



MATERIALI PER BATTERIE OLTRE LE LI-IONE

Il lavoro svolto durante questo dottorato di ricerca ha portato allo sviluppo e allo studio di materiali avanzati per applicazioni in batterie secondarie (ricaricabili) al litio e al magnesio. Gli obiettivi perseguiti in questo progetto sono stati: (i) la massimizzazione delle prestazioni e l'aumento della sicurezza dei dispositivi e (ii) l'implementazione di chimiche nuove ed efficienti.

In questi ultimi anni il sistema energetico mondiale sta andando incontro ad una radicale trasformazione che prevede l'abbandono dell'utilizzo di combustibili fossili per ottenere energia e l'impiego di metodi più sostenibili ed a minor impatto ambientale [1, 2]. Tra questi, le fonti di energia rinnovabile (ad esempio solare, eolica etc.) sono le più promettenti, nonostante soffrano di importanti svantaggi, tra cui l'intermittenza ed il tipico disallineamento tra disponibilità e richiesta, che deve essere affrontato con opportuni sistemi di accumulo e rilascio di energia. Questi ultimi sono, inoltre, sempre più richiesti anche per sostenere il crescente mercato dei veicoli elettrici. Le batterie

a ioni litio (LIB) sono tra i sistemi più efficienti e compatti per ambo le applicazioni. Nonostante le elevate prestazioni, le LIB non raggiungono ancora i livelli richiesti, sia in termini di costi che di sicurezza. Per poter rispondere a questa richiesta, le strategie più promettenti sembrano essere: (i) la massimizzazione della densità di energia delle batterie al litio; oppure (ii) l'implementazione di nuove chimiche, che sostituiscano il litio con altri metalli poco costosi e ben distribuiti nella crosta terrestre. In questo lavoro di dottorato si è cercato di dare delle direzioni sulla ricerca che viene svolta in entrambi i campi, andando a sviluppare sia dei materiali per applicazioni in batterie avanzate al litio,

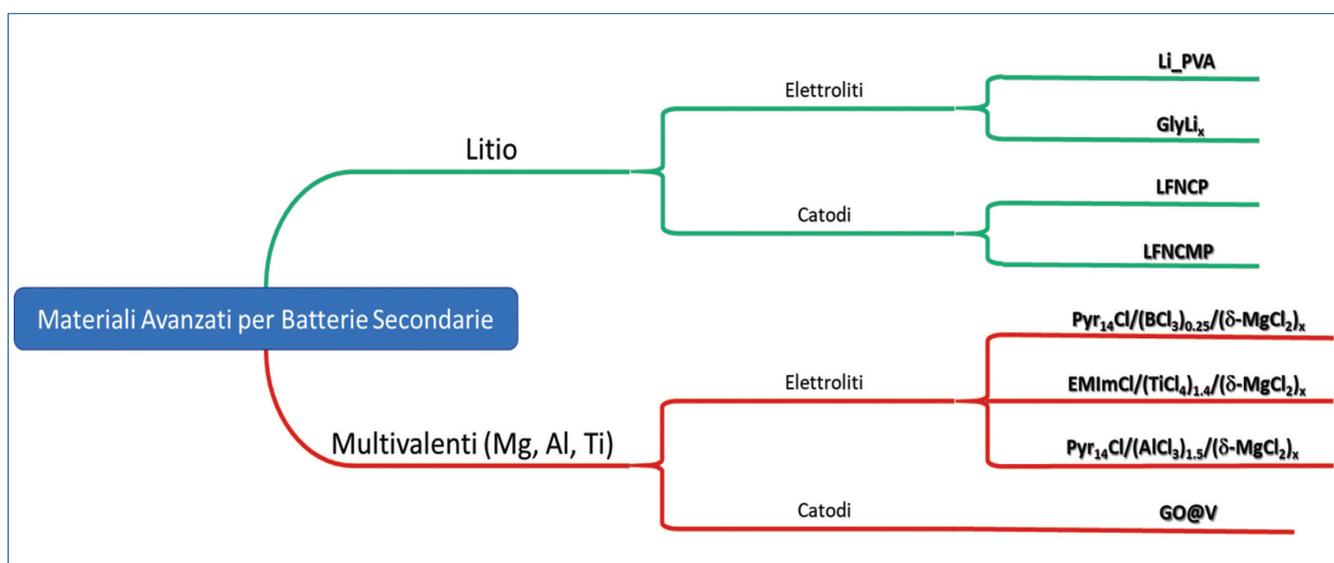


Fig. 1 - Materiali sviluppati in questo lavoro di dottorato di ricerca

Gioele Pagot è risultato vincitore del Premio di Dottorato "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora" 2020 della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana

