



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia  
e lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ricerca e sviluppo di materiali e processi per la realizzazione di materiali anodici con prestazioni migliorate. Test elettrochimici su anodi compositi

*A. Pozio, M. Carewska, G.B. Appetecchi*

Report RdS/2012/242

RICERCA E SVILUPPO DI MATERIALI E PROCESSI PER LA REALIZZAZIONE DI MATERIALI ANODICI CON PRESTAZIONI MIGLIORATE. TEST ELETTROCHIMICI SU ANODI COMPOSITI.

A. Pozio, M. Carewska, G.B. Appetecchi (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

## Indice

<b>Sommario</b> .....	<b>4</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>5</b>
<b>Descrizione delle attività svolte e risultati</b> .....	<b>5</b>
<i>Preparazione nastri anodici</i> .....	5
<i>Parte sperimentale</i> .....	6
<i>Risultati</i> .....	7
<i>TiO<sub>2</sub> elettrochimico</i> .....	7
<i>TiO<sub>2</sub> laser</i> .....	8
<i>TiO<sub>2</sub> Evonik</i> .....	9
<i>Confronto prestazioni anodi TiO<sub>2</sub></i> .....	10
<b>Conclusioni</b> .....	<b>11</b>
<b>Riferimenti bibliografici</b> .....	<b>11</b>
<b>Abbreviazioni ed acronimi</b> .....	<b>12</b>

## Sommario

Il presente rapporto descrive la preparazione e la caratterizzazione elettrochimica di anodi che utilizzano  $\text{TiO}_2$  (ossido di titanio), selezionato nel corso del periodo di attività ottobre 2011 - settembre 2012, in qualità di materiale attivo. L'ossido di titanio, preparato per via elettrochimica nei laboratori ENEA, è stato confrontato con  $\text{TiO}_2$  preparato sia mediante tecnica laser (ENEA) che commerciale. Gli anodi, costituiti dal materiale attivo ( $\text{TiO}_2$ ), un conduttore elettronico (carbone) ed un opportuno legante polimerico (Teflon, PTFE), sono stati preparati mediante miscelazione dei componenti e successiva pressatura. Tale procedura ha consentito di ottenere elettrodi omogenei (in spessore e composizione) aventi proprietà meccaniche molto buone ed adeguata porosità (al fine di garantire sufficiente penetrazione dell'elettrolita liquido).

Gli anodi a base di  $\text{TiO}_2$  sono stati caratterizzati in semi-celle Li/elettrolita liquido/Anodo in termini di capacità, cicli di vita ed efficienza coulombica a differenti regimi di corrente. I risultati ottenuti hanno mostrato che il materiale preparato per via elettrochimica esibisce le migliori prestazioni sia in termini di valore assoluto di capacità che ritenzione di capacità. La capacità nominale risulta pari a circa il 99% della capacità teorica ( $168 \text{ mA h g}^{-1}$ ) mentre circa  $125 \text{ mA h g}^{-1}$  (> 74% capacità teorica) sono erogati anche a regimi medio-alti (C/2). Ad elevati regimi di corrente (> 1C) gli anodi presentano capacità apprezzabili ( $80 \text{ mA h g}^{-1}$  e  $60 \text{ mA h g}^{-1}$  a 2C e 3C, rispettivamente). Pertanto circa il 36% della capacità erogata a C/10 (prossima a quella teorica) viene fornita a 3C ovvero ad una densità di corrente 30 volte superiore. Questo comportamento risulta appetibile per batterie in applicazioni alla rete elettrica che richiedono elevati valori sia di energia che potenza. Le attività svolte si riferiscono al periodo ottobre 2011 – settembre 2012.

## Introduzione

L'attività prevista nell'obiettivo B riguarda la ricerca di materiali anodici per celle al litio particolarmente adatte per le applicazioni nelle reti elettriche, con il fine di migliorare le prestazioni degli anodi prodotti mantenendo basso il costo e l'impatto ambientale. Tra i materiali selezionati figura l'ossido di titanio a motivo della sua elevata capacità ( $175 \text{ mA h g}^{-1}$ ), stabile tensione di cella durante quasi tutta la durata della scarica, ottima ciclabilità, basso costo ed impatto ambientale [1]. Nel precedente anno di attività sono stati sintetizzati per via elettrochimica nanotubi di  $\text{TiO}_2$  ottenuti (per accrescimento) su un substrato di titanio (mediante ossidazione del titanio metallico) [2]. Test elettrochimici hanno mostrato prestazioni piuttosto promettenti e, pertanto, è stato deciso di proseguire la ricerca su tali materiali anche nel periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012.

