



MATERIALI SOSTENIBILI PER BATTERIE DI NUOVA GENERAZIONE

Il progetto di ricerca relativo al Premio di Dottorato 'In memoria del Prof. Claudio Maria Mari' della Divisione di Elettrochimica della SCI ha riguardato lo studio di alcuni materiali in grado di incrementare la densità energetica delle attuali batterie a base litio. I materiali sviluppati hanno mostrato ottime proprietà elettrochimiche, garantendo al contempo un basso impatto economico e ambientale, e dimostrandosi di interesse per futuri scale-up.

Oggigiorno le batterie a ioni di litio (LIB) sono classificate tra i dispositivi di accumulo di energia maggiormente consolidati e diffusi a livello globale. Infatti, a partire dalla loro commercializzazione, nei primi anni Novanta, le LIB hanno trovato applicazioni via via maggiori, nell'ambito elettronico e, specialmente, nei dispositivi elettronici di utilizzo quotidiano (smartphone, tablet, laptop ecc.).

Negli ultimi anni, questo particolare tipo di batteria è divenuta la tecnologia di riferimento per altri tipi di applicazione, come ad esempio quello della trazione elettrica, soprattutto per auto ibride (HEV) o completamente elettriche (EV). Al contempo, particolare attenzione è stata rivolta all'impiego delle LIB come sistema di accumulo di energia da fonti rinnovabili, ma intermittenti, come energia solare, eolica ecc.

Importanti sforzi e nuove conoscenze hanno portato allo sviluppo di batterie litio-ione sempre più versatili e performanti. Tuttavia, la costante richiesta di sistemi ad elevate prestazioni e la necessità di una transizione verso tecnologie più sostenibili e meno ecologicamente impattanti, rende necessari ulteriori sviluppi e progressi in questo ambito. Per tali ragioni, le batterie di futura generazione dovranno poter garantire una maggiore densità energetica e, allo stesso tempo, rientrare nella logica di un'economia circolare sostenibile e a basso costo [1].

Lo sviluppo di nuove batterie, maggiormente performanti e sostenibili, passa inevitabilmente attraverso lo studio e l'applicazione di nuovi materiali. Partendo da queste considerazioni, nel mio progetto di dottorato mi sono occupato dello studio e dell'ottimizzazione di alcuni materiali potenzialmente in grado di incrementare la densità energetica delle attuali batterie a ioni di litio e di aumentare la stabilità di sistemi cosiddetti post-litio ione. Al contempo, la scelta dei materiali, il loro processo di produzione e la loro implementazione sono stati fatti tenendo conto del loro costo e del loro potenziale impatto ambientale.

L'incremento dell'energia specifica di una cella litio-ione è attuabile attraverso due possibili operazioni. La prima riguarda l'aumento della tensione operativa della cella, sviluppando e impiegando materiali in grado di espletare la loro funzione a po-

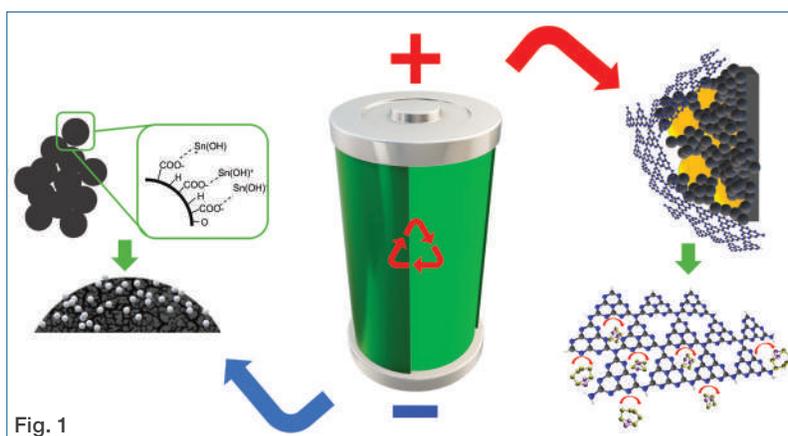


Fig. 1

A Daniele Versaci è stato assegnato il Premio di Dottorato 'In Memoria del Prof. Claudio Maria Mari' 2022 dalla Divisione di Elettrochimica della SCI.



tenziali elevati. Tuttavia, potenziali molto alti di cella comportano generalmente maggiore instabilità e, di conseguenza, un'importante riduzione della sicurezza del sistema. La seconda possibilità, indagata nel mio lavoro di dottorato, è l'uso di materiali elettrodi con una capacità specifica più elevata (Fig. 1).

