

**ENEA**

AGENZIA NAZIONALE  
PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA  
E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE



**RICERCA DI  
SISTEMA ELETTRICO**



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Accordo di Programma MiSE-ENEA

## ***Materiali catodici avanzati per batterie litio-ione***

Catia Arbizzani

*Alma Mater Studiorum – Università di Bologna*

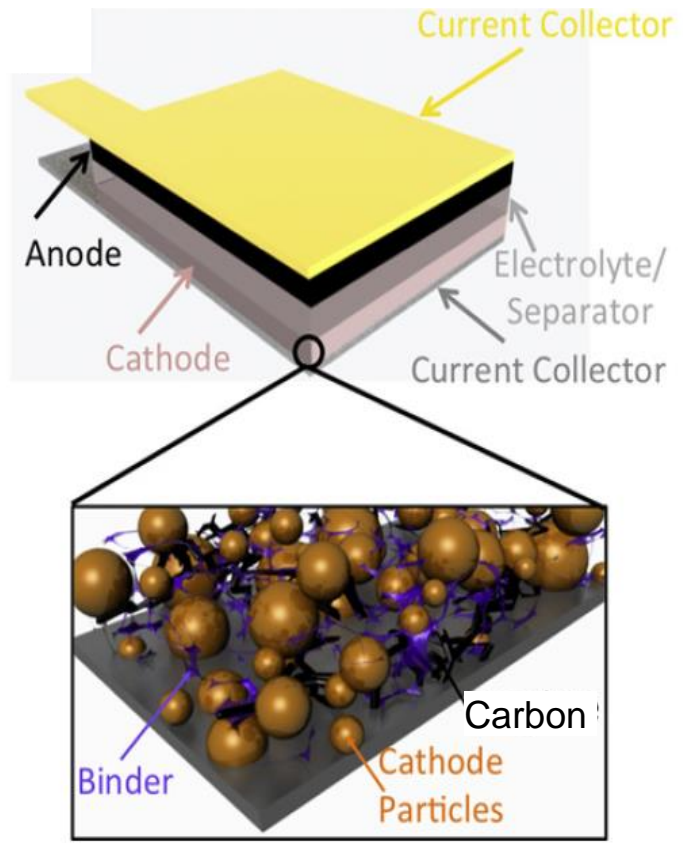
Mauro Pasquali

*Università “La Sapienza” di Roma*

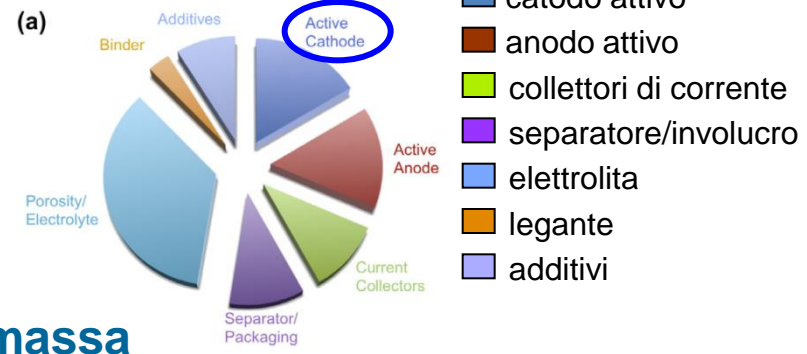
.....  
ENEA, Unità di Progetto Ricerca di Sistema Elettrico  
Roma, 3 Luglio 2015



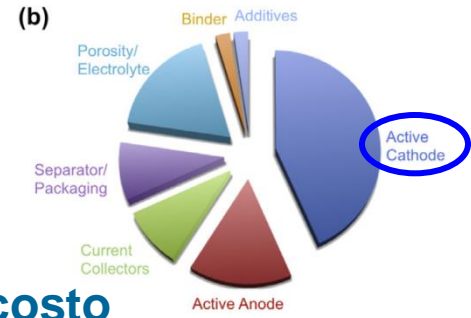
# Batteria litio-ione (LIB)