Tuttavia, l'esiguo deposito di  $\text{TiO}_2$  (su substrato di titanio) ha reso difficoltosa la determinazione esatta della capacità degli elettrodi preparati, stimata comunque insufficiente per applicazioni in batteria. Inoltre, un substrato costituito da un materiale semiconduttore quale titanio non risulta particolarmente adatto come collettore anodico in celle (e batterie) al litio per via della sua modesta conduzione elettronica. Ne deriva, pertanto, la necessità di sintetizzare quantità più elevate di  $\text{TiO}_2$  che possano, successivamente, essere rimosse dal substrato di titanio e quantificate. Lo scopo è quello di utilizzare  $\text{TiO}_2$  ottenuto in tal modo come materiale attivo in anodi aventi capacità (per unità di area attiva) di interesse per applicazioni pratiche alla rete elettrica.

Al fine di perseguire tali obiettivi  $\text{TiO}_2$  preparato per via elettrochimica è stato impiegato nella preparazione di anodi compositi per celle litio-ione. I risultati ottenuti dalla caratterizzazione chimico-fisica preliminare, eseguita termica mediante microscopia a scansione differenziale (SEM) e analisi termogravimetrica (TGA) [3] su campioni di  $\text{TiO}_2$  preparati differenti metodologie, hanno mostrato prospettive interessanti riguardo le differenti proprietà tribologiche. In particolare, sono stati investigati  $\text{TiO}_2$  ottenuto mediante tecnica laser nei laboratori ENEA (UTMAT-SUP) e  $\text{TiO}_2$  commerciale (Evonik P25) [3].

I tipi di ossido di titanio selezionati sono stati impiegati come materiali attivi nella preparazione di anodi, costituiti da  $\text{TiO}_2$  (materiale attivo), un conduttore elettronico (carbone) ed un opportuno legante polimerico (PTFE). Gli anodi a base di  $\text{TiO}_2$  sono stati successivamente caratterizzati per via elettrochimica in termini di capacità, cicli di vita ed efficienza coulombica a differenti regimi di corrente. I risultati ottenuti, riferiti al periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012, sono riportati nel presente rapporto di attività.

## Descrizione delle attività svolte e risultati

### Preparazione nastri anodici

I nastri anodici sono costituiti dal materiale attivo ( $\text{TiO}_2$ ), un conduttore elettronico (carbone Super-P, MMM Carbon) ed un legante polimerico (PTFE). Tutti i componenti sono stati preventivamente essiccati sotto vuoto a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il materiale attivo ed il carbone sono stati intimamente miscelati tra loro (in giragire o mortaio) prima della preparazione degli elettrodi per almeno 10 minuti. Questa procedura consente di ottenere una adeguata ricopertura (*coating*) delle particelle di materiale attivo (aventi dimensioni pari a  $1\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$ ) con quelle di carbone ( $30 \text{ nm}$ ) al fine di assicurare una buona conduzione elettronica attraverso l'elettrodo. Viceversa, in caso di *coating* non adeguato (data la modesta conducibilità elettronica dei materiali attivi), si avrebbe una conduzione elettronica insufficiente e/o parte del materiale attivo sarebbe (elettronicamente) isolato dal resto dell'elettrodo. Successivamente, il legante polimerico è stato aggiunto e miscelato accuratamente per almeno 10 minuti al miscuglio materiale attivo / carbone. Si è

ottenuto un materiale plastico che è stato sottoposto a processo di calandratura al fine di ottenere nastri, aventi spessore attorno 70 micron, da cui sono stati ritagliati dischi aventi diametro pari a 3 mm (area attiva pari a circa 0.2 cm<sup>2</sup>) ed una capacità pari a 0.6-0.7 mA h cm<sup>-2</sup>. Infine gli anodi sono stati essiccati sotto vuoto (< 10<sup>-3</sup> mbar) a 100°C per almeno 15 ore. La composizione finale (in peso) degli elettrodi è la seguente: materiale attivo 60%; carbone 25%; legante 15%. La preparazione degli anodi compositi è stata condotta all'interno di un ambiente ad atmosfera controllata (camera secca) avente un contenuto di umidità inferiore a 10 ppm.

In Tabella 1 sono schematizzate le metodologie di preparazione e la provenienza dei materiali TiO<sub>2</sub> investigati. La Figura 1 illustra una foto dei nastri anodici compositi ottenuti dopo calandratura.

