



Ricerca di Sistema elettrico

## Prestazioni elettrochimiche di celle litio- ione ad alta energia

*C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi*



## PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE DI CELLE LITIO-IONE AD ALTA ENERGIA

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi (Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, Gestione e Sviluppo del Sistema elettrico Nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Ottimizzazione e produzione di materiali elettrodi a più alte prestazioni e/o più basso costo e prove in celle da laboratorio

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “*Materiali catodici per batterie litio-ione di elevata energia*”.

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Bologna: Catia Arbizzani

## Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
1.1 TASK A2. STUDIO ELETTROCHIMICO DI CELLE COMPLETE IN SCALA DI LABORATORIO .....	6
1.1.1 <i>Caratterizzazione elettrochimica in EC: DMC- LiPF<sub>6</sub> 1M di celle litio-ione con catodi a base di LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/C65/RGO e anodi a base di nanocomposito di silicio e di RGO.</i> .....	6
2 CONCLUSIONI.....	9
3 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	9
4 ALLEGATO – CURRICULUM ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA (UNIBO).....	10

## Sommario

Nel presente rapporto tecnico sono riportati gli studi elettrochimici su celle complete in scala di laboratorio per la realizzazione di batterie litio-ione a elevata energia specifica. Le celle sono state testate utilizzando catodi a base di  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  sviluppati dall'Università di Bologna e anodi a base di silicio sviluppati dall'Università di Camerino. I test elettrochimici sono stati condotti a 30°C mediante cicli di carica/scarica galvanostatica profonda per valutare le prestazioni dei sistemi in esame.

## Introduzione

L'obiettivo dell'Università di Bologna è quello di sviluppare batterie litio-ione ad alta energia specifica che lavorino con elettroliti convenzionali a base di carbonati organici e sali di litio.

Gli studi condotti sui materiali catodici (riportati nel rapporto tecnico di giugno 2015) hanno permesso di selezionare il  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  commerciale come catodo da abbinare agli anodi a base di silicio sviluppati dall'Università di Camerino per lo studio di batterie litio-ione per ottenere batterie litio-ione di elevata energia.

Il bilanciamento delle masse elettrodiche è, come sempre, un punto critico, soprattutto quando si lavora con elettrodi realizzati in scala di laboratorio e in particolare con anodi che esibiscono elevate capacità irreversibili.

Quest'ultimo aspetto ha reso necessario il condizionamento degli elettrodi prima dell'assemblaggio in cella completa al fine di prevenire il loro sbilanciamento con conseguente perdita di capacità specifica della batteria durante il ciclaggio. Il condizionamento degli elettrodi è stato realizzato in semicelle contro Li metallico in eccesso. Le celle complete sono state caratterizzate mediante cicli profondi di carica/scarica galvanostatica a 30°C in elettrolita convenzionale EC:DMC -  $\text{LiPF}_6$ .

## 1 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 1.1 Task a2. Studio elettrochimico di celle complete in scala di laboratorio

#### 1.1.1 Caratterizzazione elettrochimica in EC: DMC- LiPF<sub>6</sub> 1M di celle litio-ione con catodi a base di LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/C65/RGO e anodi a base di nanocomposito di silicio e di RGO.

I catodi per l'assemblaggio delle celle litio-ione sono del tipo LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>/C65/RGO (vedi Rapporto tecnico di giugno 2015). Per quanto riguarda l'anodo, il 20 luglio abbiamo ricevuto dall'Università di Camerino il materiale anodico a base di nanocomposito di silicio e di grafene ossido ridotto (Si/RGO) sotto forma di polvere per preparare elettrodi che si adattassero meglio ai carichi dei nostri catodi.