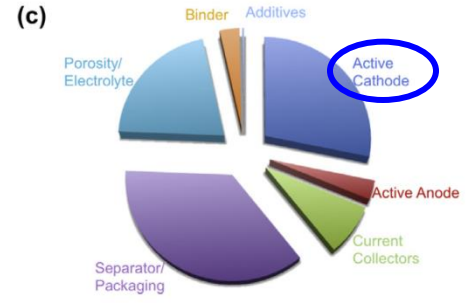
## volume



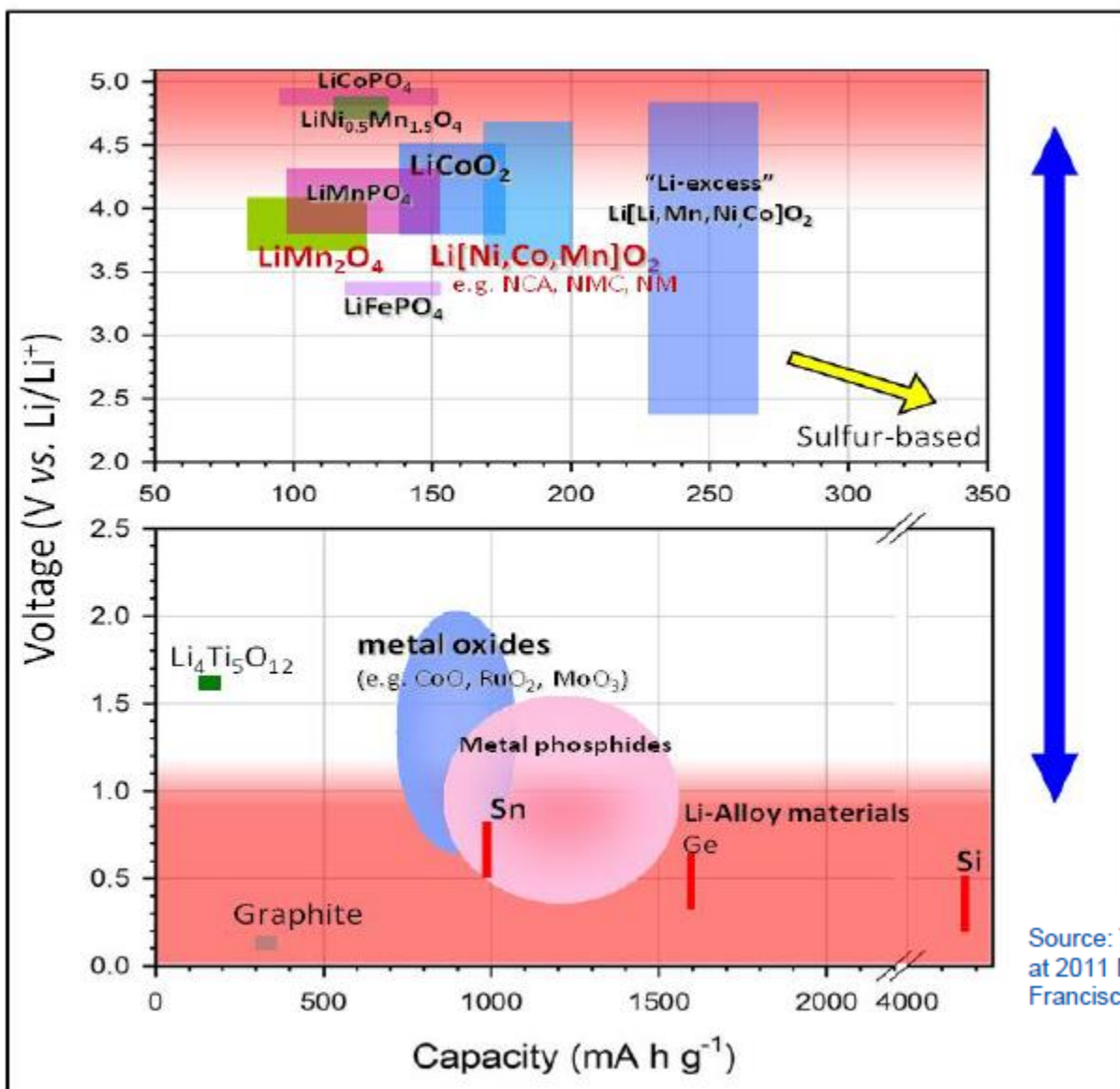
## massa



## costo



Shen J. Dillon, Ke Sun, Curr. Op. Sol. St. Mater. Sci. 16 (2012) 153–162



Source: Yoon Seok Jung, et. al. Presented at 2011 MRS Spring Meeting, San Francisco, CA

