

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

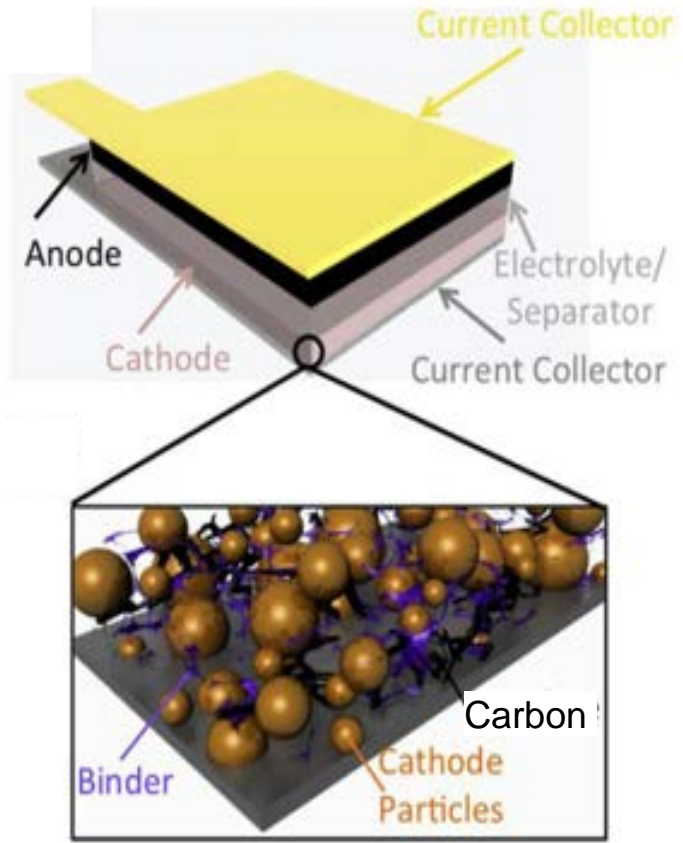
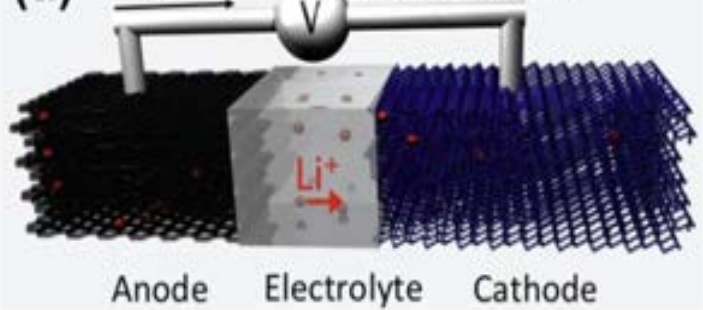
Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