Con questo materiale abbiamo preparato una stesa come da indicazioni ricevute: 106,7 mg di Si/RGO vengono macinati con 15,1 mg di Carbon Black Super C65 (C65, Timcal) in un mortaio di agata per 20 minuti. Successivamente si pesano 88,0 mg di una dispersione acquosa di acido poliacrilico (Sigma Aldrich, M<sub>w</sub> ≈ 100000 – 35% p/p, ricevuto da Univ. di Camerino) che viene dissolta in 40 ml di etanolo. La dispersione ottenuta viene aggiunta alle polveri macinate e mescolata per una notte. La slurry ottenuta è depositata su un foglio di rame (SE-Cu; Cu≥99,95%; peso: 9,23 mg cm<sup>-2</sup>; spessore = 13 μm) mediante un *mini coating machine* e seccata a 70°C per due ore sotto vuoto dinamico. Successivamente Sono stati tagliati gli elettrodi dal diametro di 0.9 cm e pressati a 11 tons/cm<sup>2</sup> per 1 minuto.

**Tabella 1. Elettrodi a base di nanocomposito di Si/RGO. Stesa SiR**

Codice Elettrodo	Massa composito	Massa attivo	Carico attivo
	mg	mg	mg/cm <sup>2</sup>
SiR1	0,74	0,52	0,81
SiR2	0,57	0,40	0,63
SiR3	0,57	0,40	0,63
SiR5	0,87	0,61	0,96
SiR6	1,01	0,71	1,11
SiR7	1,08	0,75	1,18
SiR8	0,93	0,65	1,02

Gli anodi realizzati sono stati abbinati a catodi di LNMO/C65/RGO per l'assemblaggio e la caratterizzazione elettrochimica di celle litio-ione in celle a T in Teflon, in configurazione a 3 e a 2 elettrodi, con elettrodo di riferimento di litio e contro elettrodo di litio in eccesso e in presenza di etilene carbonato (EC): dimetil carbonato (DMC)-LiPF<sub>6</sub> 1M utilizzando come separatore il Whatman GF/D. La caratterizzazione è stata condotta mediante cicli galvanostatici di carica/scarica a diverse C-rate a 30°C

Prima dei test nelle celle complete entrambi gli elettrodi sono stati condizionati a 30 °C in celle a T BOLA, utilizzando il Li metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento, due separatori Whatman GF/D, EC: DMC - LiPF<sub>6</sub> 1M come elettrolita.

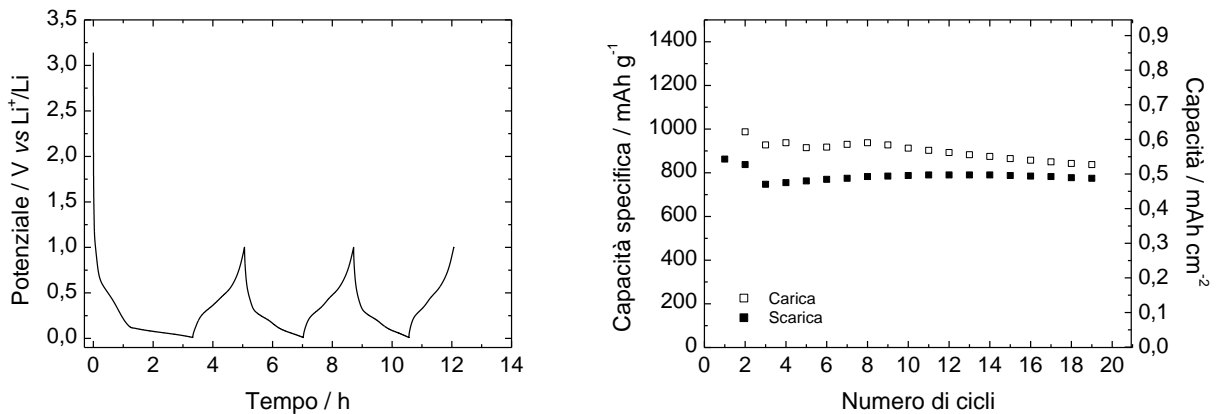
Gli elettrodi di Si/RGO sono stati preciclati a 500 mA g<sup>-1</sup>, corrispondente a C/2, in modo da minimizzare il forte calo di capacità dopo il primi cicli. Anche gli elettrodi di LNMO/C65/RGO sono stati preciclati a C/2 (calcolata rispetto alla capacità teorica di 146,7 mAh g<sup>-1</sup>).

