

ENEA

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



**RICERCA DI
SISTEMA ELETTRICO**



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

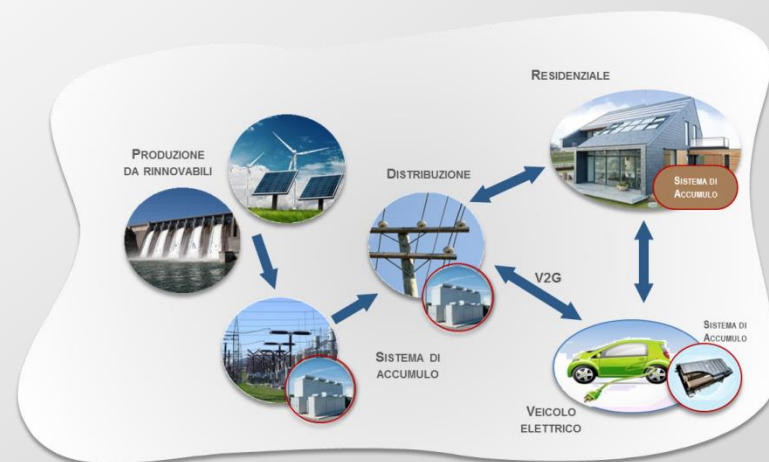
Accordo di Programma MiSE-ENEA

Materiali anodici avanzati per batterie Li-ione

F. Nobili, F. Maroni, R. Marassi
Università degli Studi di Camerino

M. Pasquali
Università 'La Sapienza' di Roma

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



Sviluppo di materiali anodici per celle Li-ione

HIGH-POWER

→ cinetiche veloci, correnti elevate

HIGH-ENERGY

→ elevata energia = $\Delta V \times Q$

COST-EFFECTIVE

→ riduzione dei costi di produzione

Per applicazioni ad elevata potenza il materiale di elezione è TiO_2

- garantisce elevate correnti
- garantisce stabilità verso l'elettrolita
- penalizza l'energia della cella in termini di ΔV (E anodico = 1.78 V)

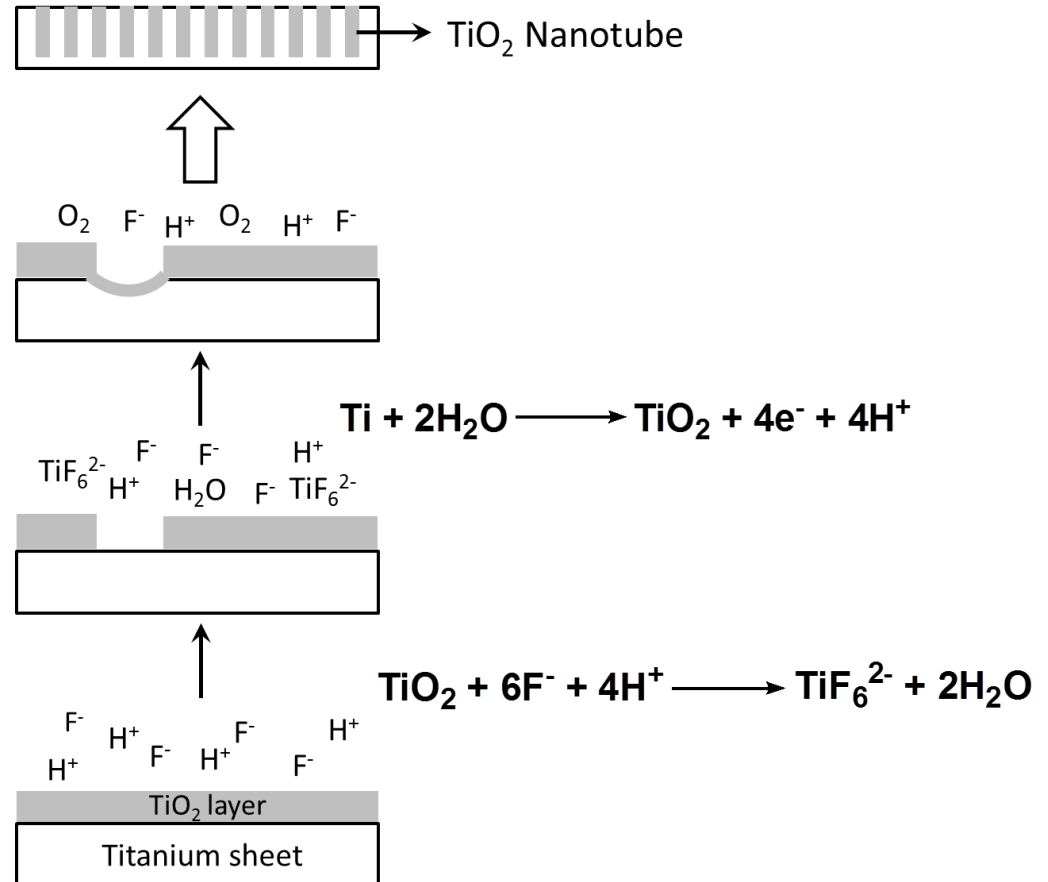
Per applicazioni ad elevata energia si può puntare su

- aumentare il potenziale al catodo (es. Ni-doped LiMn_2O_4 sviluppato da UNIBO)
- aumentare la capacità Q all'anodo → materiali a lega

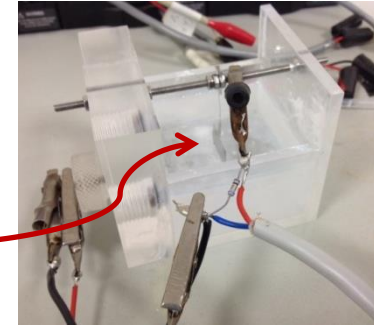
**OBIETTIVI FINALI DELLA RICERCA: PRESTAZIONI + STABILITA'
+ RIDUZIONE COSTI E IMPATTO AMBIENTALE**