Tabella 1. *Materiali attivi TiO<sub>2</sub> impiegati nella preparazione degli elettrodi.*

Metodologia preparazione	Provenienza
sintesi elettrochimica	ENEA
sintesi mediante laser	ENEA
commerciale	Evonik P25



Figura 1. *Nastro anodico composito TiO<sub>2</sub>-carbone-PTFE ottenuto dopo calandratura.*

### Parte Sperimentale

Gli anodi sono stati investigati in celle elettrochimiche schematizzate dalla sequenza Li/elettrolita/Anodo ove litio metallico è il contro-elettrodo e l'elettrolita è una soluzione (supportata da un disco in fibra di vetro) di LiPF<sub>6</sub> (1 M) in EC/DEC (rapporto in peso a pari a 1:1). Le celle sono state alloggiare in contenitori aventi tipologia "T" sviluppati nel corso delle attività svolte nell'ambito dell'Obiettivo C [4]. Ulteriori dettagli sull'assemblaggio delle celle sono riportati nel rapporto tecnico [4]. Le celle sono state sottoposte a cicli galvanostatici di scarica/carica condotti nell'intervallo di tensione 1.5-2.5 V a differenti regimi di corrente (C/10, C/5, C/2, C, 2C, 3C). I test elettrochimici sono stati eseguiti mediante un galvanostato/potenzistato multicanale Maccor 4000 alla temperatura di 20°C. L'assemblaggio ed i test sono stati eseguiti all'interno della camera secca.

### Risultati

I risultati ottenuti dai test in semicelle anodiche, per ciascuno dei materiali attivi selezionati ed investigati, sono riportati in termini di profili tensione-capacità (a differenti regimi di corrente di carica/scarica) e capacità specifica in funzione del regime di corrente e cicli di vita.

### TiO<sub>2</sub> elettrochimico

Le prestazioni degli anodi a base di TiO<sub>2</sub> preparato in ENEA per via elettrochimica sono riportate in Figura 2. Un plateau attorno 1.7 V interessa quasi tutto il profilo di scarica (pannello superiore), indicando che gli anodi investigati erogano energia a tensione costante (caratteristica molto apprezzata nelle applicazioni in batteria). L'aumento della densità di corrente comporta un plateau in scarica progressivamente meno pronunciato dovuto all'esaltazione dei fenomeni diffusivi nell'elettrodo e nell'elettrolita. Di converso, si osserva un moderato incremento della caduta ohmica anche per aumenti molto elevati del regime di corrente (300 mV a C/10 contro 600 mV a 3C). Gli anodi investigati, in grado di erogare circa il 99% della capacità teorica (168 mA h g<sup>-1</sup>) a C/10, forniscono elevate capacità (125 mA h g<sup>-1</sup> pari a oltre 74% capacità teorica) anche a regimi medio-alti (C/2). Ad elevati regimi di corrente (> 1C) gli anodi presentano ancora capacità apprezzabili (80 mA h g<sup>-1</sup> e 60 mA h g<sup>-1</sup> a 2C e 3C, rispettivamente). Pertanto circa il 36% della capacità erogata a C/10 (prossima a quella teorica) viene fornita a 3C ovvero ad una densità di corrente 30 volte superiore. Questo comportamento, che risulta appetibile in celle per applicazioni di potenza, è dovuto alla veloce cinetica del processo di intercalazione del catione Li<sup>+</sup> in TiO<sub>2</sub>.

