizione contenuto ottimale di carbone
- (B) elevata capacità erogata sino a C/3
- (C) capacità stabile durante i cicli
- (C) elevata efficienza carica/scarica

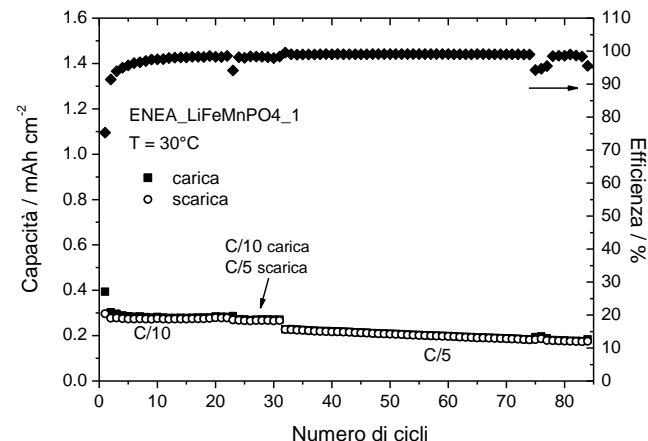
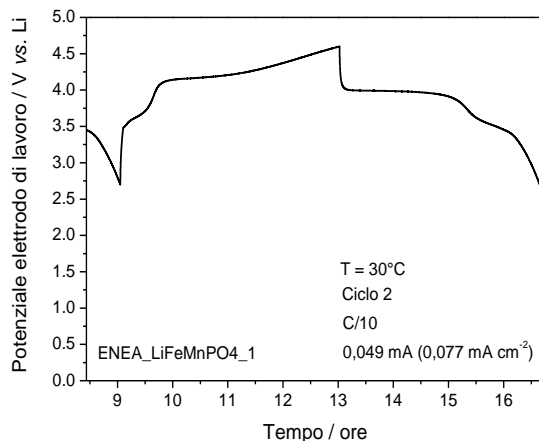


Obiettivo A - Task A.1 & A.3

3) Principali risultati ottenuti da Università di Bologna e Roma

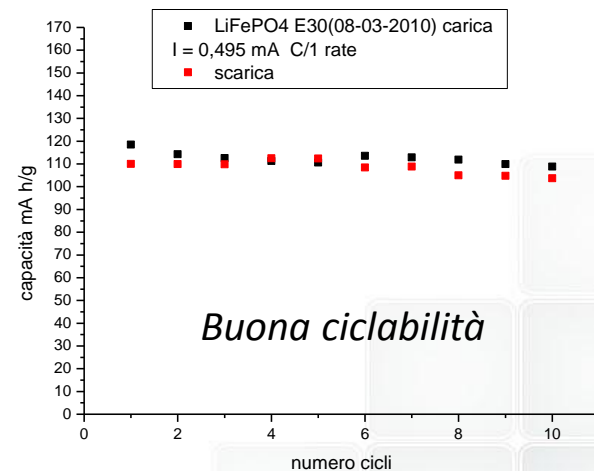
Università Bologna

- sintesi materiale $\text{LiFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{PO}_4$
- analoghi vantaggi LiFePO_4 (basso costo, non tossico, buona capacità)
- superiore tensione operativa
- (maggiore energia) →



Università Roma

- sintesi C/ LiFePO_4
 - copertura del materiale catodico con carbone
- maggiore conduzione elettronica* ↓



Capacità stabile durante i cicli - elevata efficienza carica/scarica

Obiettivo B - Task B.1 & B.2

1) Selezione & Ottimizzazione materiali anodici (ENEA)

Selezione materiali commerciali in base a:

caratteristiche nominali (capacità, ciclabilità)

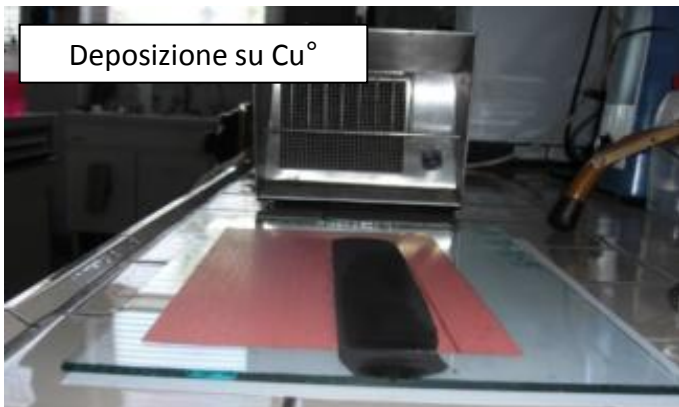
disponibilità commerciale (tonnellate)