Mauro Pasquali

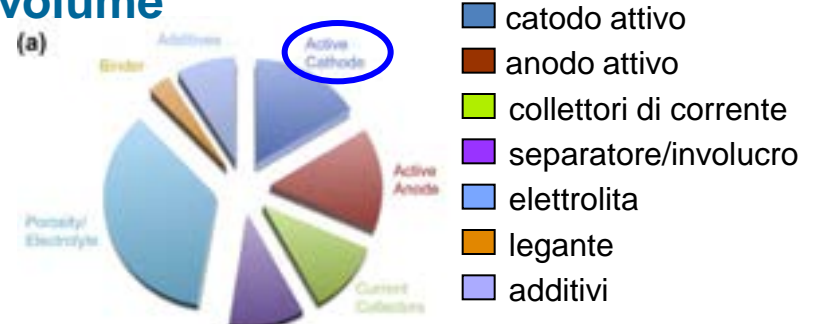
Università “La Sapienza” di Roma

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





volume



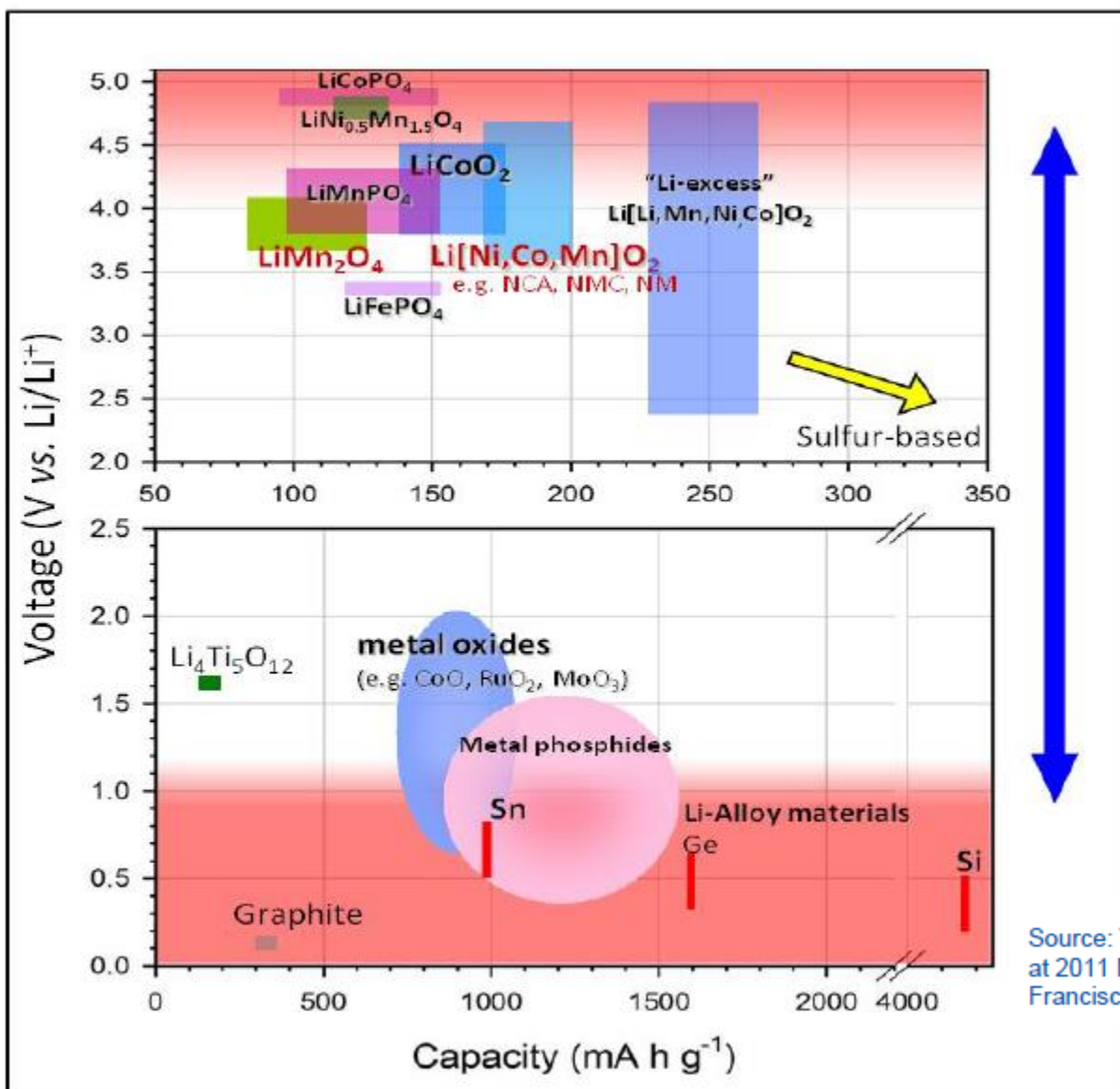
massa



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 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 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

LiMnPO₄: diversi tipi di sintesi (sol-gel e a stato solido) partendo da diversi precursori

LiMnPO₄ (sol-gel): 100 mAh g⁻¹ a 50°C, scarsa stabilità

LiMnPO₄ (**stato solido**): 100 mAh g⁻¹ a 50°C, **buona stabilità**

LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ (sol-gel): **125 mAh g⁻¹** a 50°C, **buona stabilità**,
basse prestazioni a 30°C

0.9 LiMnPO₄ 0.1 Li₃V₂(PO₄)₃ (stato solido): 100 mAh g⁻¹ a 50°C, **ottima stabilità**

LMP: 170 mAh/g and 4.1 V vs. Li⁺/Li

80 mAh g⁻¹ a 30°C, ottima stabilità

LVP: 197 mAh/g and 4.8 V vs. Li⁺/Li

Sintetizzati 10 g di materiale

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ + pRGO (pRGO da GO trattato a microonde, mescolamento in EtOH)