Crescita di nanotubi di TiO₂ in bagno anodico

Anodizzazione del titanio metallico in soluzione organica di glicol etilenico contenente NH₄F e H₂O. Si effettua un'incisione elettrochimica del Ti metallico ottenendo nanotubi ordinati verticalmente



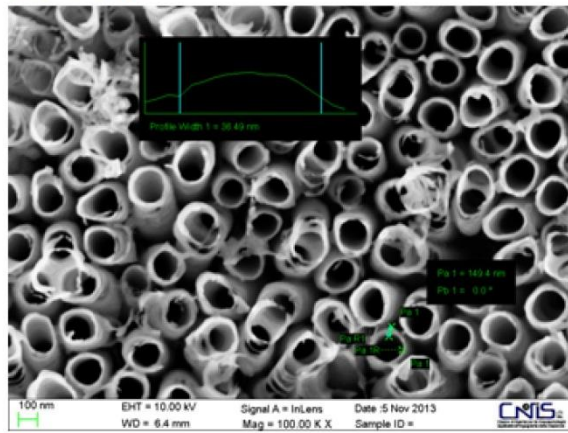
Condizioni ottimali per la produzione di TiO_2



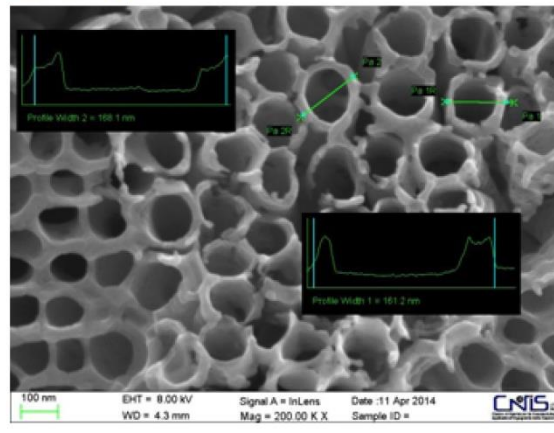
Condizioni ottimali:

Anodizzazione a 60V per 2 ore + trattamento termico a 580 °C per 1 ora

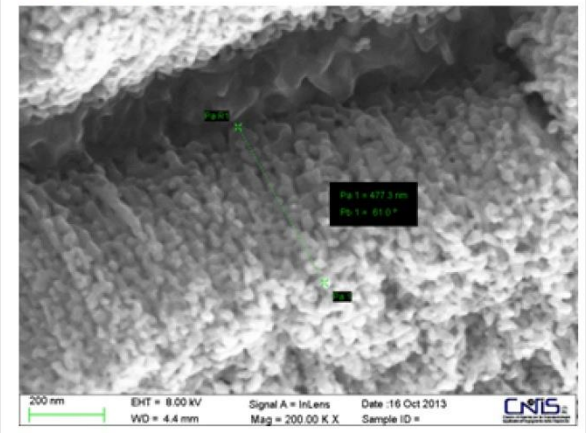
60 V 4h



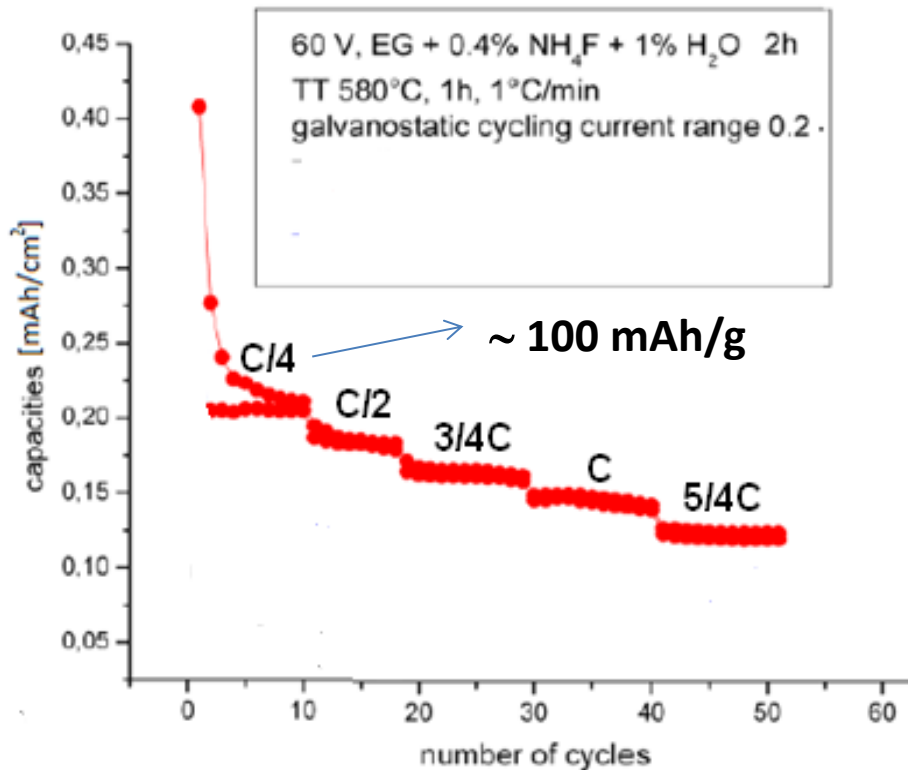
30 V 4h



10 V 4h



Vantaggio: possibile produzione di grosse quantità di TiO_2 nanostrutturato



- **Stabilità verso l'elettrolita**

- Capacità paragonabili a quelle catodiche: **facile bilanciamento anodo/catodo**

- **Elettrodi di TiO₂ su substrato di Ti**: no additivi (binder, carbone), no supporto (costoso) di Cu
→ **COST EFFECTIVE**