Costo (20 Euro kg⁻¹)

Materiali selezionati

Grafite MCMB High capacity (LinYi Gelon LTD)

Grafite MCMB High rate (LinYi Gelon LTD)



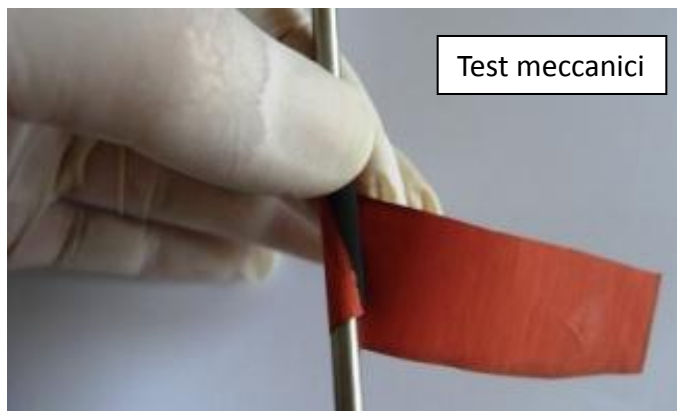
Deposizione su Cu°



Essiccamento

Ottimizzazione della procedura di preparazione in termini di:

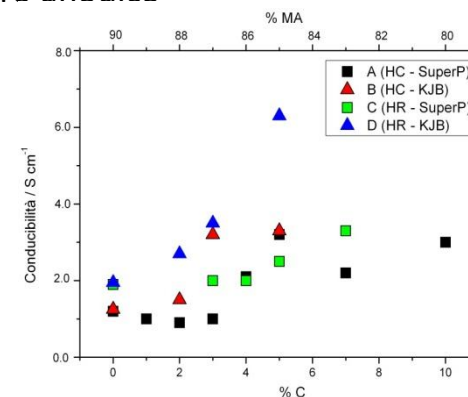
- contenuto e tipo di conduttore elettronico, legante polimerico, solvente
- tipologia e tempi di miscelazione dei vari componenti
- proprietà meccaniche e porosità del nastro anodico



Test meccanici



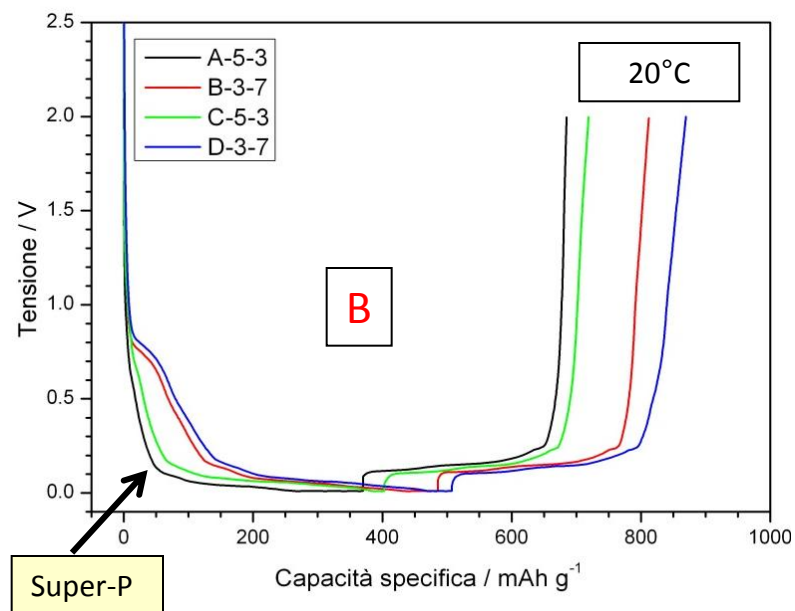
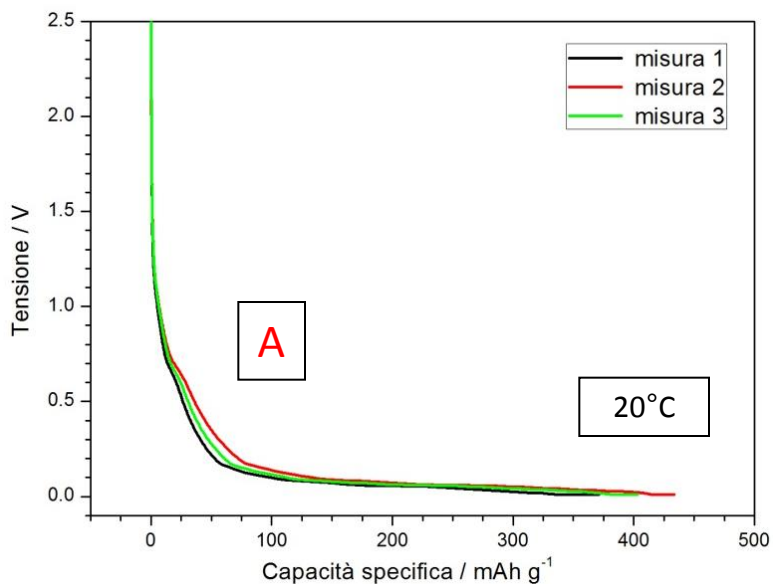
Taglio elettrodi