In questa ottica, come primo sistema ad alta capacità, è stata selezionata la tecnologia litio-zolfo (Li-S), essendo questa una tra le più promettenti batterie post-litio ione. Questo tipo di batteria rientra tra i sistemi definiti post litio-ione, in quanto non si basa sulla tradizionale reazione di intercalazione degli ioni di litio, ma sfrutta una reazione reversibile di conversione tra lo zolfo e il litio. Grazie alla combinazione dello zolfo come materiale catodico e del litio come materiale anodico, questa tecnologia presenta un'elevata densità energetica teorica (circa 2600 Wh kg^{-1}) e un basso costo (poiché lo zolfo è altamente disponibile e non tossico). Sfortunatamente, a scapito di questi vantaggi, le batterie Li-S soffrono di alcuni problemi, principalmente legati al loro complesso processo di reazione. Infatti, oltre alla bassa conducibilità elettronica dello zolfo e all'espansione volumica dovuta alla transizione solido-liquido durante la reazione elettrochimica con il litio, questo sistema è profondamente influenzato dal fenomeno denominato "shuttle". Tale fenomeno è dovuto alla migrazione dei prodotti della reazione, i polisolfuri a catena lunga, che si formano durante la prima parte del processo di reazione e possono migrare dal catodo verso anodo, dove interagiscono direttamente con

il litio metallico, originando un rapido decadimento della capacità della cella.

Per limitare questo fenomeno di migrazione dei polisolfuri, nel progetto di dottorato, è stato investigato l'utilizzo di un *interlayer* a base di nitruro di carbonio (C_3N_4), depositato direttamente sulla superficie del catodo di zolfo. Il nitruro di carbonio è stato scelto perché è un materiale atossico, economico e stabile, ma in particolare perché, secondo calcoli teorici (di *Density Functional Theory, DFT*), può interagire direttamente con i polisolfuri a catena lunga attraverso un'interazione di tipo elettrostatico. L'utilizzo di un *interlayer* è stato scelto per evitare la miscelazione diretta del nitruro di carbonio con lo zolfo, garantendo così una buona dispersione e interazione dello zolfo con l'additivo carbonioso, all'interno dell'elettrodo.

Per meglio elucidare il ruolo del nitruro di carbonio questo è stato sintetizzato inizialmente a partire da diversi precursori (urea, diciandiamide, melamina), e successivamente a tre differenti temperature ($450, 550, 650 \text{ }^\circ\text{C}$), mediante un semplice processo di condensazione termica. Tutti gli elettrodi contenenti l'*interlayer* a base di nitruro di carbonio hanno mostrato performance elettrochimiche migliori rispetto all'elettrodo standard, cioè privo di *interlayer*. Inoltre, ulteriori analisi elettrochimiche, correlate alle analisi chimico-fisiche e morfologiche dei materiali investigati, hanno mostrato come il nitruro di carbonio sintetizzato a partire dall'urea presenti proprietà e prestazioni migliori rispetto ai materiali sintetizzati