- Se la **polvere** ottenuta è **mescolata con carbone** → Capacità in linea con i valori teorici **~ 160 mAh/g**

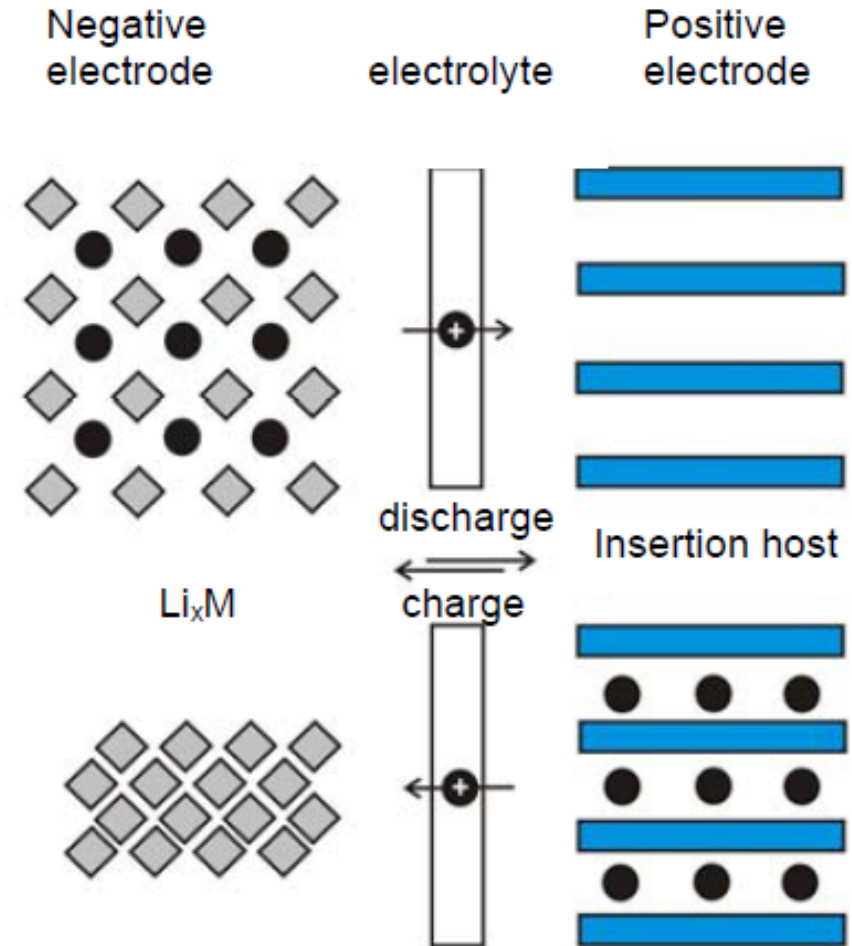
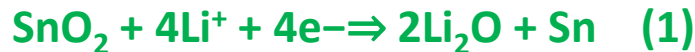
- Elettrodi in grado di sostenere **correnti superiori a 1C (high-power)**

L'utilizzo di **MATERIALI ANODICI A LEGA** consente di incrementare la capacità rispetto agli anodi ad intercalazione di GRAFITE

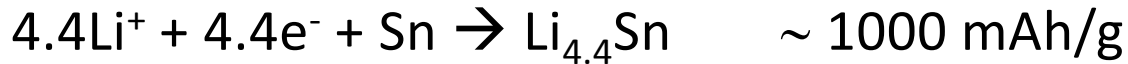
Anode material	Capacity /mAhg ⁻¹
Graphite (current)	372
Sn	1000
Si	3500
SnO₂	900



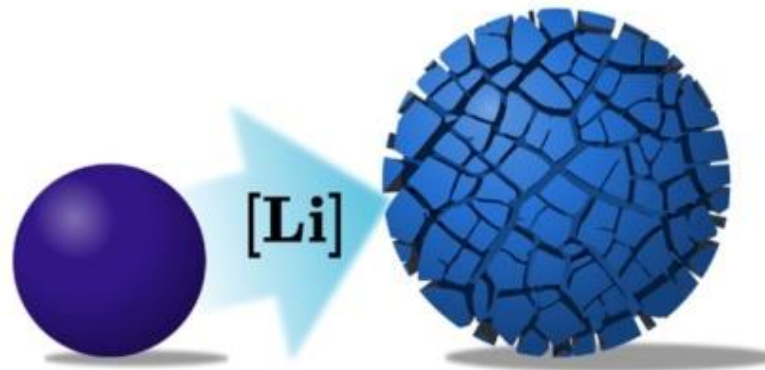
Conversion + Alloying



Vantaggi: elevata capacità specifica



Svantaggi: instabilità meccanica → possibile polverizzazione, tanto più accentuata quanto più le dimensioni dei grani di materiale attivo sono elevate, o se il materiale è soggetto ad **AGGREGAZIONE**



Possibili soluzioni: additivi nell'elettrolita, binder alternativi (eco-compatibili), **uso di matrici per stabilizzare la morfologia**

Grafene single-layer

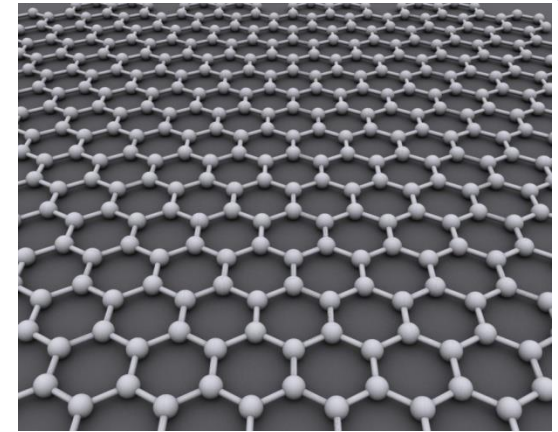
→ monolayer 2D di atomi di C ibridizzati sp^2