Definizione contenuto ottimale di carbonio

Obiettivo B - Task B.3

2) Caratterizzazione elettrochimica nastri anodici (ENEA)

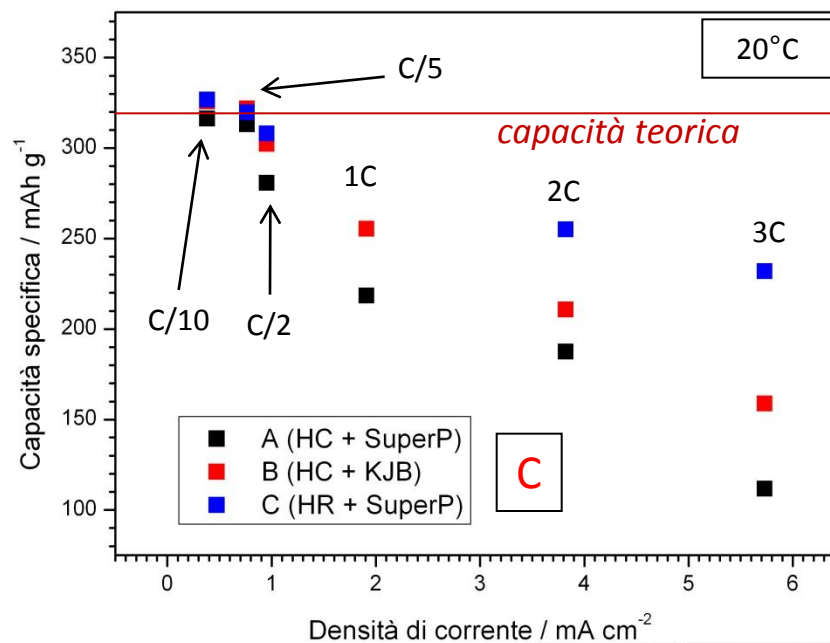


Principali risultati ottenuti

- (A) elevata riproducibilità test elettrochimici
- (B) maggiore efficienza con il carbone Super-P
- (C) capacità nominale pari a quella teorica (320 mA h g^{-1})
- (C) anodo HR eroga elevate capacità (250 mA h g^{-1}) anche ad elevati regimi di corrente (3C)