147 mAh/g e 4.7-4.8 V vs. Li⁺/Li

120 mAh g⁻¹ a 30°C, **ottima stabilità**, procedura laboriosa

Attività programmata per il 3° anno

Ottimizzare sintesi a stato solido e composizione x LiMnPO₄ y Li₃V₂(PO₄)₃

Ottimizzazione mescolamento LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ + RGO

Sintesi LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄

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

LMVP: 150 mAh/g and 3.6-4.5 V vs. Li^+/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)

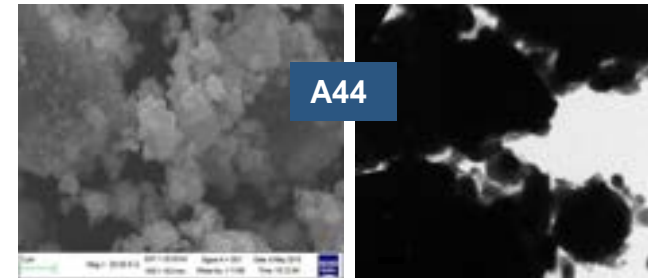
LMVP: sintesi e caratterizzazione

Sintesi a stato solido da precursori compatibili e a basso costo

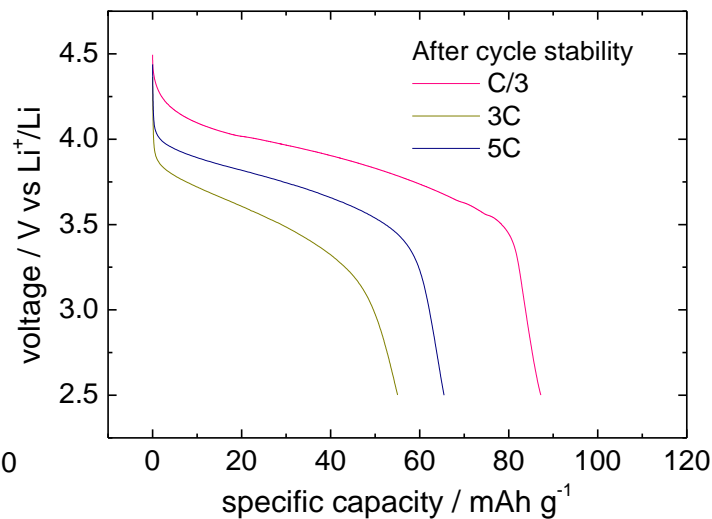
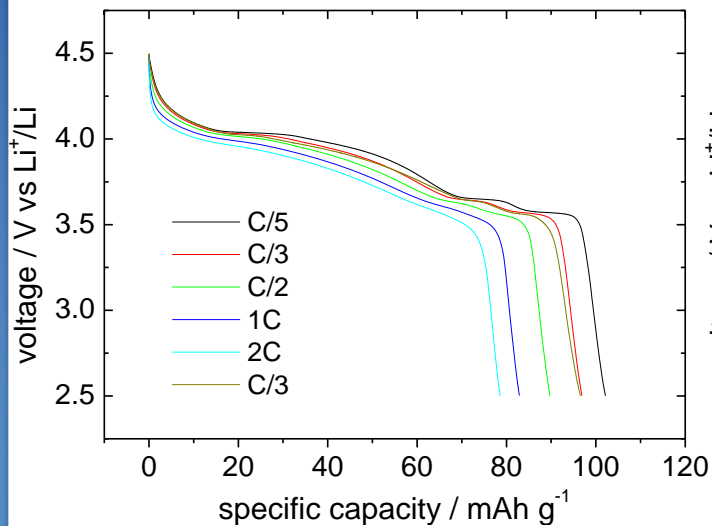
**Processo a basso costo: macinazione a umido dei precursori (6 ore),
trattamenti termici brevi a temperature relativamente basse**

(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⁻²
Cariche a C/3 tra 3.5 e 4.5 V in EC-DMC-1M LiPF₆, T=30°C