Grafene 'comune' (high- o low-quality graphene)

→ stacking di più layer di grafene, anche con difetti strutturali

Tra i **metodi di produzione** del grafene, il più comune prevede:

- (1) ossidazione della grafite a ossido di grafene (GO)
- (2) riduzione dell'ossido di grafene a **RGO** → low-quality graphene (difetti)

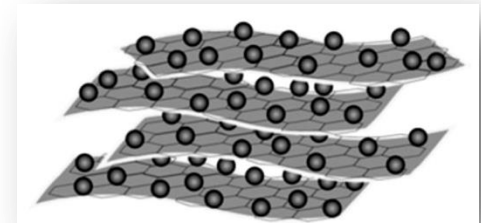


Utilizzi di RGO

→ Materiale attivo, con capacità comprese tra 372 e 744 mAh/g (a seconda del numero dei layer). Possibili problemi da RESTACKING, irreversibilità

→ **Additivo nelle formulazioni di elettrodi (conducibilità)**

→ **Matrice per dispersione e stabilizzazione di materiale attivo**



R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, *The role of graphene for electrochemical energy storage*, *Nature Materials* 14, 271–279 (2015)

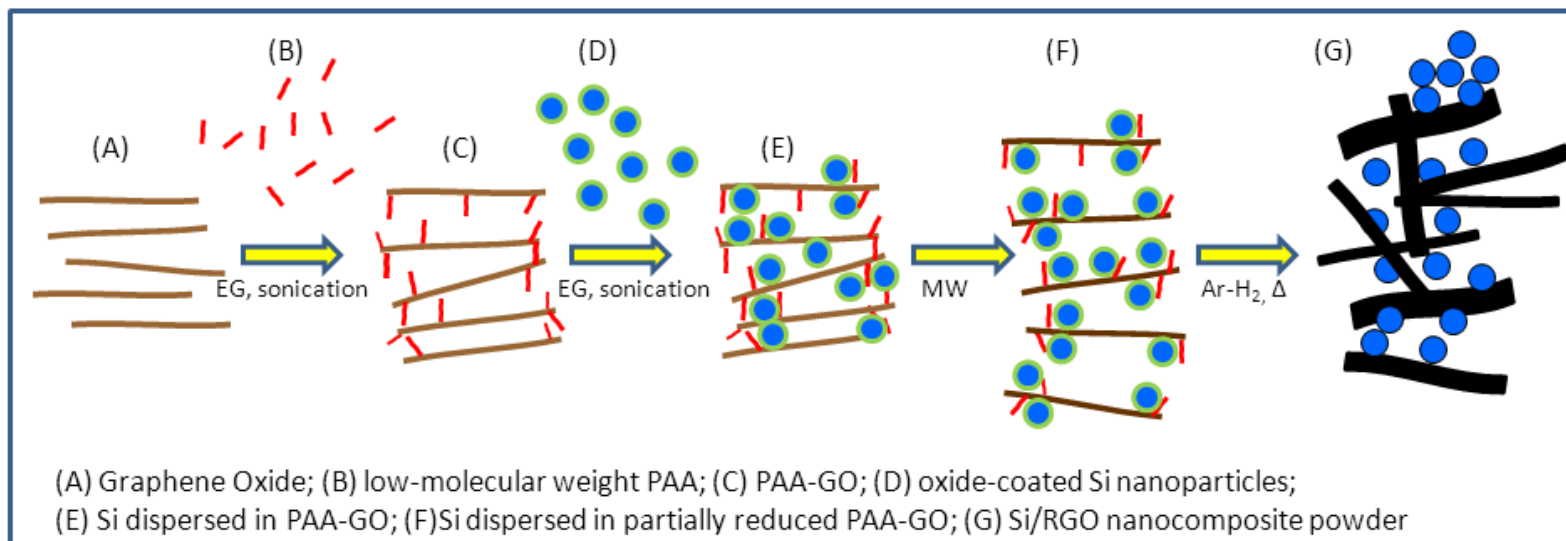
Due problemi

Aggregazione della nanoparticelle di M o MO_x

Restacking dei piani di grafene

Una soluzione

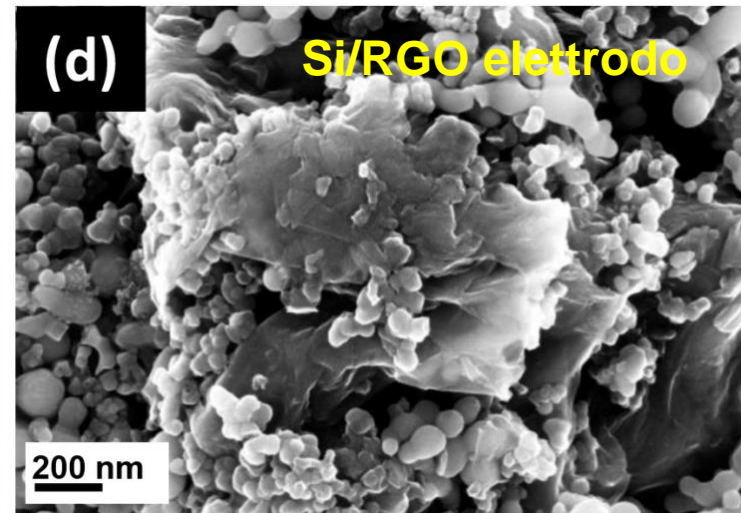
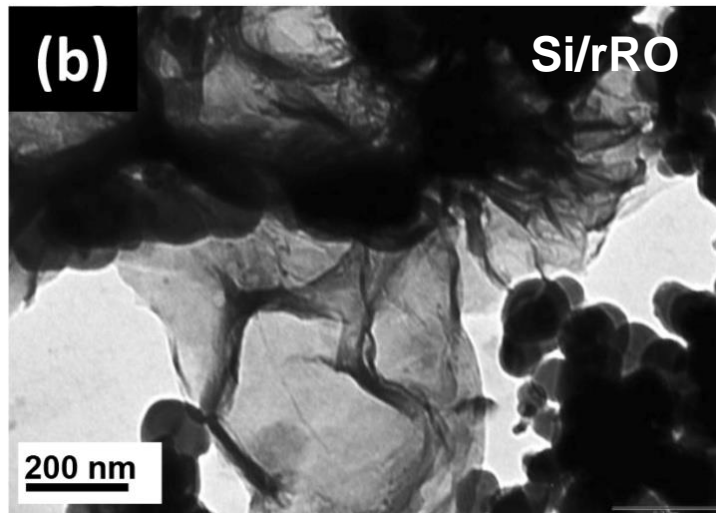
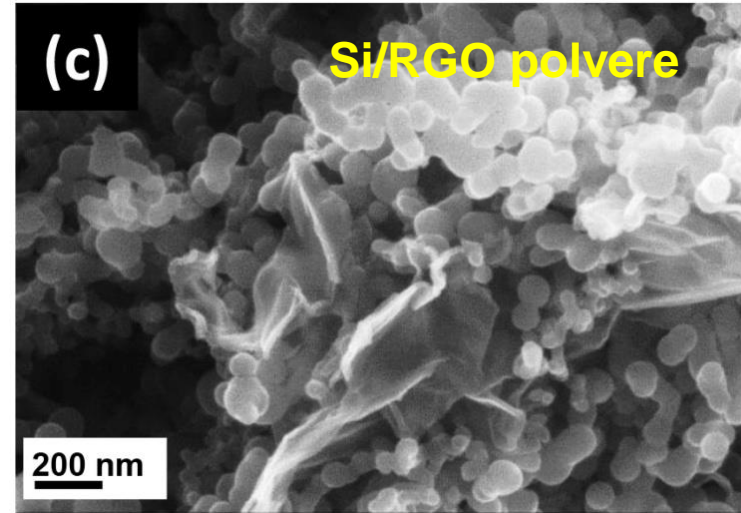
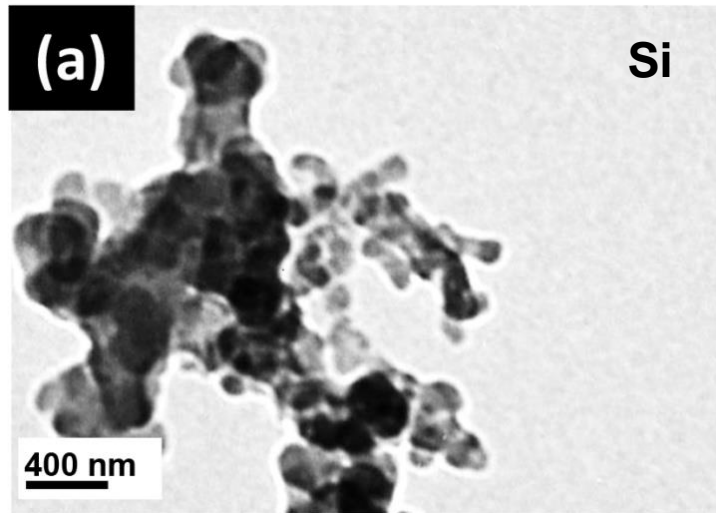
Preparazione di MATERIALI NANOCOMPOSITI
Si/RGO
SnSb/RGO SnO₂/RGO



Risultato finale: **nanoparticelle di materiale attivo disperse nella matrice di RGO**

F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili, Graphene/silicon nanocomposite anode with enhanced electrochemical stability for lithium-ion battery applications, *Journal of Power Sources* 209 (2014) 873

Morfologia dei nanocompositi Si/RGO



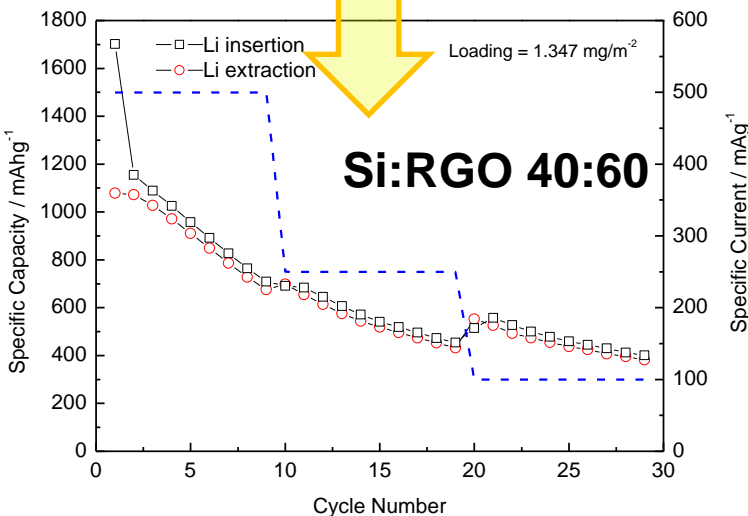
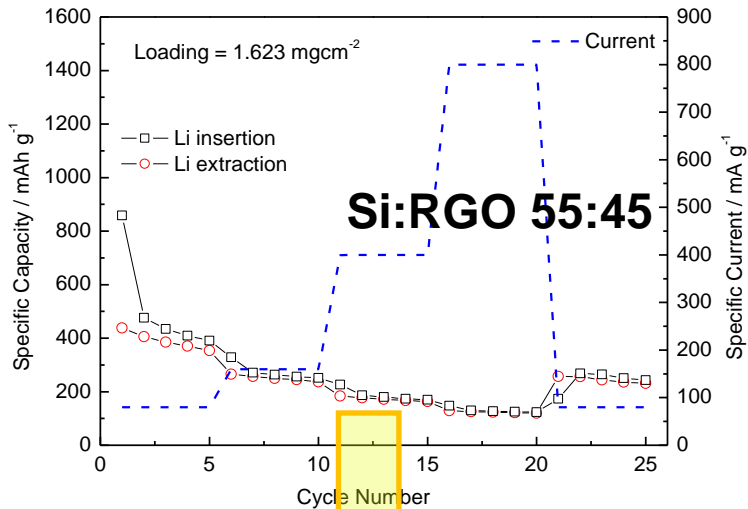
Preparazione di **anodi compositi**:

- (a) materiale attivo Si/RGO
- (b) legante
- (c) additivo conduttore

Caratterizzazione di **prestazioni in carica/scarica**

Sulla base dei risultati → **ottimizzazione di capacità e stabilità** agendo su:

- (a) **Composizione del materiale attivo**
- (b) **Tipo di legante**
- (c) **Sistema elettrolitico**
- (d) **Condizioni di carica/scarica**

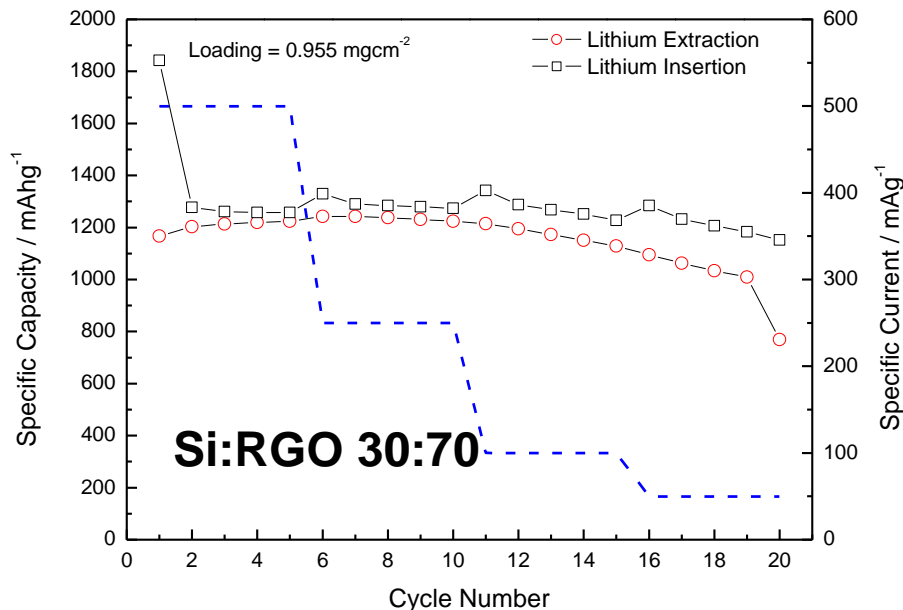


Composizione elettrodi

Si:rGO	80 %
SuperP	10 %
PVDF	10%
Elettrolita LiPF₆ 1M in EC:DMC 1:1	

**Diminuzione del contenuto di Si
(riduzione degli stress meccanici)
+
Cambio di protocollo (correnti più
elevate all'inizio)
=
Miglioramento delle prestazioni**

Elettrodi con legante PAA: incremento della CAPACITA' e RIDUZIONE DEI COSTI



Ulteriore miglioramento delle prestazioni da riduzione del contenuto di Si fino a circa 30%

CAPACITA' IN LINEA CON VALORI TEORICI

Compon.	Teor. (mAh/g)	Conten.	Attesa (mAh/g)
Si	3500	30%	1050
RGO	250	70%	175
TOTALE			~ 1200 > 3x grafite

Composizione elettrodi

Si:rGO	70 %
SuperP	10 %
PAA	20%
Elettrolita LiPF ₆ 1M in EC:DMC 1:1	

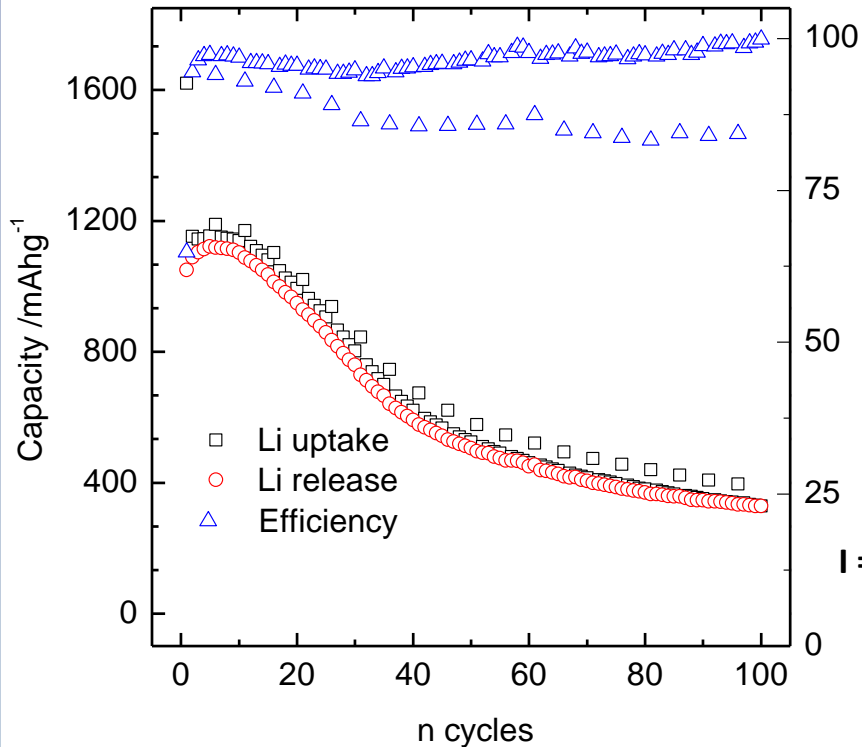
Significativo miglioramento delle prestazioni da utilizzo di PAA al posto di PVDF: maggiore stabilità MECCANICA