Elevata energia fornita ad elevata potenza

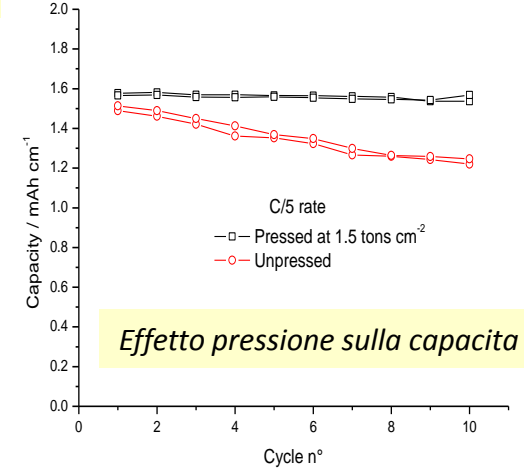
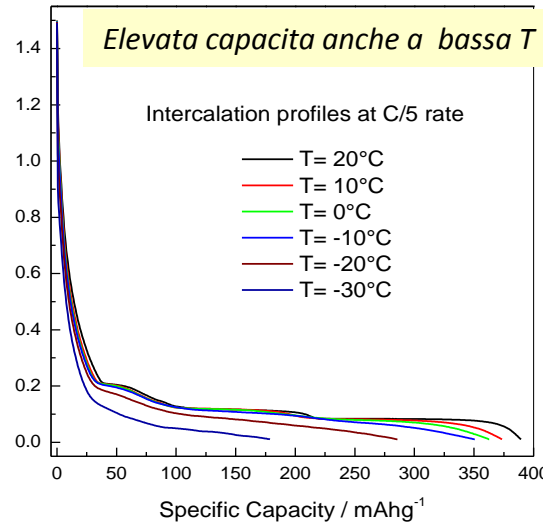
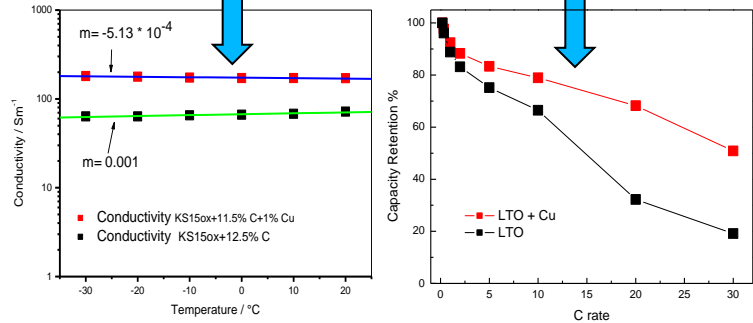


Obiettivo B - Task B.3

3) Principali risultati ottenuti da Università di Camerino e Roma

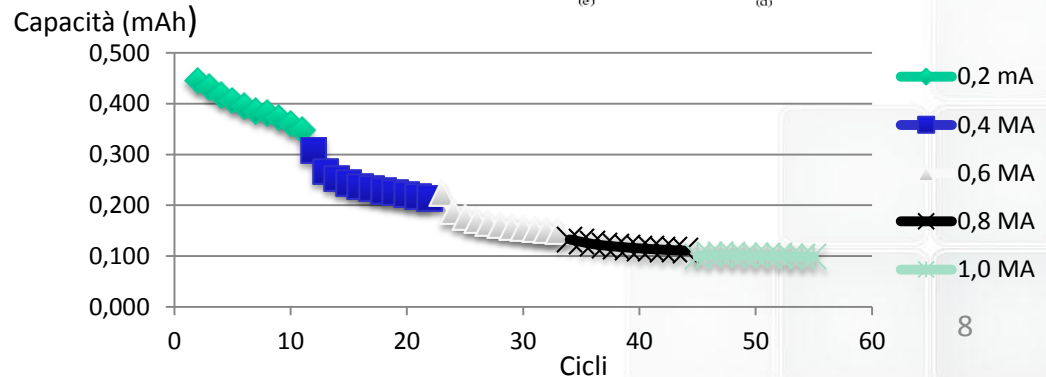
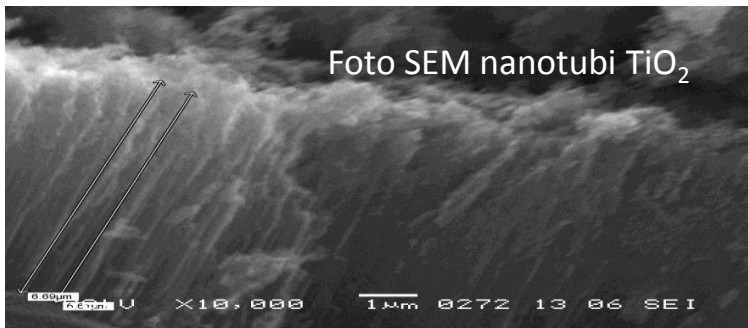
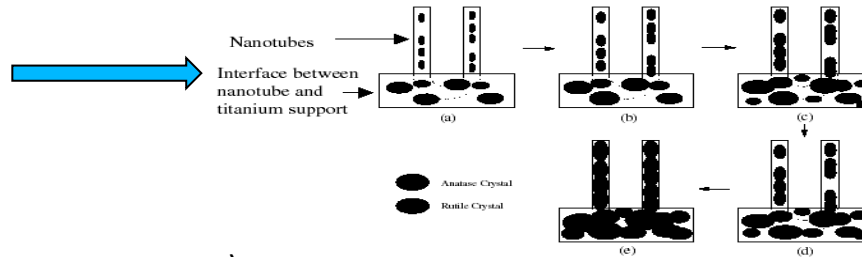
Università Camerino