- ◆ Alto potenziale
- ◆ Leggerezza, alta frazione  $\text{Li}^+$  inserito (*alta capacità specifica*)

**Alto potenziale e alta capacità specifica → alta energia specifica**

$$E = Q \times V$$

- ◆ Alta conducibilità elettrica (*bassa resistenza al trasferimento di carica*)
- ◆ Alta conducibilità ionica (*elevata diffusione del  $\text{Li}^+$* )

**Cinetiche veloci → alta potenza**

- ◆ Compatibilità ambientale (materiali non pericolosi), sicurezza, basso costo  
(*per un successo di mercato*)

## Realizzazione e verifica sperimentale di sistemi di accumulo elettrico basati sul litio

Attività sui materiali catodici: selezione di materiali quali fosfati a base di Fe, Mn e V (alta capacità) e ossidi di Ni e Mn (alto potenziale)

### Attività del 3° anno

- ◆ Ottimizzazione dei materiali catodici studiati nei primi due anni e delle procedure di sintesi
- ◆ Produzione di tali materiali in quantità significativa (fino a qualche decina di grammi)
- ◆ Caratterizzazione in celle da laboratorio di piccola taglia
- ◆ Realizzazione e caratterizzazione di celle complete

**LiMnPO<sub>4</sub>**: diversi tipi di sintesi (sol-gel e a stato solido) partendo da diversi precursori

LiMnPO<sub>4</sub> (sol-gel): 100 mAh g<sup>-1</sup> a 50°C, scarsa stabilità

LiMnPO<sub>4</sub> (**stato solido**): 100 mAh g<sup>-1</sup> a 50°C, **buona stabilità**

**LiMn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub>** (sol-gel): **125 mAh g<sup>-1</sup>** a 50°C, **buona stabilità**,  
basse prestazioni a 30°C

**0.9 LiMnPO<sub>4</sub> 0.1 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** (stato solido): 100 mAh g<sup>-1</sup> a 50°C, **ottima stabilità**

LMP: 170 mAh/g and 4.1 V vs. Li<sup>+</sup>/Li

80 mAh g<sup>-1</sup> a 30°C, ottima stabilità

LVP: 197 mAh/g and 4.8 V vs. Li<sup>+</sup>/Li

**Sintetizzati 10 g di materiale**

**LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> + pRGO** (pRGO da GO trattato a microonde, mescolamento in EtOH)

147 mAh/g e 4.7-4.8 V vs. Li<sup>+</sup>/Li     **120 mAh g<sup>-1</sup>** a 30°C, **ottima stabilità**, procedura laboriosa

## Attività programmata per il 3° anno

Ottimizzare sintesi a stato solido e composizione x LiMnPO<sub>4</sub> y Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Ottimizzazione mescolamento LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> + RGO

Sintesi LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>

## ❖ $0.6 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0.4 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LMVP, sintetizzato a UNIBO)

LMVP: 150 mAh/g and 3.6-4.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$

Criticità: **bassa conducibilità elettrica di LMP e LVP**

+ Grafene Ossido Ridotto (RGO, NANOINNOVA)

## ❖ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO, NANOMYTE® SP-10, NEI Corporation)

+ Grafene Ossido Ridotto (RGO, NANOINNOVA)

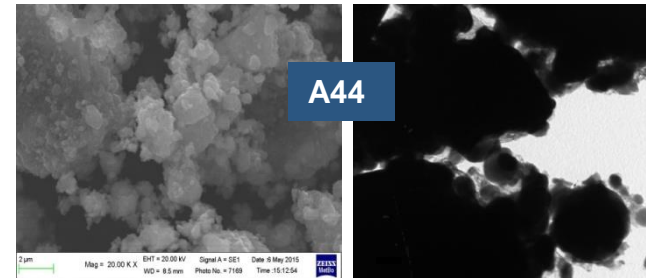
Criticità: **gli elettroliti convenzionali non sono stabili a tali potenziali**