Inoltre formulazione ecosostenibile e cost-effective:

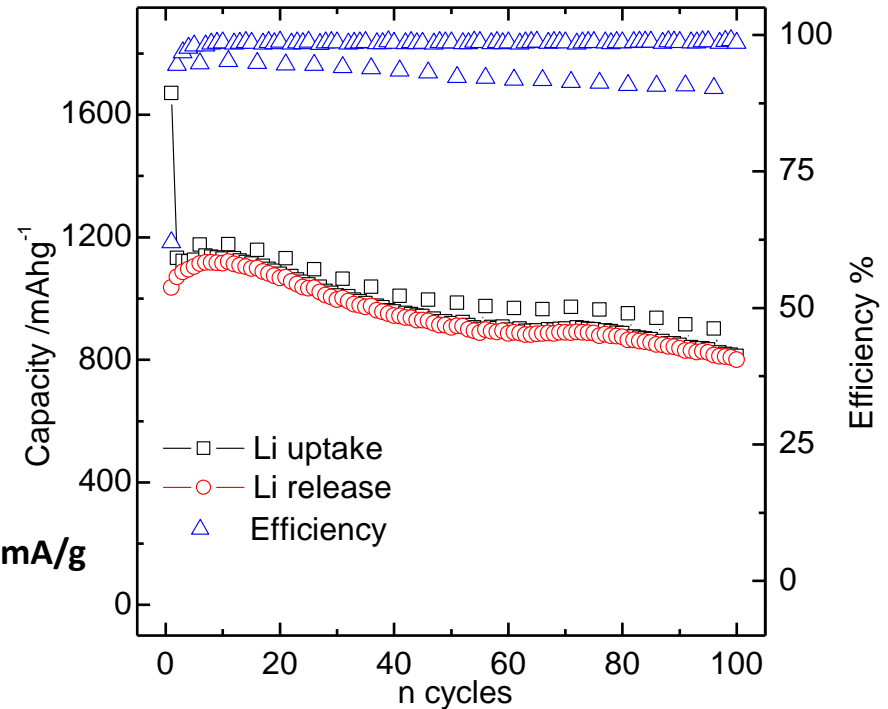
si passa da PVDF in NM2P a PAA in miscela acqua/etanolo

Aggiunta di VC a elettrolita: incremento della STABILITA'

Elettrolita LiPF_6 1M in
EC:DMC 1:1

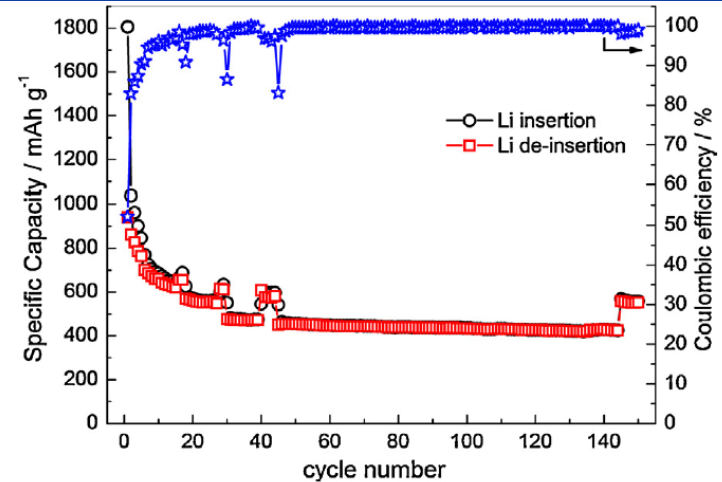
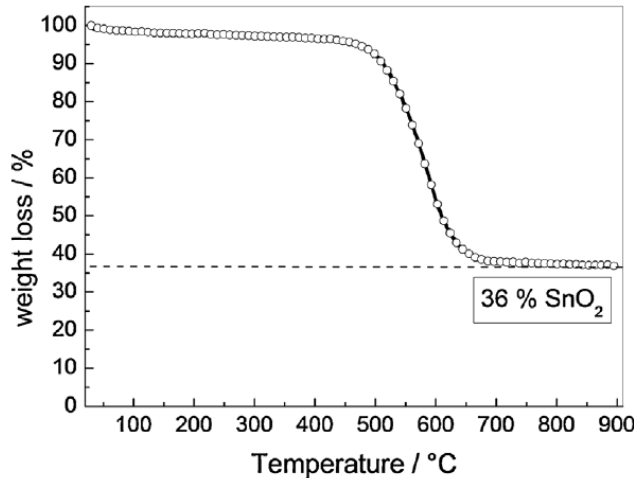