- sintesi grafiti e $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ modificate con nanoparticelle di rame
- incremento conduzione elettronica



Università Roma

- sintesi nanotubi TiO_2 da lamina titanio
- TiO_2 non tossico, poco costoso
- ottima ciclabilità
- materiale anodico ad elevata sicurezza

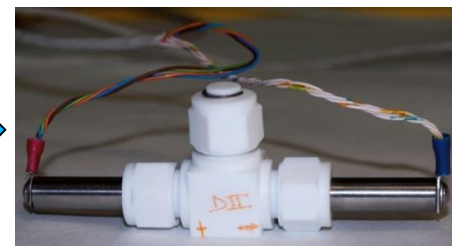


Obiettivo C - Task C.1 & C.2

1) Progettazione design cella - Sviluppo procedure prova (ENEA)

Definizione design cella ottimale (scala di laboratorio)

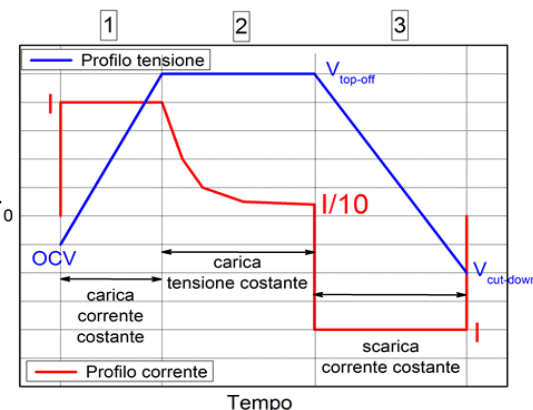
- celle realizzate in materiale inerte (PoliPropilene, Teflon)
- facilità assemblaggio dei componenti
- elevata tenuta (evitare fuoriuscita liquido e/o ingresso aria)
- ingombro non elevato
- riproducibilità misure



Schema profilo ciclo carica/scarica cella completa:

- step 1: carica (corrente costante I) da $V_{\text{cut-down}}$ sino a $V_{\text{top-off}}$
- step 2: carica (tensione costante $V_{\text{top-off}}$) sino corrente $I/10$
- step 3: scarica (corrente costante I) da $V_{\text{top-off}}$ sino a $V_{\text{cut-down}}$