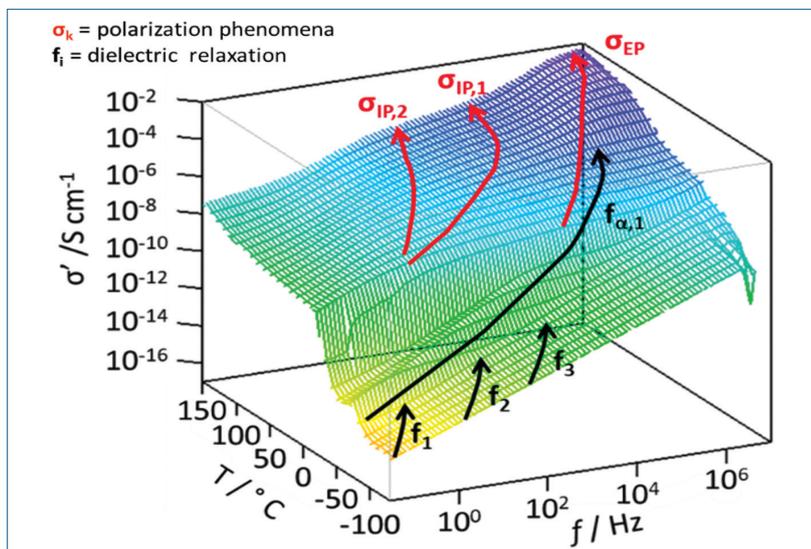
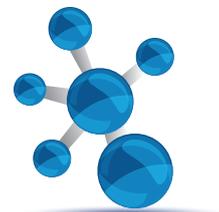


Fig. 2 - Risultati degli studi di spettroscopia elettrica a banda larga sul campione ottenuto per litiazione del polivinil alcool-co-vinil acetato, in termini di conducibilità reale in funzione della frequenza e della temperatura [7]

sia elettroliti ed elettrodi per batterie basate su metalli multivalenti (ad esempio magnesio, alluminio e titanio, si veda la Fig. 1). Sono stati studiati due diversi sistemi elettrolitici per la conduzione di ioni litio: (i) un elettrolita polimerico di stato solido [3] e (ii) un elettrolita *glass-forming* [4]. In ambo i casi ci si proponeva di produrre un sistema dotato di una buona conducibilità ionica a singolo ione (il flusso di corrente ionica è dovuto principalmente alla migrazione di ioni litio). A tale scopo i precursori dei materiali sono andati incontro ad un processo di litiazione, che, nel primo caso, ha coinvolto la matrice polimerica (costituita da polivinil alcool-co-vinil acetato), mentre, nel secondo caso, ha interessato la matrice organica (costituita da glicero). Sono stati condotti approfonditi studi di correlazione tra composizione, struttura, proprietà termiche ed elettrochimiche attraverso tecniche avanzate di caratterizzazione, tra cui: (i) MDSC per studiare le proprietà termiche dei materiali, e, in particolare, le transizioni strutturali e di fase; (ii) spettroscopie vibrazionali (FT-MIR, FT-FIR e micro-Raman) per chiarire struttura, geometria e coordinazione delle molecole all'interno di questi elettroliti; (iii) spettroscopia

elettrica a banda larga, BES, per studiare nel dettaglio la risposta elettrica dei materiali (Fig. 2). In particolare, grazie alla combinazione di tutte queste tecniche è stato possibile andare a determinare quale fosse il meccanismo di conduzione a singolo ione (litio) in ciascun materiale e come questo venisse modulato dalla composizione/struttura dell'elettrolita e dalla temperatura. Al fine di alzare la densità di energia immagazzinata in una batteria al litio sono state sviluppate due famiglie di catodi ad alto potenziale. Le prestazioni migliori sono state ottenute andando a drogare la struttura olivina (Fig. 3) di un catodo precedentemente sviluppato nel nostro laboratorio [5], con discrete quantità di metalli di transizione

ad alto numero di ossidazione [6, 7]. Nel dettaglio, la formula di questi nuovi materiali elettrodici è: $\text{LiFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/15}\text{Co}_{3/5-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, con $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ e $x = 0,04$. La presenza nella struttura di V, Nb e Ta, che possiedono uno stato di ossidazione più elevato rispetto a Fe, Ni e Co (IV o V vs. II), induce un effetto di compensazione di carica che aumenta la conducibilità elettrica del materiale e ne migliora la "rate capability", ovvero la possibilità di scaricare la batteria ad elevate correnti (sviluppando un'alta potenza) senza compromettere la capacità del materiale. Le più alte prestazioni in cella sono state