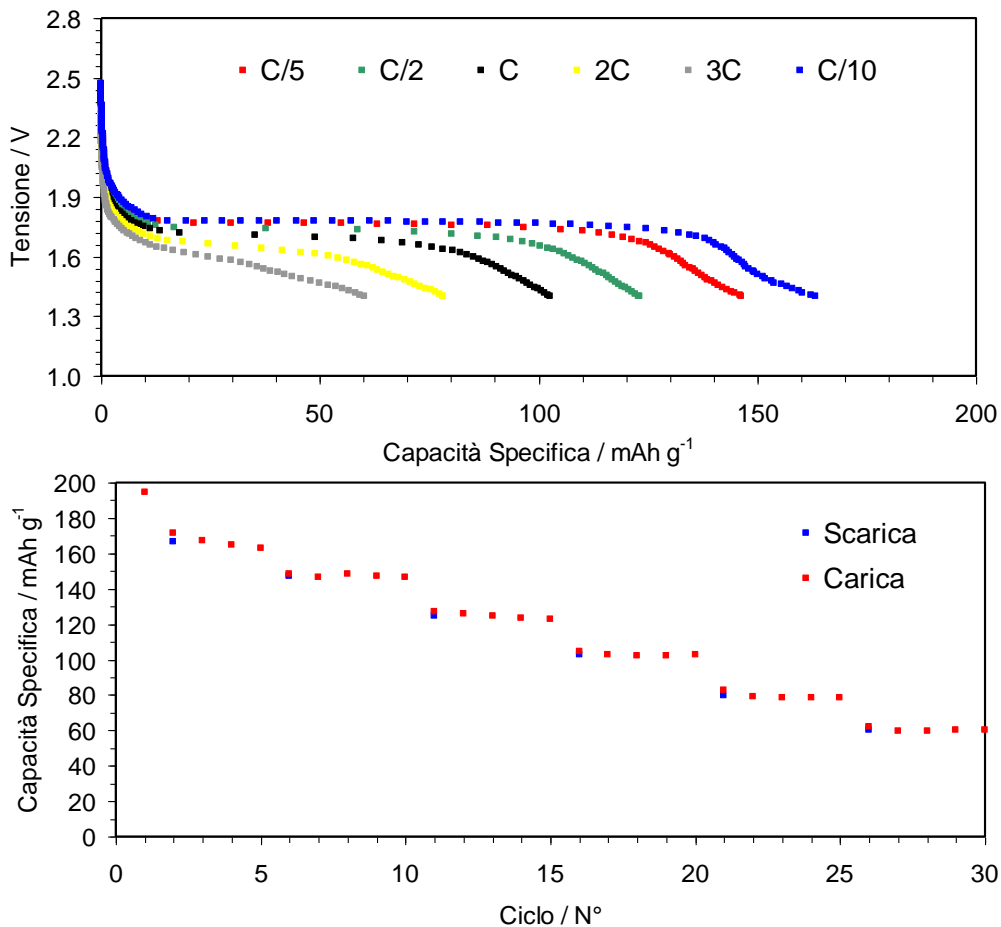


Figura 2. Profili di scarica tensione - capacità (pannello superiore) e capacità specifica - numero cicli (pannello inferiore) a differenti regimi di corrente per celle Li/LiPF<sub>6</sub>-EC-DEC/TiO<sub>2</sub> elettrochimico. T = 20°C.

I valori di capacità specifica, erogati in funzione del numero di cicli a differenti regimi di corrente, sono riportati nel pannello inferiore della Figura 2. Si osserva una elevata ritenzione di capacità, unitamente ad

un'efficienza coulombica prossima al 100%, nel corso dei cicli di scarica/carica anche ad elevati regimi di corrente (3C). Ciò suggerisce che il processo di intercalazione del catione  $\text{Li}^+$  in  $\text{TiO}_2$  elettrochimico avviene senza alcuna distorsione apprezzabile del reticolo Ti-O.

Gli anodi a base di  $\text{TiO}_2$  elettrochimico sono stati sottoposti anche a prolungati cicli di scarica/carica, eseguiti ad una profondità di scarica (DOD) pari a circa il 100%, al fine di verificarne le prestazioni in condizioni gravose. I risultati, riportati in Figura 3, mostrano un decremento quasi lineare di capacità specifica erogata che, al 100° ciclo, risulta pari a circa il 63% di quella iniziale (corrispondente ad una perdita media in capacità pari allo 0.6% ad ogni ciclo). I dati ottenuti indicano una buona riproducibilità delle prestazioni e, pertanto, della procedura di preparazione degli anodi.