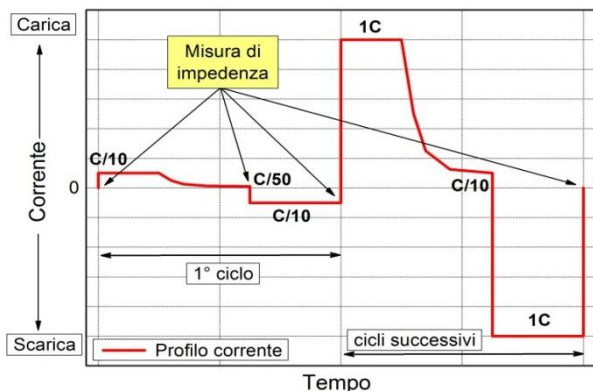
$T (^{\circ}\text{C}) = 0, 30, 50$



Tre differenti protocolli sviluppati

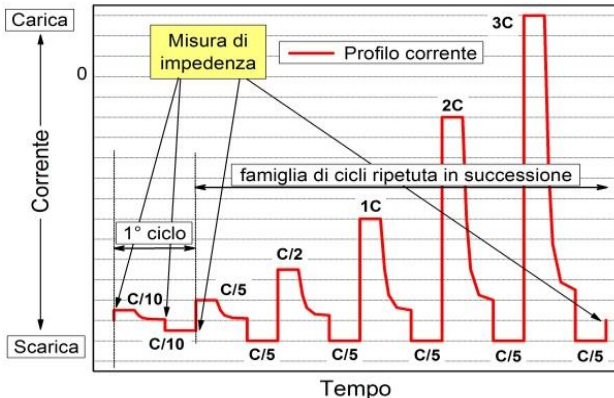
Protocollo A

ciclazioni a regime corrente costante



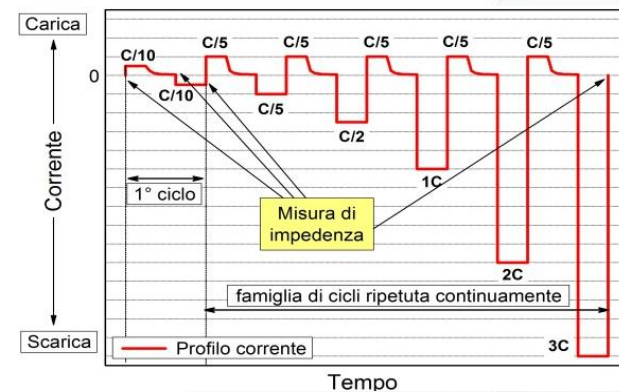
Protocollo B

ciclazioni a differente regime carica



Protocollo C

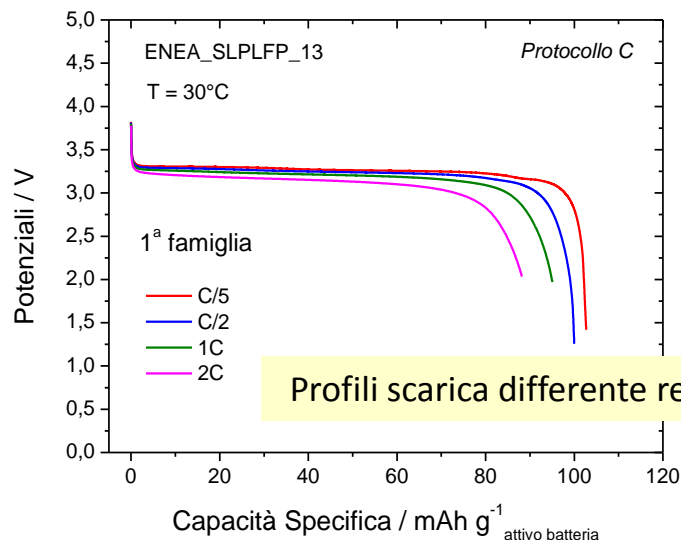
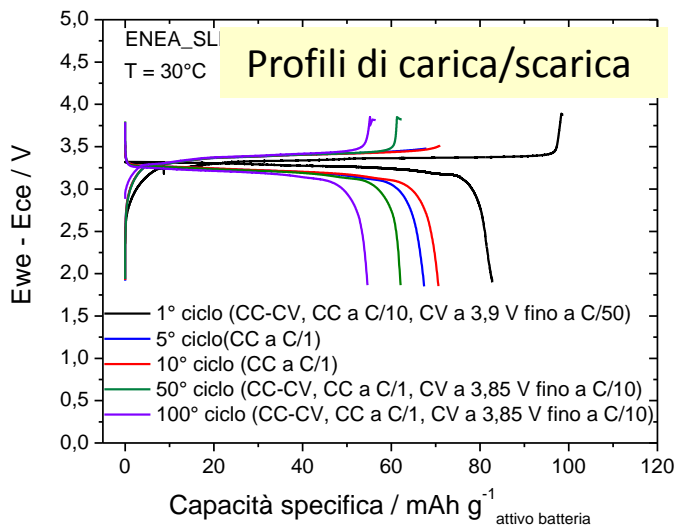
ciclazioni a differente regime scarica