La Tabella 2 riporta le composizioni elettrodiche degli elettrodi Si/RGO e LNMO/C65/RGO selezionati per l'assemblaggio della cella litio-ione.

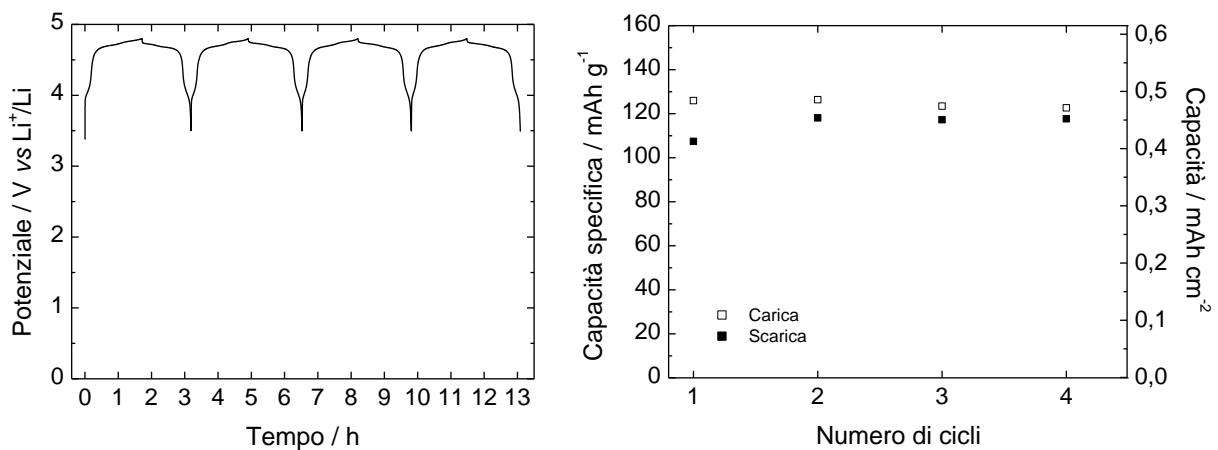
**Tabella 2. Elettrodi a base di Si e di  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  per l'assemblaggio in cella completa**

elettrodo composito	composizione elettrodica	massa composito	carico composito	massa attivo	carico attivo
		mg	$\text{mg}/\text{cm}^2$	mg	$\text{mg}/\text{cm}^2$
SiR3 (Si/RGO)	70% – Si/RGO 10% – C65 20% – PAA	0,57	0,90	0,40	0,63
LN05MO_D10 (LNMO/C65/RGO)	85% – LNMO 5% – C65 5% – RGO 5% – PVdF Kynar HSV 900	2,86	4,50	2,43	3,82

Le Figure 1 e 2 mostrano i profili di potenziale e le capacità degli elettrodi caratterizzati.



**Figura 1. Profili di potenziale dell'elettrodo di Si/RGO (SiR3) vs. Li e capacità (in  $\text{mAh g}^{-1}_{\text{attivo}}$  e in  $\text{mAh cm}^{-2}$ ) dell'elettrodo durante i cicli a C/2 a  $30^\circ\text{C}$  in EC: DMC -  $\text{LiPF}_6$  1M. Cut-off di potenziale di carica/scarica di 0,01 e 1,00 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .**



**Figura 2. Profili di potenziale dell'elettrodo di LNMO/C65/RGO (LN05MO\_D10) vs. Li e capacità (in  $\text{mAh g}^{-1}_{\text{attivo}}$  e in  $\text{mAh cm}^{-2}$ ) dell'elettrodo durante i cicli a C/2 a  $30^\circ\text{C}$  in EC: DMC -  $\text{LiPF}_6$  1M. Cut-off di potenziale di carica/scarica di 3,5 e 4,8 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .**

