



GIOELE PAGOT, KETI VEZZÙ, ANGELOCLAUDIO NALE,
ENRICO NEGRO, VITO DI NOTO
SEZIONE DI CHIMICA PER LA TECNOLOGIA (CHEMTECH),
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
E CENTRO STUDI DI ECONOMIA E TECNICA DELL'ENERGIA GIORGIO LEVI CASES, PADOVA
gioele.pagot@unipd.it

MATERIALI AVANZATI PER BATTERIE RICARICABILI

Questo lavoro si è focalizzato su sviluppo, studio e applicazione in dispositivo di materiali elettrolitici ed elettrodi innovativi per l'applicazione in batterie secondarie (ricaricabili) al litio e al magnesio. I materiali proposti appartengono alla classe di composti "beyond Li-ion", che comprendono sia sistemi che superano i valori di densità energetica delle classiche batterie a ioni litio, sia chimiche completamente innovative.

Il crescente inquinamento ambientale e il consumo di combustibili fossili stanno spingendo il passaggio da un'economia energetica basata sul carbonio a fonti di energia elettrica più sostenibili, rispettose dell'ambiente e rinnovabili [1-4]. L'interesse verso le tecnologie rinnovabili si riflette nella quantità di fondi che i governi, come in Europa e negli Stati Uniti [5], stanno investendo per la ricerca in questo campo. Tuttavia, l'intermittenza di queste fonti di energia e il profilo non costante durante le 24 ore, vincolano il loro abbinamento con sistemi di accumulo, regolazione della potenza e livellamento del carico [6-9]. In questo contesto, i sistemi di accumulo di energia elettrochimica, ed in particolare le batterie secondarie, svolgono un ruolo fondamentale per le applicazioni energetiche attuali e future [6]. Le batterie sono dispositivi elettrochimici in grado di convertire l'energia chimica in energia elettrica e viceversa. Una batteria è costituita da un elettrodo catodico e da uno anodico, che sono tipicamente isolati elettronicamente da un separatore e da un elettrolita. Quest'ultimo consente agli ioni di fluire da un elettrodo all'altro. Durante la scarica della batteria, si verificano reazioni di ossidazione all'anodo con la conseguente produzione di elettroni. Allo stesso tempo, al catodo, le specie elettroattive si riducono appena gli elettroni raggiungono la superficie dell'elettrodo. Il flusso di elettroni attraverso il circuito esterno provoca la produzione di energia. In aggiunta, se le reazioni sono reversibili, la batteria può essere

ricaricata applicando una tensione esterna attraverso gli elettrodi.

In questo progetto di dottorato l'attenzione è stata focalizzata sullo sviluppo di materiali per batterie ricaricabili al litio (Li) ed al magnesio (Mg). Nell'ambito degli elettroliti per batterie al litio, sono stati sviluppati due diversi sistemi conduttori di ioni Li⁺: un elettrolita polimerico di stato solido [10] e un elettrolita *glass forming* [11]. Il primo è stato ottenuto mediante litiazione diretta di poli(vinil alcol-co-vinil acetato), ottenendo così una conduttività a singolo ione. È stato poi determinato l'effetto del doping con un liquido ionico (IL) sulla struttura, l'aggregazione e il meccanismo di conduzione. In particolare, è stato evidenziato che la plastificazione e lo scambio cationico introdotti da IL hanno consentito un innalzamento della conducibilità ionica di 5 ordini di grandezza, raggiungendo un valore di $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente (RT). Il secondo, l'elettrolita *glass forming*, è costituito da una miscela di glicerolo e glicerolato di litio. Pertanto, grazie alla natura simile dei due composti, è stata ottenuta un'alta affinità tra il sale e il solvente. Le conformazioni assunte dalle molecole di glicerolo in funzione del contenuto di litio (Fig. 1) sono state determinate mediante spettroscopie vibrazionali e spettroscopia elettrica a banda larga. È stata evidenziata la correlazione tra conformazione preferenziale del glicerolo e meccanismo di conducibilità degli ioni Li. La conducibilità a RT è pari a $1,99 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La Divisione di Chimica Industriale ha assegnato a Gioele Pagot il premio "Miglior Tesi di Dottorato" 2019 per il manoscritto intitolato "Electrode and electrolyte materials for the development of high voltage lithium-ion batteries and secondary batteries based on alkali and alkaline-earth ions".