## ❖ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO, sintetizzato a UNIROMA)

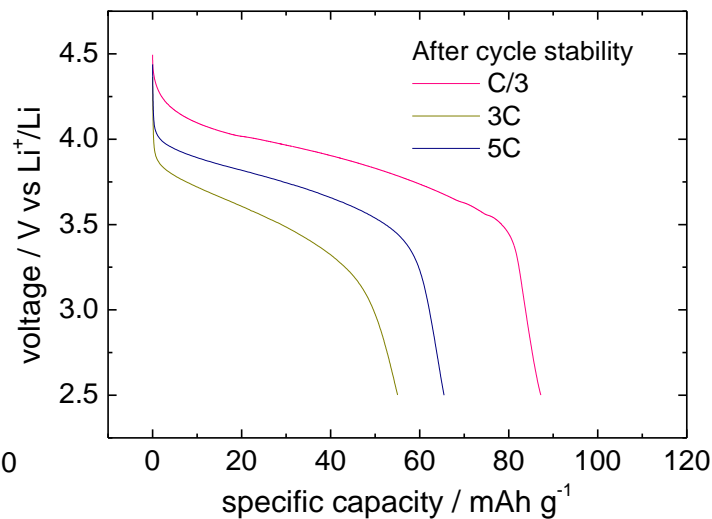
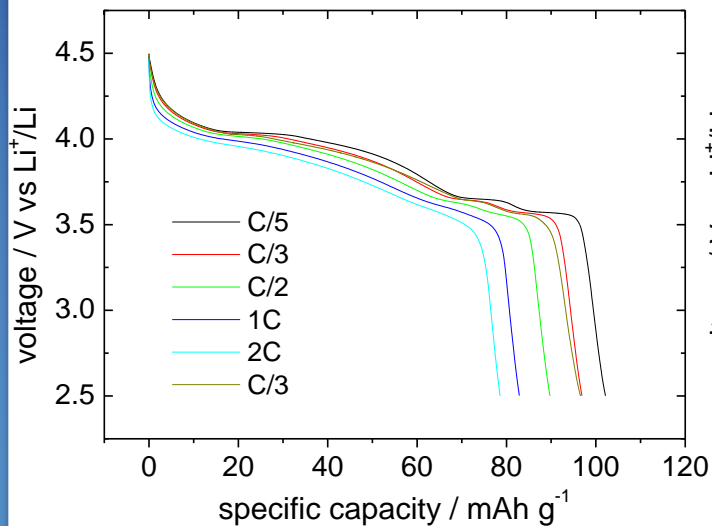
# LMVP: sintesi e caratterizzazione

**Sintesi a stato solido da precursori compatibili e a basso costo**  
**Processo a basso costo: macinazione a umido dei precursori (6 ore),**  
**trattamenti termici brevi a temperature relativamente basse**  
**(4 ore calcinazione a 350 °C - 4 ore macinazione a secco - 4 ore pirolisi a 700°C)**

Sono stati esaminati differenti combinazioni di tempi di calcinazione e di pirolisi, anche in presenza di GO



85% LMVP, 5% PVdF, 10% C65; LMVP= 5 mg cm<sup>-2</sup>  
 Cariche a C/3 tra 3.5 e 4.5 V in EC-DMC-1M LiPF<sub>6</sub>, T=30°C



- **> 100 mAh g<sup>-1</sup>**
- **30°C**
- **Ottima stabilità**
- **Preparati 10 g**