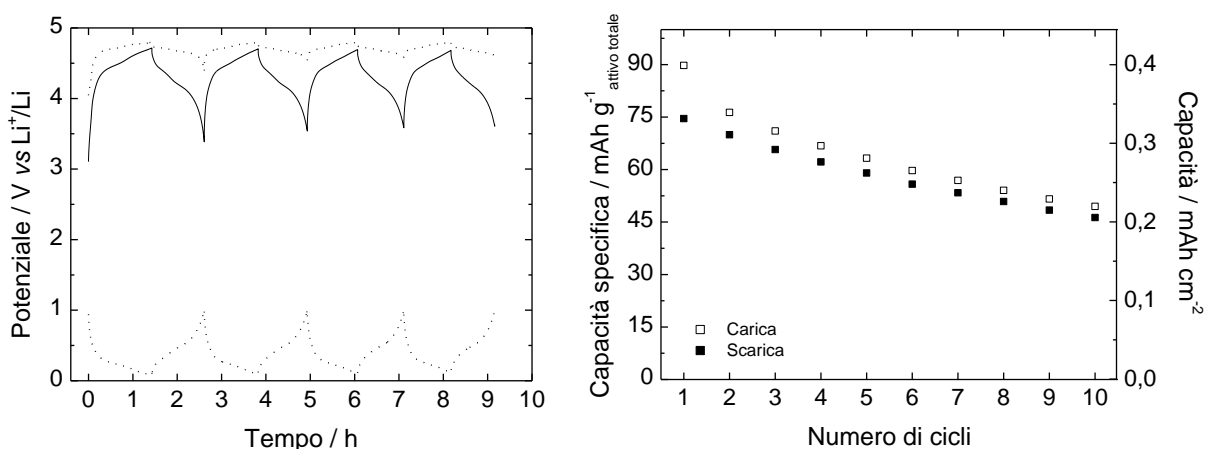
Dopo i cicli di condizionamento i due elettrodi erano bilanciati in capacità, come è possibile osservare dalle figure. L'anodo di Si/RGO mostrava una capacità di  $0,49 \text{ mAh cm}^{-2}$  ( $0,313 \text{ mA cm}^{-2}$ ), corrispondente a 775

mAh g<sup>-1</sup> a C/2 teorica, e il LNMO/C65/RGO una capacità di 0,45 mAh cm<sup>-2</sup> (0,280 mA cm<sup>-2</sup>), corrispondente a 118 mAh g<sup>-1</sup> a C/2 teorica.

Successivamente è stata assemblata la cella completa (indicata con SIR3D10). I singoli elettrodi, rimossi dalle semicelle nelle quali erano stati condizionati assieme ad un separatore, erano assemblati in celle complete in cui è stato impiegato il litio metallico come elettrodo di riferimento.

Il rapporto tra la massa di materiale attivo del catodo e quella dell'anodo era di 6,07). Nei cicli galvanostatici di carica/scarica è stato imposto un cut-off di potenziale di 4,8 V – 3,5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li per il catodo e di 0,01 V e 1,0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li per l'anodo.

I dati riguardanti i primi quattro cicli di carica/scarica profonda a una corrente di 0,280 mA cm<sup>-2</sup> sono riportati in Figura 3. In particolare vengono mostrati i profili di potenziale della cella e degli elettrodi che la compongono e la capacità specifica della cella relativa alla somma della massa dei materiali attivi e la capacità per area geometrica unitaria.

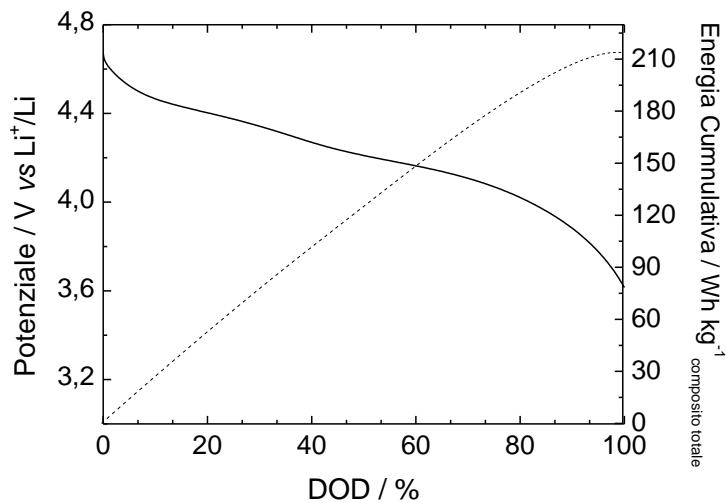


**Figura 3. Profili di potenziale della cella (linea continua), del catodo (linea tratteggiata) e dell'anodo (linea punteggiata) in EC: DMC - LiPF<sub>6</sub> 1M e la capacità di scarica della batteria (in mAh g<sup>-1</sup> attivo totale e in mAh cm<sup>-2</sup>) durante i cicli di carica-scarica a 0,280 mA cm<sup>-2</sup>.**