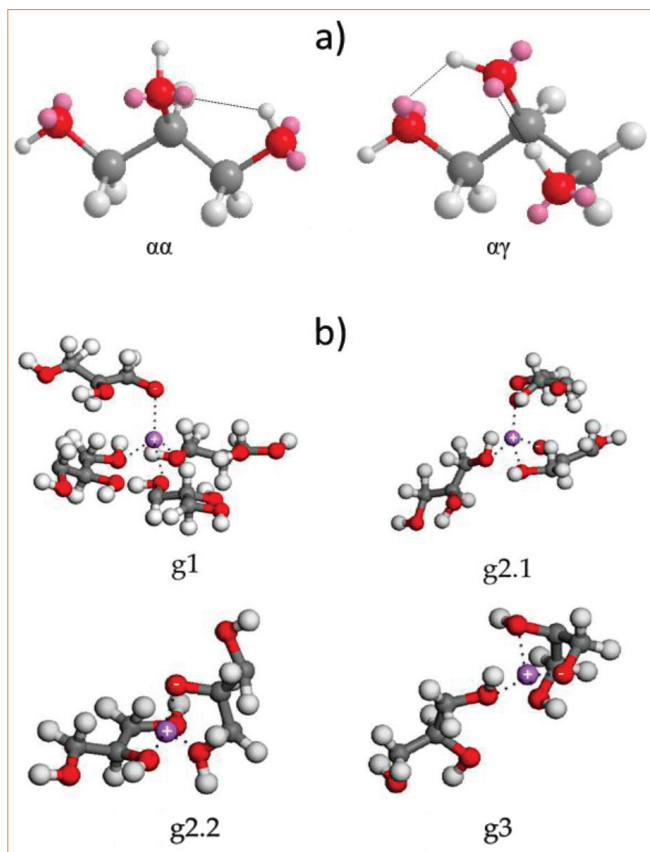
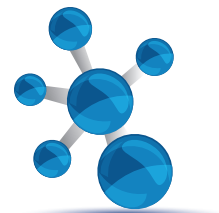


Fig. 1 - Le conformazioni più probabili assunte dalle molecole di glicerolo (a). Geometrie di coordinazione assunte dalle molecole di glicerolo nel coordinare gli ioni litio (b). Legenda dei colori: C (grigio), H (bianco), O (rosso), Li (viola), coppia elettronica dell'ossigeno (rosa) [11]

È stata poi sviluppata una famiglia di catodi di alto voltaggio a struttura olivina per batterie al Li ad elevata energia (Fig. 2). La peculiarità di questi catodi è la presenza in struttura di metalli di transizione ad alto numero di ossidazione (vanadio, niobio e tantalio) che, grazie all'effetto di compensazione di carica, migliorano la conducibilità elettrica del materiale. Una più alta conducibilità elettrica permette di caricare e scaricare il catodo con correnti elevate senza subire grandi perdite in capacità. Il miglior catodo sviluppato in questa tesi fornisce una capacità specifica di $149 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ che, grazie all'alto voltaggio a cui lavora, equivale ad un'energia specifica di $656 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$. Queste proprietà lo rendono uno dei materiali più interessanti nel panorama dei catodi per batterie Li (es. LiCoO_2 lavora a 4,1 V con una capacità specifica di circa $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

L'entrata nel mercato delle batterie al Mg trova il suo più grande ostacolo nella realizzazione di elettroliti capaci di depositare e ridisciogliere questo metallo in maniera efficiente [12-18]. Al momento gli unici elettroliti in grado di farlo sono basati su solventi eteri volatili ed altamente infiammabili, ponendo gravi problemi legati alla sicurezza dei dispositivi di stoccaggio di energia elettrica. Recentemente, i liquidi ionici hanno cominciato a destare attenzione nell'ambito delle batterie grazie alla loro elevata conducibilità ionica ed alta stabilità, sia termica che elettrochimica. In questo progetto si è dunque deciso di focalizzare l'attenzione sullo sviluppo di elettroliti a base di ILs in grado di condurre ioni Mg con alta efficienza. Sono stati dunque sintetizzati tre ILs del tipo $\text{ACl}/(\text{MCl}_n)_y/(\delta\text{-MgCl}_2)_x$, con A un catione organico del tipo 1-etil-3-metilimidazolio o 1-metil-1-butilpirrolidinio, M un metallo/semimetallo (B, Al o Ti), n vale 3 o 4 in base a M, $0,25 \leq y \leq 1,5$ e $0 \leq x \leq 0,23$ [19]. Tramite calcoli teorici, spettroscopie vibrazionali e analisi termiche è stato dimostrato che i cationi si organizzano in domini strutturati, con gli aggregati anionici che si posizionano all'interfaccia tra i vari domini cationici. Variando la temperatura i domini cambiano struttura, riorganizzandosi in aggregati sempre più disordinati [12, 14]. Studi di spettroscopia elettrica a banda larga [20, 21] (Fig. 3) han-