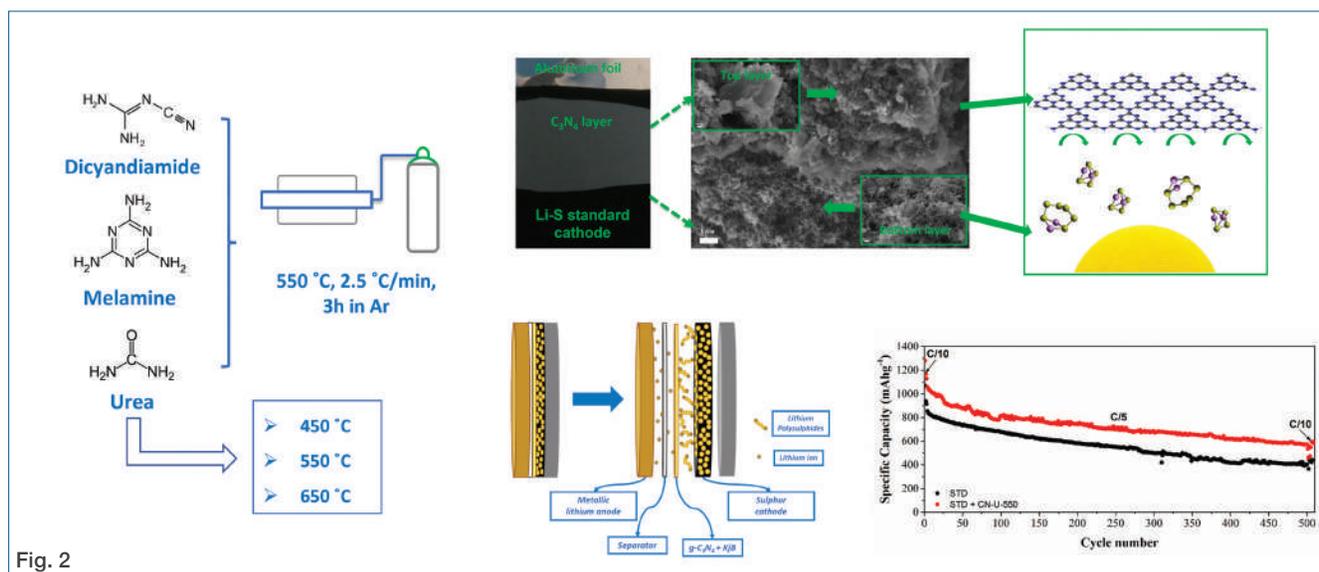
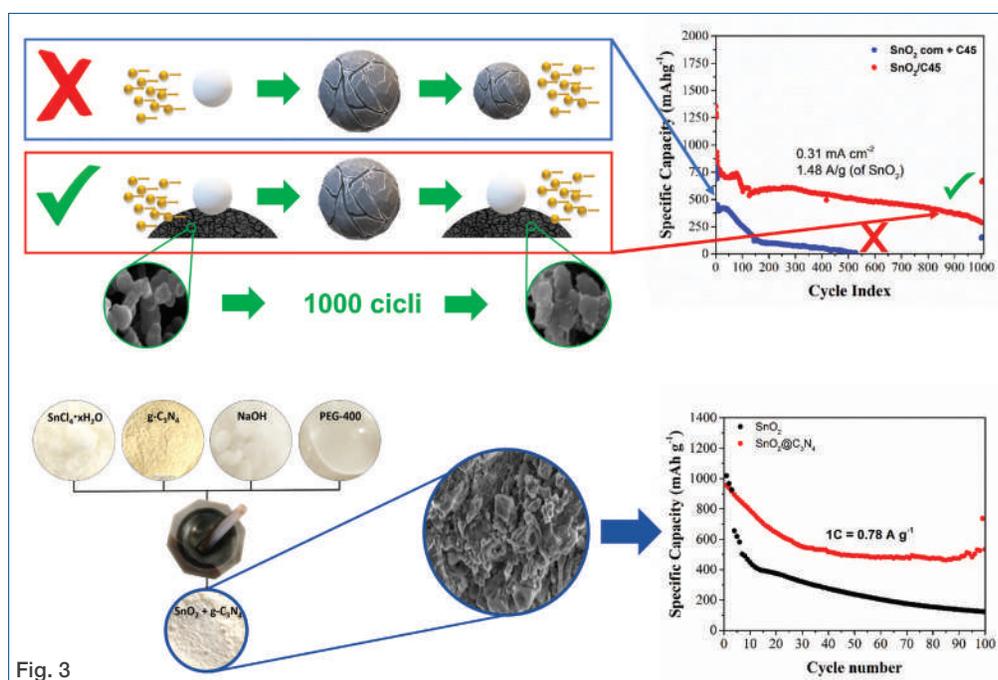


Fig. 2



utilizzando gli altri due precursori (diciandiammide e melammina).

Partendo da queste prime conclusioni, successivamente è stato eseguito uno studio sistematico sul nitrato di carbonio, sintetizzato a partire da urea ma a tre diverse temperature: 450-550-650 °C. I tre campioni ottenuti hanno mostrato differente area e chimica superficiale. In particolare, il nitrato di carbonio ottenuto a 550 °C è risultato il miglior candidato come agente di intrappolamento dei polisolfuri di litio, grazie all'elevata quantità di azoto piridinico e ad un'elevata area superficiale.

Attraverso l'ottimizzazione dell'*interlayer*, in termini di rapporto zolfo/nitrato di carbonio, la cella litio-zolfo sviluppata è stata in grado di erogare un'elevata capacità specifica, superiore a 550 mAh g⁻¹ per più di 500 cicli, e promettenti prestazioni anche a maggiori velocità di carica e scarica [2] (Fig. 2).

Spostando l'attenzione sui materiali anodici, ovvero operanti a bassi potenziali, l'attenzione è stata rivolta verso composti a base di stagno, in particolare l'ossido di stagno (SnO₂). Infatti, i materiali a base di stagno sono stati tra i più studiati come potenziale alternativa ai tradizionali materiali anodici, impiegati nelle batterie a ioni di litio. Ad esempio, rispetto alla grafite (il materiale anodico attualmente maggiormente impiegato nelle LIB), l'ossido di stagno mostra una capacità teorica tre volte maggiore (1494 mAh g⁻¹). Al contempo, l'ossido di stagno presenta

altri sostanziali vantaggi come: consolidati processi di produzione, ecocompatibilità del materiale e basso costo. Sfortunatamente, quando applicato come materiale anodico, l'ossido di stagno soffre di alcuni limiti come, ad esempio, l'elevata espansione volumetrica durante il processo di litiazione, che comporta fratture all'interno dell'elettrodo e la perdita di contatto elettrico con il collettore di corrente, con un conseguente calo di capacità e ciclabilità della cella.