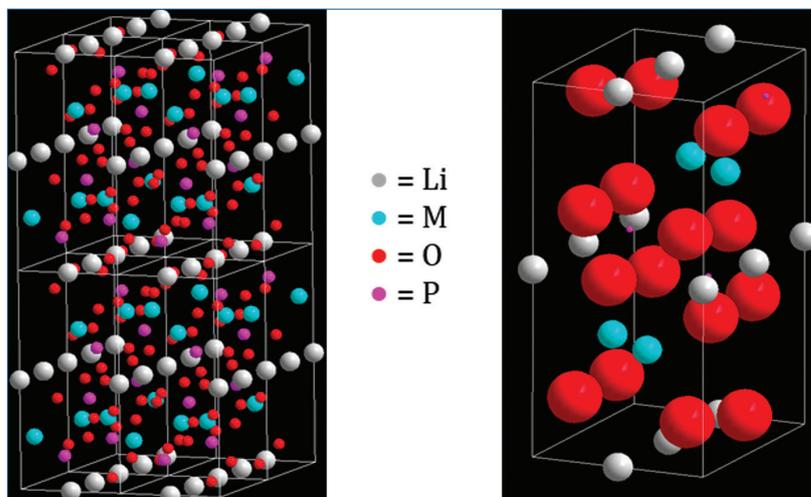


Fig. 3 - Struttura cristallina dei catodi olivini ad alto potenziale [11]

ottenute con il catodo drogato con Nb, che ha raggiunto una capacità specifica di $149 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ che, grazie all'alto voltaggio (ca. 4,5 V), corrisponde ad un'energia specifica di $656 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$.

Nella seconda parte di questo progetto l'attenzione è stata posta sul magnesio, metallo alcalino-terroso che ormai da più di vent'anni è stato identificato come possibile alternativa al litio, sia in termini di prestazioni che di abbondanza sulla crosta terrestre [8-11]. Sono state sviluppate tre famiglie di elettroliti a base di liquidi ionici del tipo $\text{ACl}/(\text{MCl}_n)_y/(\delta\text{-MgCl}_2)_x$, dove A è un catione organico (1-etil-3-metilimidazolio o 1-metil-1-butilpirrolidinio), M è un metallo/semimetallo (B, Al o Ti), $n = 3, 4, 0,25 \leq y \leq 1,5$ e $0 \leq x \leq 0,23$ [12, 13]. Strutture, coordinazioni e meccanismo di conduzione sono state determinate in funzione della composizione e della temperatura mediante l'utilizzo di tecniche di caratterizzazione avanzata. In particolare, è stato dimostrato come le specie attive $\text{MCl}_n/\text{MgCl}_2$ (e cioè, complessi clorometallati in cui le unità di magnesio sono coordinate tramite legami covalenti di cloruri a ponte) vengono scambiate tra diversi aggregati ionici e come le dinamiche molecolari di questi aggregati possono promuovere il meccanismo di conduzione. Questi elettroliti dimostrano una conducibilità ionica superiore a $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ @ RT e permettono la deposizione e la dissoluzione di una lega M-Mg con efficienze coulombiche superiori al 98%, sovrapotenziali inferiori a 50 mV vs. Mg ed elevate densità di corrente ($>10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Infine, è stato sviluppato un catodo ad alta potenza per batterie secondarie al Mg caratterizzato da un'architettura che permette di aumentare la *rate capability*, in modo tale da sostenere elevate richieste di corrente (fino a $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) mantenendo elevati valori di capacità specifica ($92 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) [14]. In particolare, questo materiale è stato ottenuto decorando la superficie di particelle a base di vanadio con delle nanoscaglie di grafene ossido. In conclusione, lo sviluppo di tutti i materiali trattati durante questo dottorato non si è fermato alla mera sintesi e applicazione in dispositivo; si è cercato, invece, di studiare in maniera approfondita i meccanismi che stanno alla base del funzionamento di ognuno di essi correlando composizione, struttura, proprietà elettrochimiche e prestazioni in

cella, dando quindi degli strumenti per direzionare la futura ricerca in questo campo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Di Noto, S. Lavina *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2011, **57**, 4.
- [2] EMIRI Technology Roadmap - Where advanced materials can make the difference to achieve clean and sustainable Energy and Mobility, <https://emiri.eu/>.
- [3] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Solid State Ionics*, 2018, **320**, 177.
- [4] G. Pagot, S. Tonello *et al.*, *Batteries*, 2018, **4**, 41.
- [5] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 4032.
- [6] G. Pagot, M. Bandiera *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**, 25727.
- [7] G. Pagot, M. Bandiera *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**, 26175.
- [8] V. Di Noto, S. Lavina *et al.*, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 1225.
- [9] V. Di Noto, M. Fauri, Magnesium-based primary (non-rechargeable) and secondary (rechargeable) batteries, PCT/EP00/07221, 2000.
- [10] F. Bertasi, C. Hettige *et al.*, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3069.
- [11] R. Dominko, J. Bitenc *et al.*, *J. Power Sources*, 2020, **478**, 229027.
- [12] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2017, **246**, 914.
- [13] G. Pagot, K. Vezzù, S. Greenbaum, V. Di Noto, under review in *Journal of Power Sources*, 2021.
- [14] G. Pagot, K. Vezzù *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 070547.

Materials for Beyond Li-ion Batteries

The work carried out during this PhD led to the development and the study of advanced materials for application in secondary (rechargeable) lithium and magnesium batteries. The objectives pursued during this project were: (i) the maximization of device performance and safety and (ii) the exploitation of new and efficient chemistries.