La cella completa presenta un'evidente perdita di capacità con il ciclaggio passando da 74 mAh g<sup>-1</sup> a 46 mAh g<sup>-1</sup>. Tuttavia i risultati ottenuti sono decisamente migliori rispetto a quelli dello scorso anno (rapporto tecnico di settembre 2014) dove la capacità specifica della cella non superava i 35 mAh g<sup>-1</sup>. Durante la carica il catodo si carica completamente mentre l'anodo non riesce a caricarsi del tutto perchè arriva ad un potenziale di ca. 0,18V. In scarica al contrario il catodo non cede tutta la carica immagazzinata (al decimo ciclo il suo potenziale non scende sotto i 4,65 V vs. Li<sup>+</sup>/Li) in quanto l'anodo raggiunge un potenziale di 1,0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, ovvero il limite di potenziale imposto.

In Figura 4 vengono riportati il profilo di potenziale di scarica del primo ciclo della cella e l'energia specifica (calcolata rispetto alla soma delle masse dei compositi dei due elettrodi) erogata dalla cella vs. la profondità di scarica (DOD). Al 100% di DOD la cella era in grado di fornire un'energia specifica di 214 Wh kg<sup>-1</sup>.





**Figura 4. Profilo di potenziale di scarica (linea continua) e energia specifica rimossa (linea tratteggiata) vs. DOD della cella a 30°C in EC:DMC - LiPF<sub>6</sub> 1 M e a C/2 calcolata sulla capacità teorica del catodo.**

## 2 Conclusioni

In questo Rapporto Tecnico è stato condotto lo studio su celle litio-ione complete in scala di laboratorio, assemblate con catodi sviluppati dall'Università di Bologna (riportati nel rapporto tecnico di giugno 2015) e con anodi sviluppati dall'Università di Camerino.

Rispetto ai dati dello scorso anno si sono ottenuti risultati decisamente migliori, sia per un miglior bilanciamento degli elettrodi che per l'ottimizzazione nella preparazione dei materiali. La cella realizzata possedeva una capacità specifica nettamente superiore a quella realizzata in precedenza e un'energia specifica superiore a 200 Wh kg<sup>-1</sup>.

## 3 Abbreviazioni ed acronimi

CC: corrente costante  
 CV: potenziale costante  
 LNMO: LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>  
 DMC: dimetilcarbonato  
 EC: etilcarbonato  
 NMP: N-metilpirrolidone  
 PVdF: polivinilenfluoruro

## 4 Allegato – Curriculum Alma Mater Studiorum Università di Bologna (UNIBO)

### Personale

Il gruppo di ricerca di Alma Mater Studiorum Università di Bologna (UNIBO) è costituito da:

2 strutturati

C. Arbizzani (Professore associato)

F. Soavi (Ricercatrice confermata)

1 Assegnista post dottorato

1 Assegnista di ricerca

1 Borsista

2 Laureandi

### Esperienza del gruppo di ricerca

Elettrochimica dei materiali per sistemi di accumulo e/o conversione di energia come batterie litio-ione e litio-aria, supercapacitori e celle a combustibile polimeriche. Il gruppo ha preso parte a numerosi progetti nazionali ed europei per lo sviluppo di dispositivi elettrochimici innovativi, anche con partner industriali a partire dal 1984.