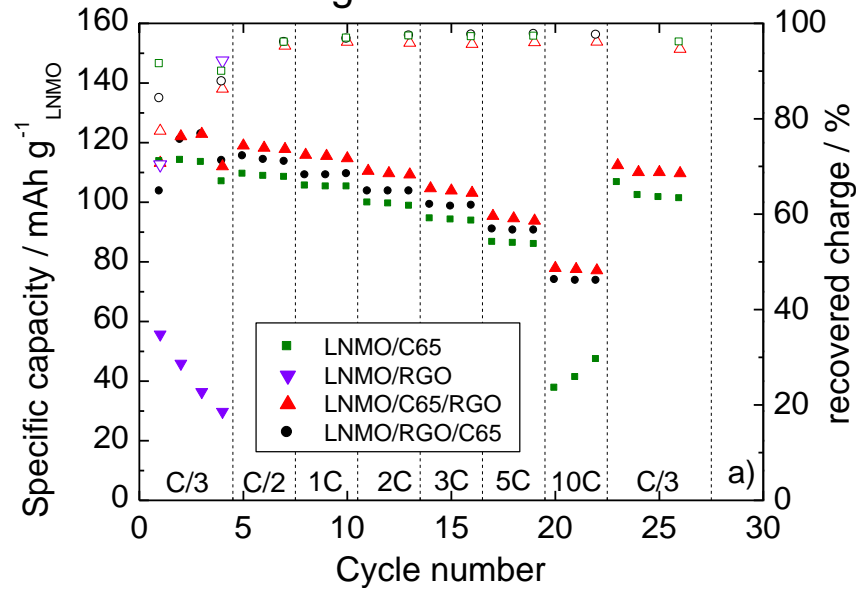
- **> 100 mAh g⁻¹**
- **30°C**
- **Ottima stabilità**
- **Preparati 10 g**

Elettrodi a base di LNMO e RGO commerciali

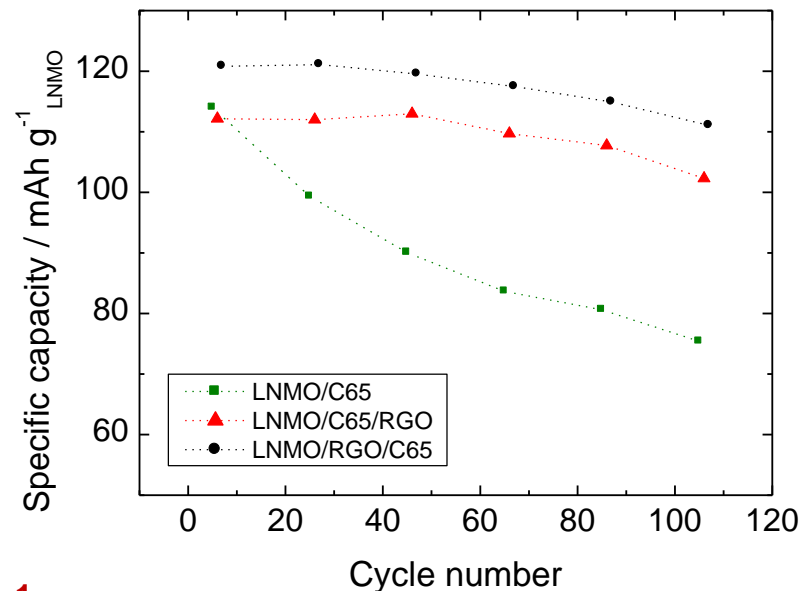
Elettrodo: 85% LNMO, 5% PVdF, 10% carbone totale; LNMO= 5-10 mg cm⁻²
Test elettrochimici tra 3.5 e 4.8 V in EC-DMC-1M LiPF₆, T=30°C

Scariche galvanostatiche a diverse correnti (C-rate)

Carica galvanostatica a C/3



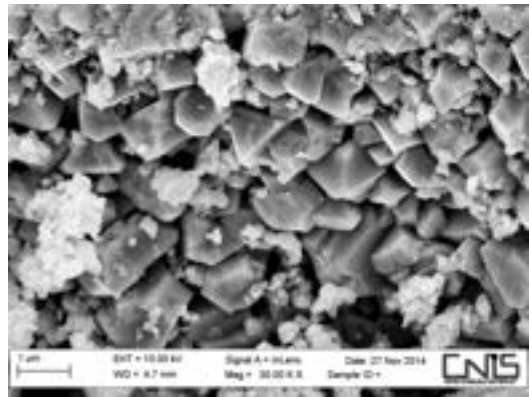
Stabilità a ripetuti cicli galvanostatici di carica/scarica a 1C