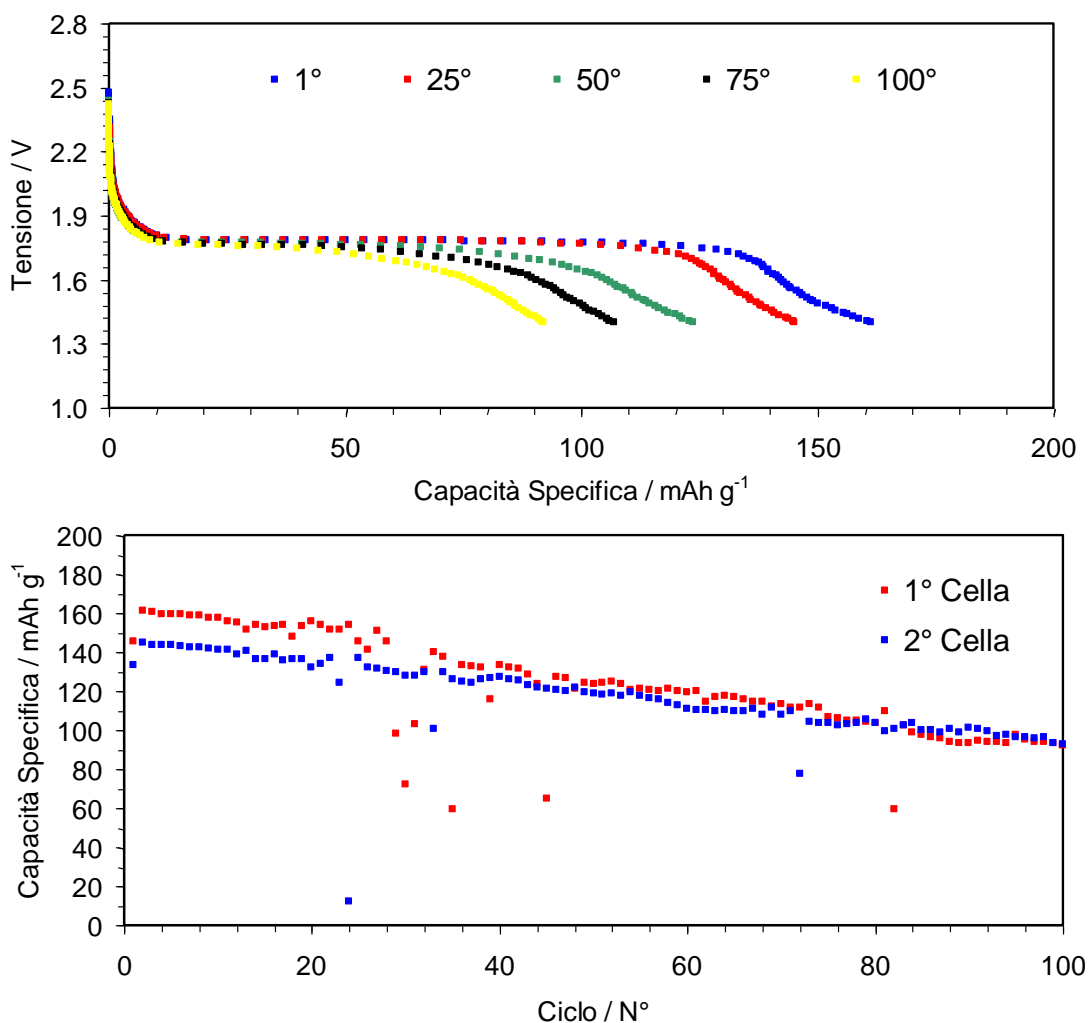


Figura 3. Profili di scarica tensione - capacità (pannello superiore) e capacità specifica - numero cicli (pannello inferiore) per celle  $\text{Li}/\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}/\text{TiO}_2$  elettrochimico. Regime di corrente: C/10.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

### TiO<sub>2</sub> laser

Il processo di intercalazione negli anodi a base di  $\text{TiO}_2$  preparato per via laser (ENEA) è evidenziato da un plateau attorno 1.7 V (Figura 4, pannello A) che interessa gran parte del profilo di scarica (pannello superiore) diventando progressivamente meno pronunciato con l'aumento della densità di corrente. Un incremento più marcato della caduta ohmica, rispetto a  $\text{TiO}_2$  elettrochimico, è osservato da C/10 (50 mV) a 3C (600 mV). Gli anodi a base di  $\text{TiO}_2$  laser erogano elevate capacità solamente a regimi di corrente medio-bassi (73% e 61% della capacità teorica, pari a  $123 \text{ mA h g}^{-1}$  e  $105 \text{ mA h g}^{-1}$ , a C/10 e C/5 rispettivamente). A



regimi medio-alti (C/2-1C) sono fornite, comunque, capacità ancora apprezzabili mentre ad elevati regimi di corrente ( $> 2C$ ) sono erogati meno di  $30 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $< 18\%$ ). Ne consegue, pertanto, una capacità erogata in scarica inferiore rispetto a  $\text{TiO}_2$  elettrochimico.

Il pannello inferiore della Figura 2 evidenzia una buona ritenzione di capacità specifica durante i cicli di scarica/carica anche ad elevati regimi di corrente. Di converso, si osserva una modesta efficienza coulombica.