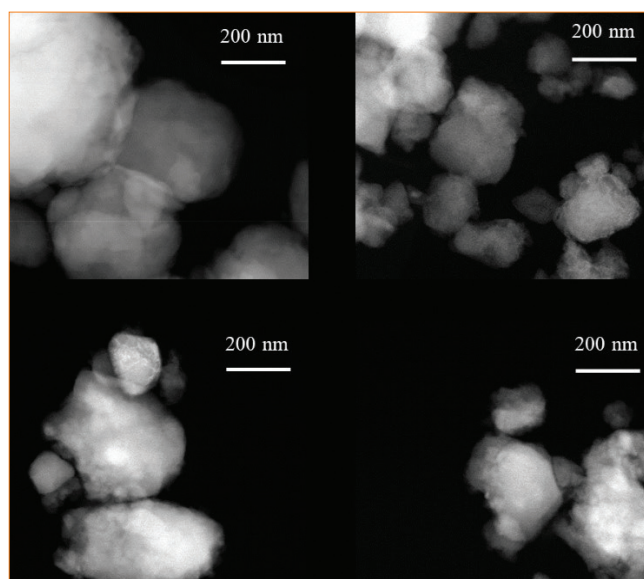


Fig. 2 - Immagini di microscopia elettronica a scansione in trasmissione dei catodi ad alto voltaggio

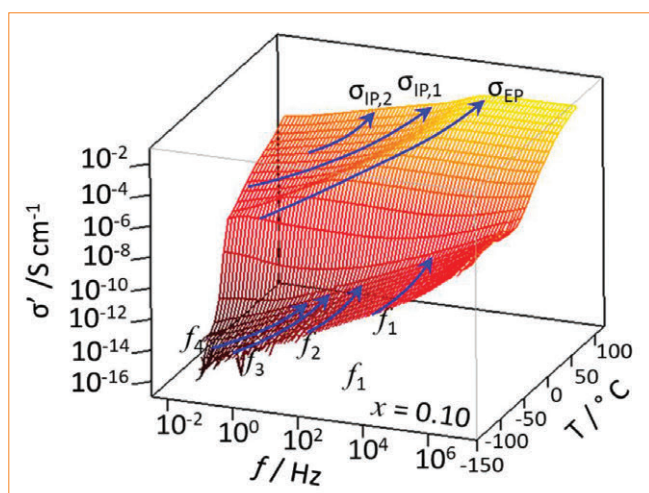


Fig. 3 - Risultati degli studi di spettroscopia elettrica a banda larga sul campione $[EMImCl/(TiCl_4)_1,1]/(6-MgCl_2)_{0,10}$, in termini di conducibilità reale in funzione della frequenza e della temperatura

no confermato la presenza di aggregati ionici che formano dei “corpi di delocalizzazione”. All’interno di questi corpi le specie attive $MCl_n/MgCl_2$ (complessi clorometallati a cui le unità di magnesio cloruro sono coordinate) possono essere considerate delocalizzate, in quanto le cinetiche di scambio sono elevate. Il processo di migrazione di carica a lungo raggio avviene per scambio di specie attive tra i diversi corpi di delocalizzazione. Questo meccanismo viene attivato e promosso dalle dinamiche molecolari degli aggregati cationici che, fluttuando, favoriscono il trasporto delle cariche. È stata determinata una conducibilità ionica superiore a $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ a temperatura ambiente. Dal punto di vista elettrochimico questi sistemi permettono deposizione e dissoluzione di una lega metallo-Mg (Ti-Mg o Al-Mg) con efficienze coulombiche superiori al 98%, sovrapotenziali di deposizione inferiori a 50 mV rispetto al magnesio ed elevate densità di corrente ($>10 mA \cdot cm^{-2}$). Si evidenzia, inoltre, che questi elettroliti sono stabili anche in contatto con il magnesio metallico. Quindi, al contrario di quanto avviene con il Li, si può utilizzare direttamente in batteria Mg come anodo, massimizzando l’energia specifica fornita dal dispositivo. Per dimostrare la possibilità di usare questi materiali in veri dispositivi, è stata assemblata e testata per oltre 100 cicli con discrete prestazioni una batteria avente un anodo di Mg e un catodo a base di ossido di vanadio (V_2O_5). Infine, è stato sintetizzato un cato-