- **120 mAh g⁻¹**
- **30°C**
- **Ottima stabilità**
- **Procedimento semplificato**

LNMO: sintesi e caratterizzazione

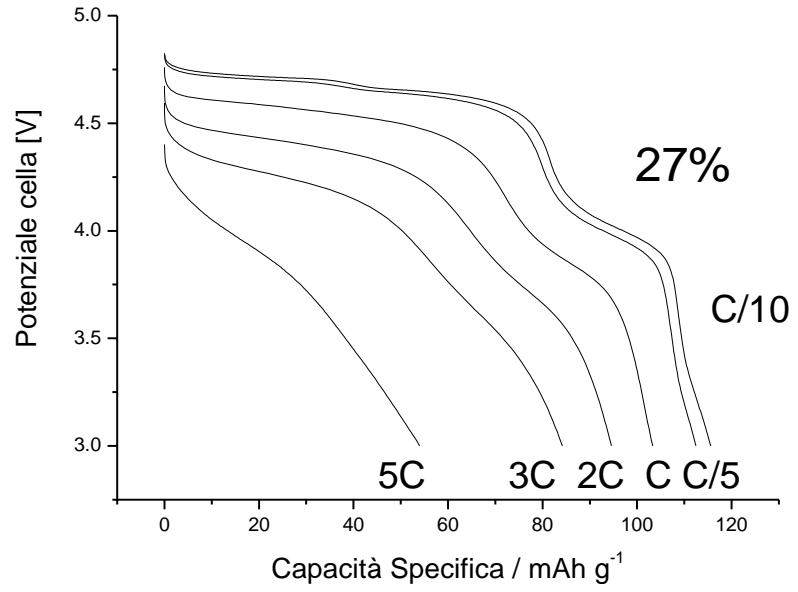
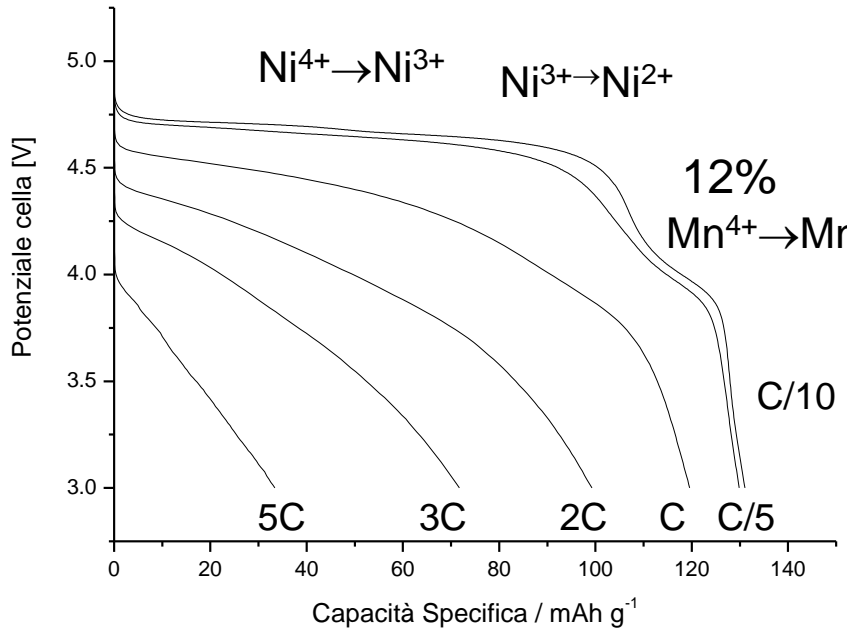
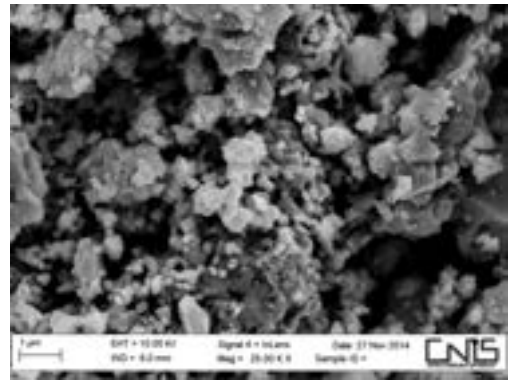
800°C per 5 ore



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 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°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 mAh g^{-1}) a 30°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.