Per limitare le problematiche legate all'espansione volumica e alla limitata reversibilità del processo elettrochimico, nel mio progetto di dottorato sono state presentate due diverse possibilità, ovvero due differenti materiali.

Il primo approccio ha riguardato la sintesi dell'ossido di stagno direttamente sulla superficie di un materiale carbonioso conduttivo (*carbon black*) commerciale, attraverso un semplice processo di impregnazione *one-step* dei precursori dell'ossido di stagno, direttamente nella matrice carboniosa, senza l'aggiunta di additivi. In tal modo è stato ottenuto un composto ibrido contenente una quantità particolarmente elevata di materiale attivo (30% in peso di SnO₂). Tale composto ha mostrato una capacità specifica superiore a 600 mAh g⁻¹ nei primi 100 cicli e una capacità intorno ai 500 mAh g⁻¹ per più di 500 cicli, con un'efficienza coulombica prossima al 99,9%. Questi significativi risultati elettrochimici sono stati attribuiti alla distribuzione ottimale delle nanoparticelle di ossido di stagno e alla loro interazione chimica con il materiale carbonioso [3].

Nel secondo materiale sviluppato nel progetto di dottorato è stato impiegato il nitrato di carbonio (già investigato in precedenza per il catodo a base di zolfo), come matrice di supporto ad alta area superficiale per la crescita diretta di particelle di ossido di stagno. In questo caso è stata adottata una sintesi allo stato solido in cui i precursori dell'ossido di sta-

gno sono stati miscelati direttamente con un nitrato di stagno già formato. Il composto finale ha mostrato una quantità di SnO₂ prossima al 90% in peso e un'area superficiale specifica elevata, in grado di contenere l'espansione volumetrica delle particelle di ossido di stagno durante il processo di litiazione. In termini di performance elettrochimiche, il composto SnO₂@C₃N₄ ha mostrato una capacità specifica di 500 mAh g⁻¹ per 100 cicli, e incoraggianti risultati a regimi di corrente più elevati [4] (Fig. 3).

In conclusione, la strategia di sintesi e di ottimizzazione adottate si sono dimostrate interessanti per limitare alcuni dei problemi che ancora interessano elettrodi a base di zolfo e a base di ossido di stagno. Attraverso l'ottimizzazione di alcuni processi è stato possibile incrementare le prestazioni elettrochimiche del sistema, soprattutto in termini di stabilità e reversibilità. Infine, particolare attenzione è stata rivolta alla sostenibilità dei processi di sintesi adottati, all'impiego di precursori e materiali a basso impatto ambientale e a costo ridotto, con l'intento di combinare questi aspetti non solo con migliori performance elettrochimiche, ma anche con altri aspetti come una maggiore versatilità per futuri *scale-up*.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Dühnen *et al.*, *Small Methods*, 2020, **4**, 2000039.
- [2] D. Versaci *et al.*, *Applied Materials Today*, 2021, **25**, 101169.
- [3] D. Versaci *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2021, **367**, 137489.
- [4] D. Versaci *et al.*, *Solid State Ionics*, 2020, **346**, 115210.

Sustainable Materials for New Generation Batteries

The research project related to the Doctoral Award 'In memory of Prof. Claudio Maria Mari' of the Divisione di Elettrochimica of Società Chimica Italiana concerned the study of some materials capable of increasing the energy density of current lithium-based batteries. The developed materials have shown excellent electrochemical properties, while ensuring a low economic and environmental impact, and proving to be of interest for future scale-ups.

11th European Metallurgical Conference

European Metallurgical Conference
Emc2023

11. - 14. Juni 2023, Duesseldorf
Germany

The EMC is the most important scientific-technological conference for non-ferrous metallurgists in Europe. It's a popular venue for experts from science, industry and public officials, and platform for knowledge transfer between stakeholders of all kind. Be there when the international community of non-ferrous metallurgists comes together to discuss contemporary challenges and trends of your industry!

Key Notes

Miguel Palacios, EVP General Metallurgy, Atlantic Copper S.L.U., **Dr. Heiko Arnold**, COO Custom Smelting & Products, Aurubis AG, **Nils Voermann**, Global Managing Director, Technology, Hatch Ltd, **Prof. C. Hilgers**, THINKTANK Industrial Resources Strategies, KIT, **Sven Becker**, Regional Chair BDEW in NRW und CEO Trianel GmbH

Open for Registration!

Regular Fee	EUR 1.186,00
GDMB Members	EUR 948,80
Chairs / Authors	EUR 555,30



gdmb.de/emc