Elettrolita LiPF_6 1M in
EC:DMC 1:1 + VC 5%

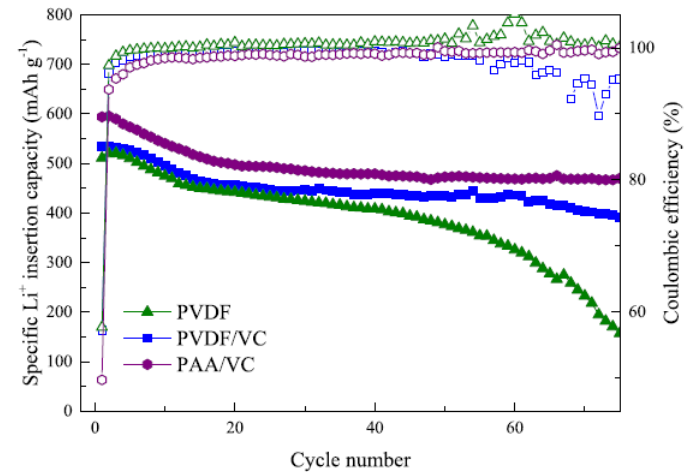
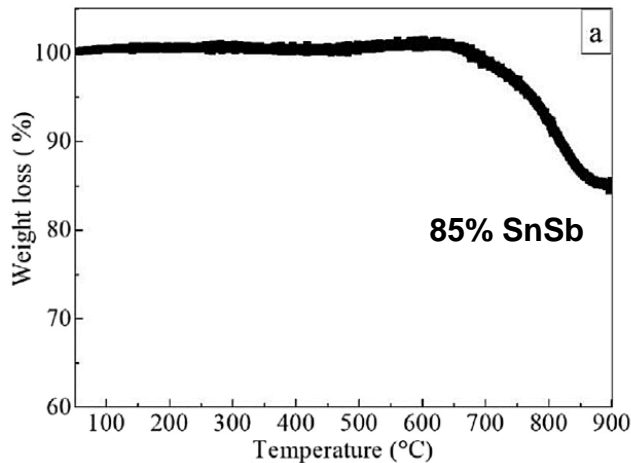


L'additivo Vinilen Carbonato (VC) forma un 'pre-strato di passivazione' che stabilizza l'interfaccia → **miglioramento in termini di stabilità**
100 cicli con capacità maggiore di 800 mAh/g (>2x grafite)

Altri nanocompositi: SnO₂/RGO e SnSb/RGO



A. Birrozzi, R. Raccichini, F. Nobili, M. Marinaro, R. Tossici, R. Marassi, High-stability graphene nano sheets/SnO₂ composite anode for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 228.

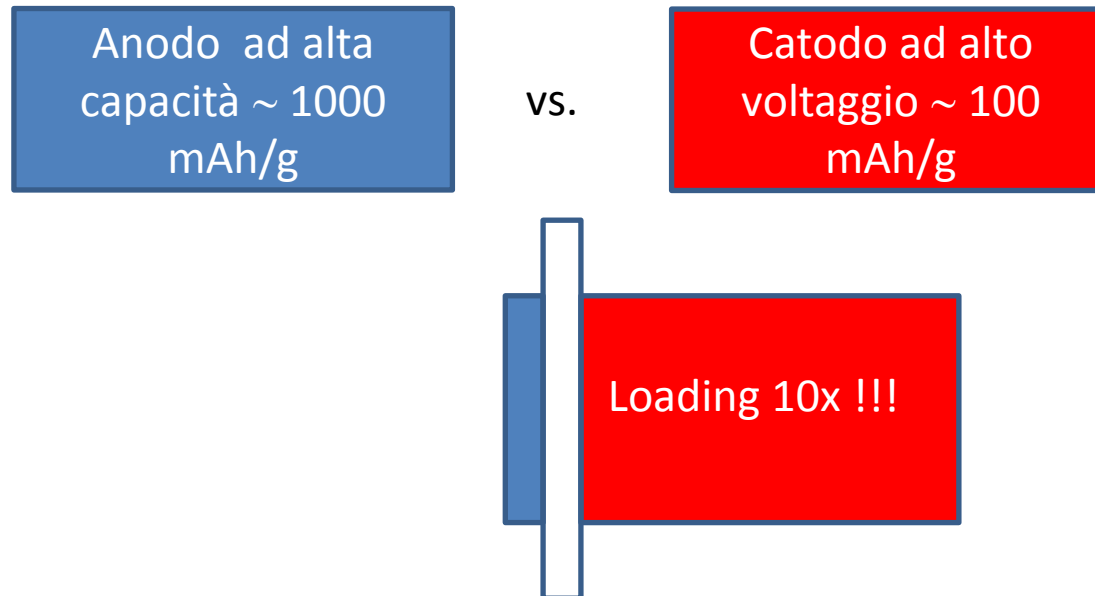


A. Birrozzi, F. Maroni, R. Raccichini, R. Tossici, R. Marassi, F. Nobili, Enhanced stability of SnSb/graphene anode through alternative binder and electrolyte additive for lithium ion batteries application, *Journal of Power Sources* 294 (2015) 248

- Sono stati preparati **materiali anodici sia per applicazioni high-power (TiO_2) che per applicazioni high-energy (Si/RGO, SnO_2 /RGO, SnSb/RGO)**
- Tutti i materiali mostrano stabilità → **ELEVATA VITA CICLICA**
- Tutti i materiali mostrano capacità in linea con i valori teorici → **completo utilizzo del materiale attivo**
- I processi di produzione degli elettrodi hanno elementi di **economicità**
- **Nanotubi di TiO_2** in grado di sostenere rate $> 1\text{C}$ → **applicazioni ad elevata potenza**
- **Nanocompositi Si/RGO**: prestazioni ottimali con (a) **matrice di RGO e contenuto di Si $\sim 30\%$** ; (b) **binder ecosostenibile (PAA) con formulazione cost-effective**; (c) **additivo stabilizzante all'elettrolita (VC)** → capacità stabili dell'ordine di 1Ah/g → **applicazioni ad elevata energia**

*Problemi da superare per Si/RGO: (i) capacità irreversibile al 1° ciclo
(ii) bilanciamento catodo*

Il problema del bilanciamento nelle celle con anodi ad alta capacità



Possibili soluzioni:

- Sfruttare solo parzialmente l'anodo → aumento di sicurezza e stabilità
- Migliorare i processi di manifattura per catodi ad alto loading

Bilanciamento della **capacità irreversibile anodica al primo ciclo** che consuma Li dal catodo

- pre-litiazione chimica (contatto con polvere o layer di Li metallico)
- uso di elettrodo di Li 'sacrificale'