### Strumentazione di laboratorio

Galvanostati/potenziostrati a canale singolo e multicanale, Dry box (atmosfera di Argon, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub><1 ppm), Stazione per test di PEMFC e DMFC, TGA, Analizzatori di risposta in frequenza (100 kHz -1 mHz), Mini coater a rullo, Mini doctor blade e spin coater, Microbilancia al quarzo, pHmetro, conduttimetro, Coulometro Karl Fisher, Titolatore automatico, Analizzatore laser delle dimensioni delle particelle, Mulino planetario, Forni, Forno tubulare, Forno a microonde scientifico, Metallizzatore, Pressa con controllo di temperatura, Apparato per misure spettroelettrochimiche (UV/Vis/NIR), Apparato per misure di conducibilità a 4 punte, Apparato per porosimetria (micro e mesopori) e misure di adsorbimento di acqua sulla base di isoterme di adsorbimento di gas, Setacciatore analitico di polveri, Elettrodi a disco rotante

### Progetti di Ricerca dal 2005 ad oggi

2005-2008 FISR2001 (Sviluppo di membrane protoniche composite e di configurazioni elettrodiche innovative per celle a combustibile con elettrolita polimerico)

2006-2008 PRIN2005 (Materiali nanostrutturati per batterie al litio di interesse per l'elettronica mobile, i dispositivi biomedicali ed il controllo dell'ambiente)

2006-2008 Contratto UE(Ionic liquide-based hybrid power supercapacitor) ILHYPOS

2008-2009 PRIN 2007 (Litio ferro fosfato come materiale catodico per batterie al litio per HEV e per l'accumulo di energia da fonti rinnovabili intermittenti)

2009-2010 Progetto CARIPO (Sistemi catalitici innovativi esenti da platino per celle a combustibile con membrane a scambio protonico (PEMFCs) per un trasporto sostenibile)

2009-2010 Progetto ENI (Batterie innovative al litio per accumulo da sorgenti di energia rinnovabili e per un trasporto su strada sostenibile)

2009-2014 Accordo di Collaborazione MSE-ENEA

2011-2013 Contratto UE (Advanced Fluorinated Materials for High Safety, Energy and Calendar Life Lithium Ion Batteries) AMELIE - VII Programma Quadro FP7-2010-GC-ELECTROCHEMICAL STORAGE (contract no. 265910)

2011-2013 Contratto UE (Lithium-Air Batteries with split Oxygen Harvesting and Redox processes) LABOHR - VII Programma Quadro FP7-2010-GC-ELECTROCHEMICAL STORAGE (contract no. 265971)

I risultati del Progetto sono stati oggetto di 2 lavori a stampa, 3 presentazioni orali e 2 presentazioni poster.

**Reduced graphene oxide in cathode formulations based on  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,**

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, J. Electrochem. Soc., 162 (10) A2174-A2179 (2015)

**The Role of Modified Graphene in Cathode Formulations for Lithium-Ion Batteries,**

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, Electrochemical Society Transactions, 66 (8) 139-147 (2015)

Comunicazioni orali

**The role of modified graphene in cathode formulations for lithium-ion batteries**

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, 227th Meeting Electrochemical Society, Chicago (USA), 24-28/5/15

**Effect of modified graphene oxide on high-voltage cathode materials for high energy lithium-ion batteries**

F. De Giorgio, C. Arbizzani, L. Da Col, M. Mastragostino, F. Soavi, Energy, Science & Technology Int. Conf. Exhib., Karlsruhe (Germany), 20-22/5/15

**L'effetto del grafene nelle formulazioni catodiche per batterie litio-ione ad elevata energia.**

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, Scuola Nazionale dei Nuovi Materiali ed Energie Sostenibili, Bressanone 13-16/07/2015

Presentazioni poster

**The role of modified graphene in cathode formulations for lithium-ion batteries.**

C. Arbizzani, L. Da Col, F. De Giorgio, M. Mastragostino, F. Soavi, Giornate dell'Elettrochimica Italiana (GEI2015), Bertinoro 20-24/9/15

**Water-soluble binders in cathode formulations for Li-ion batteries**

C. Arbizzani, F. Bigoni, L. Da Col, F. De Giorgio, F. Soavi, Giornate dell'Elettrochimica Italiana (GEI2015), Bertinoro 20-24/9/15