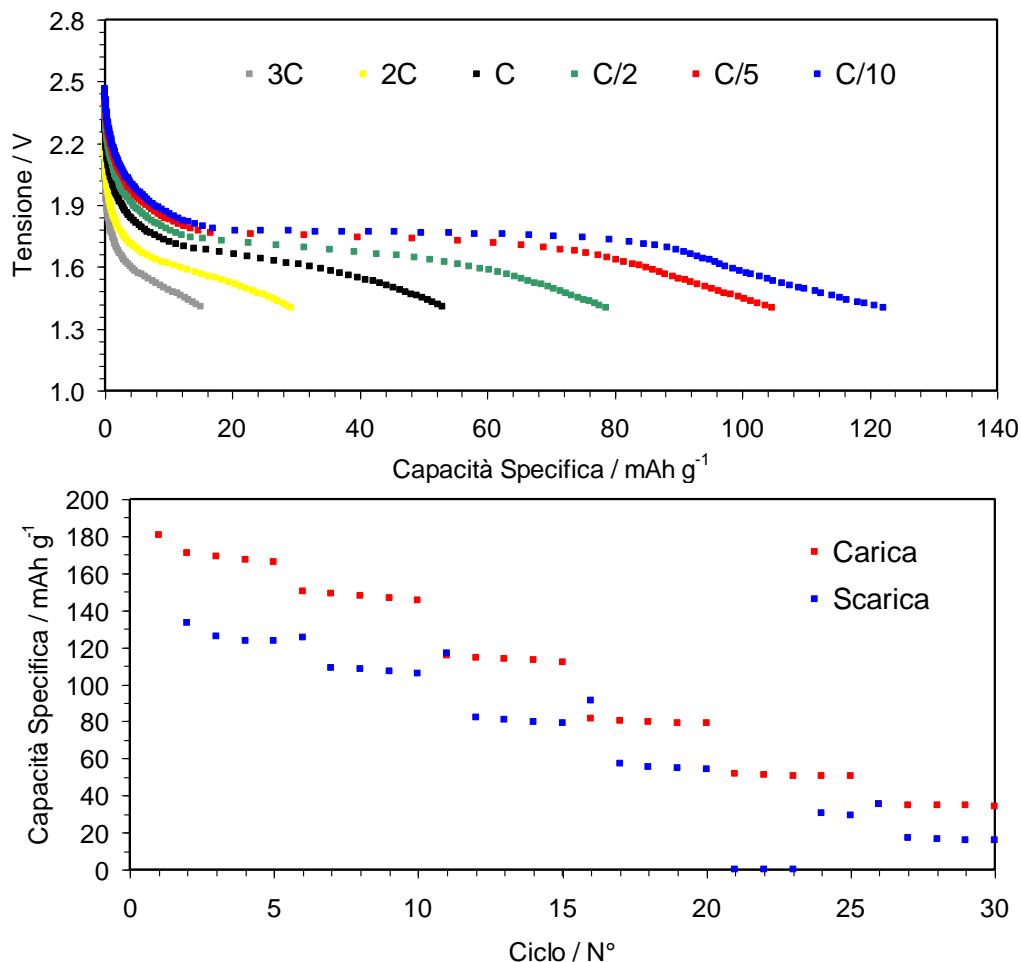


Figura 4. Profili di scarica tensione - capacità (pannello superiore) e capacità specifica - numero cicli (pannello inferiore) a differenti regimi di corrente per celle  $\text{Li/LiPF}_6\text{-EC-DEC/TiO}_2$  laser.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

#### TiO<sub>2</sub> Evonik

Le prestazioni di un materiale  $\text{TiO}_2$  commerciale (acquistato da Evonik) sono state investigate a scopo di confronto. I risultati sono riportati in Figura 5 in termini di profili tensione-capacità (pannello superiore) ed evoluzione della capacità specifica (pannello inferiore) a differenti regimi di corrente di scarica/carica.

Analogamente agli altri materiali  $\text{TiO}_2$  investigati, la maggior parte del profilo di scarica è interessato da un plateau attorno  $1.7 \text{ V}$  che diventa progressivamente meno pronunciato con l'incremento della densità di corrente (pannello superiore). Si osserva un marcato incremento della caduta ohmica da  $150 \text{ mV}$  a circa  $850 \text{ mV}$  nel passare da C/10 a 3C. Gli anodi Evonik esibiscono, a regimi medio-bassi (C/5 – C/10), valori di capacità analoghi a quelli di  $\text{TiO}_2$  elettrochimico (Figura 2). La capacità nominale (erogata a C/10) è pari a oltre 95% ( $160 \text{ mA h g}^{-1}$ ) del valore teorico mentre a C/5 vengono ancora scaricati  $123 \text{ mA h g}^{-1}$  (73% del valore teorico). Un ulteriore incremento del regime di corrente comporta, tuttavia, un più marcato

decremento in capacità che, ad elevate densità di corrente ( $\geq 1C$ ), approssima i valori esibiti da  $TiO_2$  laser. Appena  $40 \text{ mA h g}^{-1}$  sono erogati a  $1C$  e valori persino irrilevanti di capacità ( $< 2 \text{ mA h g}^{-1}$ ) sono esibiti a  $3C$ .

Il pannello inferiore della Figura 5 evidenzia una discreta ritenzione di capacità specifica durante i cicli di scarica/carica anche ad elevati regimi di corrente. L'efficienza coulombica, dopo alcuni cicli di scarica/carica, si livella rapidamente ad un valore prossimo al 100%.