do ad alta potenza per batterie secondarie al Mg. La sua architettura è stata progettata in modo tale da aumentare la “rate capability” per essere in grado di sostenere elevate richieste di corrente (fino a $1000 mA \cdot g^{-1}$) mantenendo alti valori di capacità ($92 mAh \cdot g^{-1}$). In dettaglio, l’elevata conducibilità elettrica è garantita dalla presenza di scaglie a base di grafene ossido coordinate sulla superficie di particelle a base di vanadio, il tutto tramite un guscio di ioni ammonio interposto tra i due componenti. Concludendo, i materiali studiati in questo dottorato di ricerca hanno dato una direzione nei diversi aspetti del campo delle batterie “beyond Li-ion”, aprendo la strada allo sviluppo di nuovi composti elettrochimicamente attivi ad alte prestazioni. Ulteriori miglioramenti in questi sistemi rimangono ancora da perseguire. Tuttavia, diversi ostacoli in questo campo sono stati superati, fornendo un addizionale passo avanti verso la realizzazione di una economia energetica fondata solamente sulle energie rinnovabili.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Di Noto, S. Lavina *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2011, **57**, 4.
- [2] M. Sawicki, L.L. Shaw, *RSC Advances*, 2015, **5**, 53129.
- [3] The European Environment - State and Outlook 2015: an Integrated Assessment of the European Environment. Global Megatrends. Increasing Environmental Pollution (GMT 10), <http://www.eea.europa.eu/soer-2015/global/pollution>
- [4] J. Liu, J. G. Zhang *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**, 929.
- [5] Department of Energy - FY 2017 Congressional Budget Request - Volume 3, https://energy.gov/sites/prod/files/2016/02/f29/FY2017BudgetVolume3_2.pdf
- [6] B. Dunn, H. Kamath, J.M. Tarascon, *Science*, 2011, **334**, 928.
- [7] N.S. Pearre, L.G. Swan, *Applied Energy*, 2015, **137**, 501.
- [8] M.S. Whittingham, *MRS Bulletin*, 2008, **33**, 411.
- [9] P. Saha, M.K. Datta *et al.*, *Progress in Materials Science*, 2014, **66**, 1.
- [10] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Solid State Ionics*,



- 2018, **320**, 177.
- [11] G. Pagot, S. Tonello *et al.*, *Batteries*, 2018, **4**, 41.
- [12] F. Bertasi, C. Hettige *et al.*, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3069.
- [13] F. Bertasi, F. Seppehr *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**, 4860.
- [14] F. Bertasi, K. Vezzù *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2016, **219**, 152.
- [15] V. Di Noto, S. Bresadola, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, **197**, 3827.
- [16] V. Di Noto, M. Fauri, Batterie Primarie (Non Ricaricabili) e Secondarie (Ricaricabili) a Base di Elettroliti Polimerici Basati su Ioni Magnesio, PD99A000179, 1999; V. Di Noto, M. Fauri, Magnesium-based Primary (Non Rechargeable) and Secondary (Rechargeable) Batteries, PCT/EP00/07221, 2000.
- [17] V. Di Noto, S. Lavina *et al.*, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1225.
- [18] V. Di Noto, V. Münchow *et al.*, *Solid State Ionics*, 2002, **147**, 397.
- [19] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2017, **246**, 914.
- [20] V. Di Noto, G.A. Giffin *et al.*, Broadband Dielectric Spectroscopy: A Powerful Tool for the Determination of Charge Transfer Mechanisms in Ion Conductors, in *Solid State Proton Conductors: Properties and Applications in Fuel Cells*, Wiley, Chichester (UK), 2012, DOI: **10.1002/9781119962502.ch5**, pp. 109-183.
- [21] V. Di Noto, M. Vittadello *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2011, **57**, 192.

Advanced Materials for Rechargeable Batteries

This work has been focused on the development, study, and application in device of innovative electrolytic and electrode materials for secondary (rechargeable) lithium and magnesium batteries. The proposed materials belong to the class of “beyond Li-ion” compounds, which describes either systems that exceed the energy density values of the classic lithium ion batteries, or completely innovative chemistries.

ISTRUZIONI PER GLI AUTORI

La *Chimica e l'Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici.

Nella rubrica “Attualità” ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione “Science and Technology” pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione.

Nella sezione “Chimica e...” ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

TESTI

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute).

I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione “Science and Technology”, e non più di 20.000 battute per quanto riguarda la sezione “Chimica e...”. Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione “Science...” e a 5 per la sezione “Chimica e...”. Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura.

Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagini, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo;

I richiami bibliografici (non più di 30-35), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

[1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.

[2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.

[3] U.S. Pat. 4.410.501, 1983.

[4] Chemical Marketing Reporter, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.

[5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione).

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it