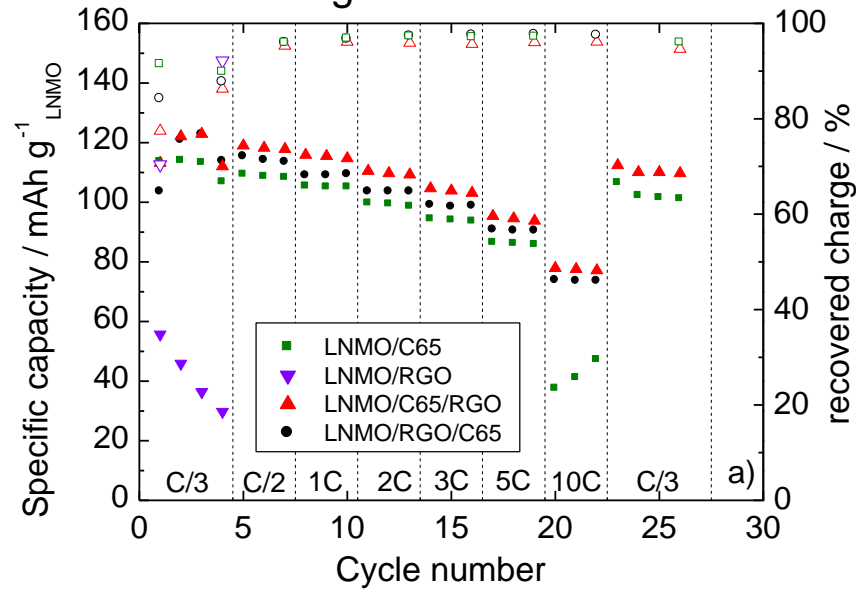


# Elettrodi a base di LNMO e RGO commerciali

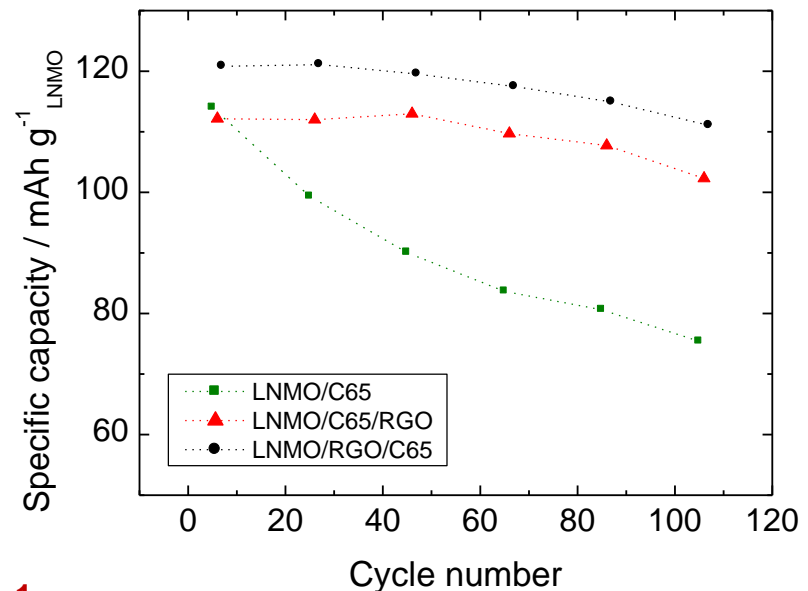
Elettrodo: 85% LNMO, 5% PVdF, 10% carbone totale; LNMO= 5-10 mg cm<sup>-2</sup>  
Test elettrochimici tra 3.5 e 4.8 V in EC-DMC-1M LiPF<sub>6</sub>, T=30°C

## Scariche galvanostatiche a diverse correnti (C-rate)

Carica galvanostatica a C/3



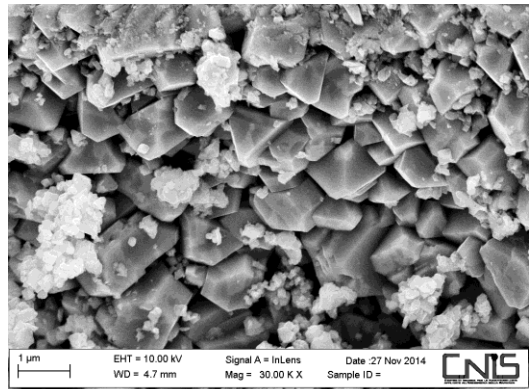
## Stabilità a ripetuti cicli galvanostatici di carica/scarica a 1C



- **120 mAh g<sup>-1</sup>**
- **30°C**
- **Ottima stabilità**
- **Procedimento semplificato**