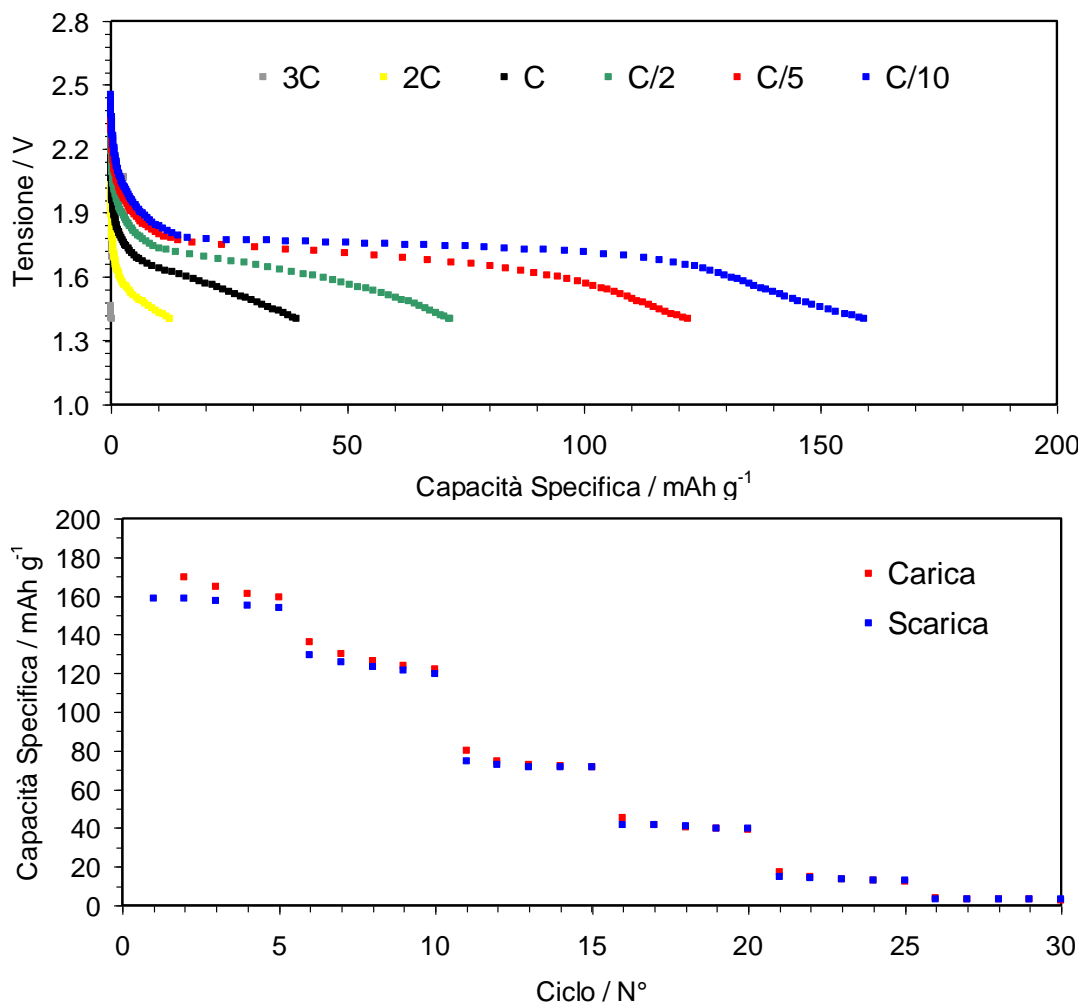


Figura 5. Profili di scarica tensione - capacità (pannello superiore) e capacità specifica - numero cicli (pannello inferiore) a differenti regimi di corrente per celle  $Li/LiPF_6\text{-EC-DEC}/TiO_2$  Evonik.  $T = 20^\circ C$

### Confronto prestazioni anodi $TiO_2$

I valori di capacità specifica, erogati in scarica a differenti densità di corrente da anodi a base di  $TiO_2$  preparato secondo differenti tipologie, sono comparati in Figura 6. I risultati mostrano chiaramente che il materiale preparato in ENEA per via elettrochimica esibisce le migliori prestazioni sia in termini di valore assoluto di capacità che ritenzione di capacità. L'ossido di titanio preparato mediante tecnica laser presenta capacità decisamente inferiori, specie ad elevate densità di corrente, mentre quello commerciale mostra prestazioni comparabili solo a regimi di corrente medio-bassi ( $\leq 0.4 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Pertanto, la preparazione per via elettrochimica risulta piuttosto promettente ai fini di ottenere un materiale  $TiO_2$  avente elevata capacità e ciclabilità anche ad elevati regimi di corrente.