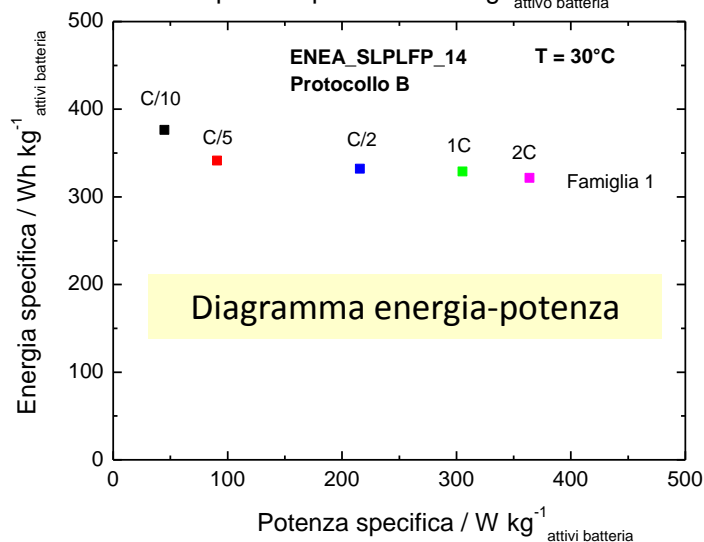
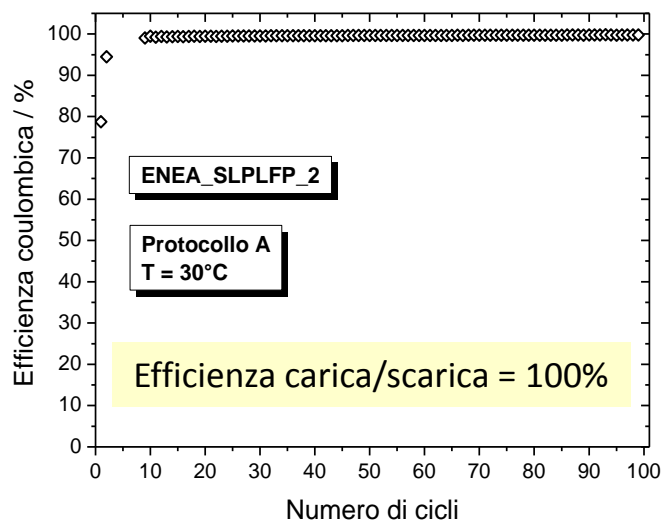
Obiettivo C - Task C.3

2) Test elettrochimici celle complete (Università Bologna)

Celle litio-ione grafite/LiFe_{0,2}Mn_{0,8}PO₄ (test eseguiti secondo i protocolli sviluppati in Task C.2)



Oltre 80% della capacità erogato ad una corrente 10 volte superiore



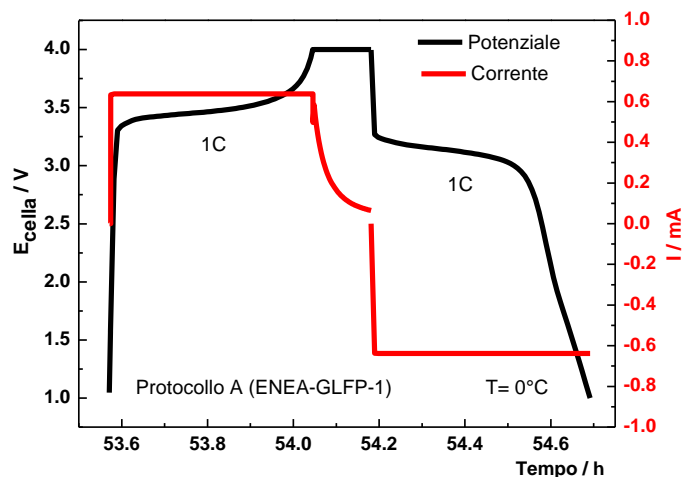
Elevata energia erogata anche ad elevate potenze