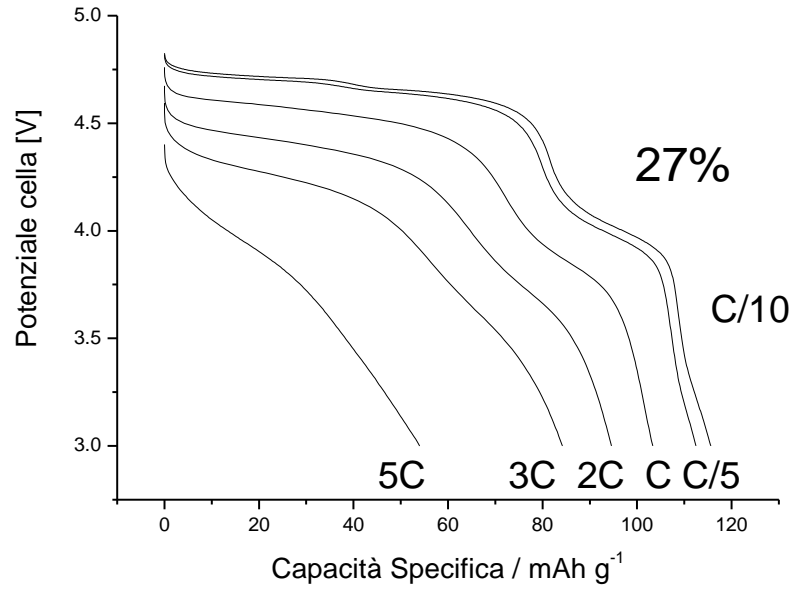
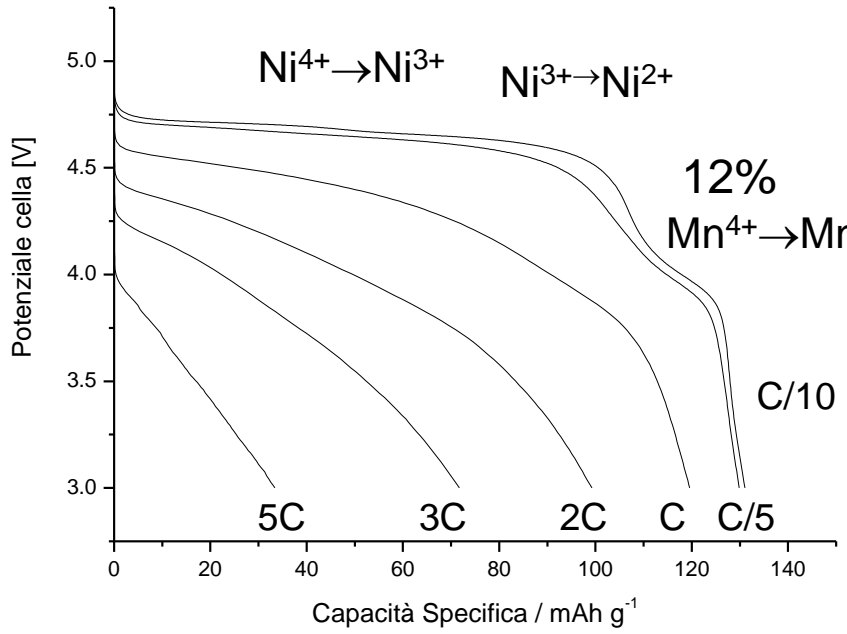
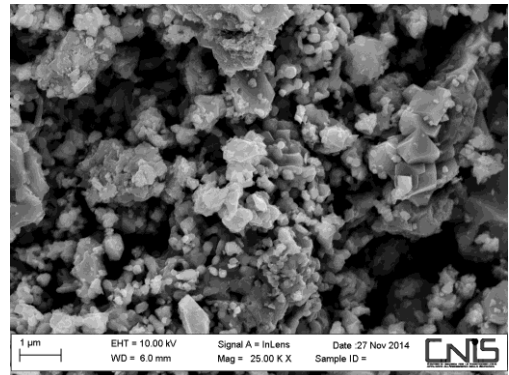
# LNMO: sintesi e caratterizzazione

800°C per 5 ore



**Pirolisi per 1, 2, 4, 5 ore**  
 5 ore di pirolisi danno un LNMO con la migliore cristallinità e le migliori prestazioni elettrochimiche

800°C per 1 ora



## 0.6 $\text{LiMnPO}_4$ · 0.4 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LMVP)

- ◆ Sintesi scalabile e a basso costo
- ◆ Buone prestazioni ( $>100 \text{ mAh g}^{-1}$ ) di LMVP a  $30^\circ\text{C}$ , confrontabili con quelle del LNMO

## $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)

- ◆ E' stata semplificata la procedura di mescolamento di LNMO con RGO (utilizzando LNMO commerciale)
- ◆ E' stato sintetizzato LNMO con ottime prestazioni ( $130 \text{ mAh g}^{-1}$ ) a  $30^\circ\text{C}$
- ◆ RGO, oltre ad aumentare la conducibilità elettronica, può agire come strato protettivo che ostacola la formazione di uno strato resistivo sul catodo. Effetto sinergico di RGO e carbon black.