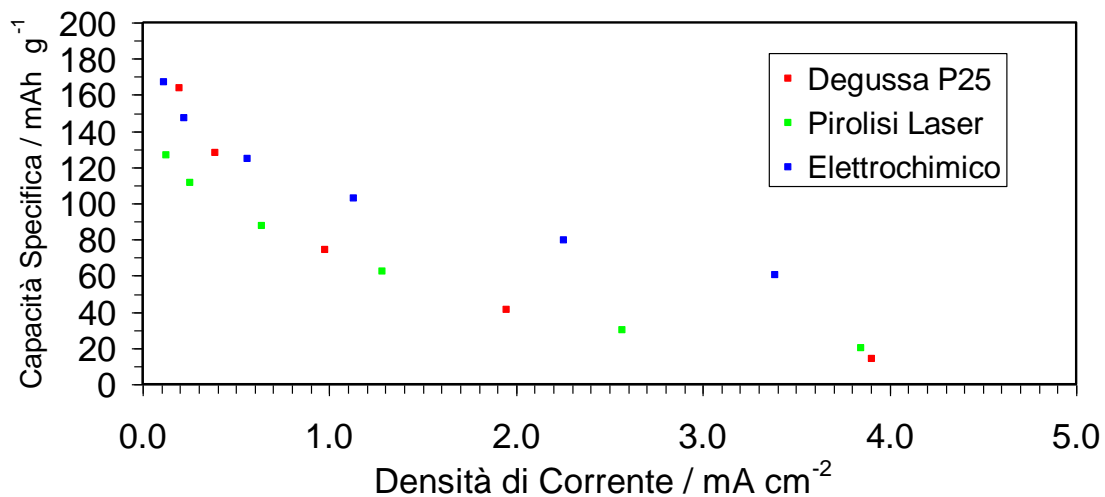


Figura 6. Dipendenza della capacità specifica in funzione della densità di corrente erogata (in scarica) da anodi a base di  $\text{TiO}_2$  (preparato secondo differenti tipologie).  $T = 20^\circ\text{C}$ .

## Conclusioni

Il presente rapporto descrive la preparazione e la caratterizzazione elettrochimica di anodi che utilizzano  $\text{TiO}_2$  (ossido di titanio), selezionato nel corso del periodo di attività ottobre 2011 - settembre 2012, in qualità di materiale attivo. L'ossido di titanio, preparato per via elettrochimica nei laboratori ENEA, è stato confrontato con  $\text{TiO}_2$  preparato sia mediante tecnica laser (ENEA) che commerciale. Gli anodi, costituiti dal materiale attivo ( $\text{TiO}_2$ ), un conduttore elettronico (carbone) ed un opportuno legante polimerico (Teflon, PTFE), sono stati preparati mediante miscelazione dei componenti e successiva pressatura. Tale procedura ha consentito di ottenere elettrodi omogenei (in spessore e composizione) aventi proprietà meccaniche molto buone ed adeguata porosità (al fine di garantire sufficiente penetrazione dell'elettrolita liquido).

Gli anodi a base di  $\text{TiO}_2$  sono stati caratterizzati in semi-celle Li/elettrolita liquido/Anodo in termini di capacità, cicli di vita ed efficienza coulombica a differenti regimi di corrente. I risultati ottenuti hanno mostrato che il materiale preparato per via elettrochimica esibisce le migliori prestazioni sia in termini di valore assoluto di capacità che ritenzione di capacità. La capacità nominale risulta pari a circa il 99% della capacità teorica ( $168 \text{ mA h g}^{-1}$ ) mentre circa  $125 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $> 74\%$  capacità teorica) sono erogati anche a regimi medio-alti (C/2). Ad elevati regimi di corrente ( $> 1\text{C}$ ) gli anodi presentano capacità apprezzabili ( $80 \text{ mA h g}^{-1}$  e  $60 \text{ mA h g}^{-1}$  a 2C e 3C, rispettivamente). Pertanto circa il 36% della capacità erogata a C/10 (prossima a quella teorica) viene fornita a 3C ovvero ad una densità di corrente 30 volte superiore. Questo comportamento risulta appetibile in batterie per applicazioni alle rete elettrica che richiedono sia elevata energia che potenza.

## Riferimenti bibliografici

- [1] K. Kawamura, T. Umegaki, H. Naito, Z. Takehara, T. Yao, J. Appl. Electrochem., 31 (2001) 73.
- [2] M. Pasquali, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo B, Università di Roma "La Sapienza", Settembre 2011.
- [3] A. Pozio, M. Carewska, A. Masci, R. D'Amato, M. Falconieri, G.B. Appetecchi, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo B, ENEA, Rds/2012/241,

Settembre 2012.

[4] F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo C, ENEA, Rds/2012/244, Settembre 2012.

## Abbreviazioni ed acronimi

EC = Etilene Carbonato

DEC = Etilene Carbonato

LiPF<sub>6</sub> = Litio esafluorofosfato

PTFE = PoliTetraFluoroEtilene

SEM = Microscopia Scansione Elettronica

TGA = Analisi Termogravimetrica

TiO<sub>2</sub> = Ossido di titanio