Obiettivo C - Task C.3



3) Test elettrochimici celle complete (Università Camerino)

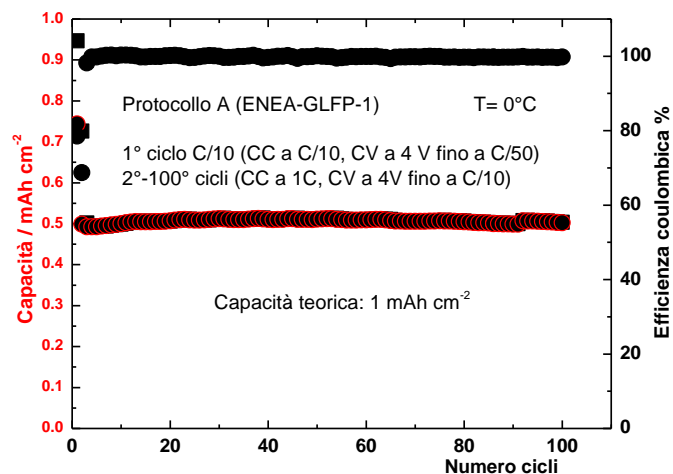
Celle litio-ione grafite/LiFePO₄ (test eseguiti secondo i protocolli sviluppati in Task C.2)



Stato batteria	Imp. cella ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)
Cella fresca	40
Cella carica dopo 1° semiciclo a C/10	133
Cella scarica dopo 1° semiciclo a C/10	162
Cella scarica dopo la prima famiglia di cicli	153
Cella scarica dopo la decima famiglia di cicli	249

Resistenza cella stabile dopo 1° ciclo

Profilo di carica/scarica a regime costante



Capacità ed efficienza stabili durante i cicli

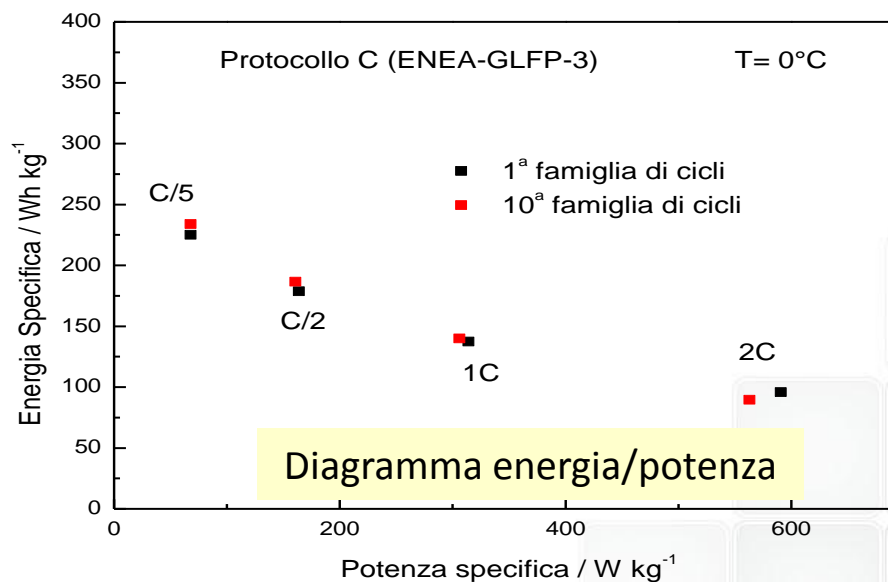


Diagramma energia/potenza

- Selezione materiali attivi commerciali più promettenti (LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , grafite HC, grafite HR)
- Sintesi materiali attivi innovativi (LiFePO_4/C , LiMnPO_4 , TiO_2 , grafite/Cu, LTO/Cu)
- Ottimizzazione catodi ed anodi in termini di formulazione e natura dei componenti, metodologia di preparazione , ecc.,
- Test elettrochimici sui nastri elettrodici (selezione dei campioni più promettenti)
- Sviluppo design di cella completa litio-ione
- Sviluppo procedura di prova per celle complete litio-ione
- Test elettrochimici su celle complete litio-ione realizzate con i nastri elettrodici più promettenti