



Ricerca di Sistema elettrico

Catalizzatori a base di ftalocianine per batterie litio aria

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici



POLITECNICO
DI TORINO



CATALIZZATORI A BASE DI FTALOCIANINE PER BATTERIE LITIO ARIA

Silvia Bodoardo, Carlotta Francia, Julia Amici
(Politecnico di Torino, Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Ottimizzazione dell'elettrodo positivo in batterie Litio-aria"

Responsabile scientifico ENEA: Margherita Moreno

Responsabile scientifico Politecnico di Torino: Prof.ssa Silvia Bodoardo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DELL'ELETTRODO VETROSO DI CARBONIO IN AMBIENTE APROTICO	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEL SOLVENTE TEGDME UTILIZZANDO UN ELETTRODO DI CARBONIO VETROSO	6
2.3 STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DELL'ELETTRODO MODIFICATO CON LE CO FTALOCIANINE IN AMBIENTE APROTICO.....	11
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CATODI BASE DI $PcCo$ ALL'INTERNO DELLA CELLA LITIO/ARIA, ON TECNICHE GALVANOSTATICHE.....	13
3 CONCLUSIONI	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	18

Sommario

La cella ricaricabile litio/aria converte l'energia chimica del litio e dell'ossigeno in energia elettrica durante il processo di scarica. A questo sistema è associato un valore elevato di densità di energia teorica. La cella litio/aria è composta da un anodo di litio metallico, un catodo poroso che permette la diffusione dell'ossigeno e un elettrolita aprotico. Il sistema è caratterizzato da alte sovratensioni di scarica e di ricarica, per questo motivo è necessario promuovere la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) e la sua evoluzione (OER). Durante il processo di scarica il principale prodotto della reazione è il perossido di litio che si accumula sulla superficie e nei pori del catodo, contribuendo alla sua passivazione. Per questa ragione, l'uso di un catalizzatore al catodo è di fondamentale importanza per ridurre le sovratensioni e garantire un'efficienza di ricarica migliore.

1 Introduzione

In questa sezione si considera la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) e la reazione inversa di ossidazione (OER) su un elettrodo vetroso di carbonio modificato con cobalto ftalocianine. La riduzione dell'ossigeno sull'elettrodo modificato con differenti concentrazioni di ftalocianine di Co è stata studiata per mezzo di tecniche elettrochimiche come l'elettrodo rotante e la voltammetria ciclica. Le curve voltammetriche hanno evidenziato un contributo ben definito per la riduzione dell'ossigeno, indicativo della sua riduzione elettrocatalitica. I risultati ottenuti sono stati discussi sulla base dell'attività catalitica e sono stati proposti possibili meccanismi di reazione. L'obiettivo di questo lavoro è di estendere l'uso delle metallo-ftalocianine come elettro-catalizzatori nelle celle litio/aria. A questo scopo, alla caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi modificati è seguita una caratterizzazione delle prestazioni del materiale al catodo di una cella Litio/aria.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

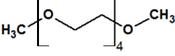
L'obiettivo generale di questo lavoro ha riguardato lo studio della attività elettrocatalitica di elettrodi modificati con Cobalto-ftalocianine nei confronti della riduzione dell'ossigeno in ambiente aprotico. In dettaglio, all'interno di questa ricerca si sono approfonditi i seguenti punti:

1. Studio e caratterizzazione dell'elettrodo vetroso di carbonio in ambiente aprotico.
2. Individuazione del potenziale di ossidazione dell' H_2O_2 utilizzando come elettrodo di lavoro un elettrodo di platino, per la determinazione dei perossidi in ambiente aprotico.
3. Studio e caratterizzazione dell'elettrodo vetroso di carbonio modificato con le Co ftalocianine in ambiente aprotico.
4. Caratterizzazione dei catodi a base di cobalto ftalocianine all'interno della cella litio/aria, con tecniche galvanostatiche. In questa trattazione si prende in considerazione anche l'effetto del legante nella preparazione del catodo e della sua possibile decomposizione durante l'operatività della cella.

2.1 Studio e caratterizzazione dell'elettrodo vetroso di carbonio in ambiente aprotico.

Lo studio ha riguardato inizialmente l'uso di DME come solvente aprotico. Questo solvente è stato scelto basandosi sui dati di letteratura che dimostrano che gli eteri risultano essere molto più stabili nei confronti delle specie radicaliche, come i super-ossidi, rispetto a altri solventi quali carbonati, inizialmente utilizzati nelle applicazioni Litio/aria [1-3]. Inoltre, il DME presenta alcune caratteristiche interessanti quali un'elevata solubilità dell'ossigeno e una bassa viscosità, se paragonato ad altri solventi organici. Bisogna notare però che il DME presenta alcune problematiche associate al suo utilizzo nelle celle litio/aria. Pertanto, se da una parte la bassa viscosità permette una buona diffusione dell'ossigeno, ad essa è associata anche un'elevata volatilità che causa la veloce evaporazione del solvente stesso [4]. Nelle celle Litio/aria, la scarica galvanostatica si protrae per tempi relativamente lunghi, in flusso continuo di O_2 , e ciò rende tale solvente non particolarmente adatto a queste condizioni operative. In generale, eteri a catena più lunga, con un maggior peso molecolare, risultano stabili nei confronti dell'anodo metallico di litio e meno volatili [5]. Per tale ragione, in questo studio è stato considerato anche un etere quale il TEGDME. Tale solvente, risulta essere piuttosto stabile all'interno della cella Litio/aria, soprattutto nei riguardi degli intermedi di reazione generati dalla riduzione dell'ossigeno, ma presenta una tensione di vapore più alta del DME, in questo modo si possono limitare le problematiche associate all'evaporazione del solvente [6]. Tali caratteristiche ne giustificano l'impiego nelle celle litio/aria [4, 6-9]. Le caratteristiche fisico-chimiche del DME e del TEGDME sono riportate nella Tabella 1.

Tabella 1 Caratteristiche fisico-chimiche degli eteri

Solvente	Peso molecolare g mol ⁻¹	Struttura	Viscosità η (Cp, 25°C)	Solubilità dell'ossigeno (mM cm ⁻³)	Tensione di vapore (KPa, 25°C)
DME	90		0.455	9.57	6.4 (20°C)
TEGDME	222		4.05	4.43	<1.33

2.2 Caratterizzazione del solvente TEGDME utilizzando un elettrodo di carbonio vetroso come elettrodo di lavoro.

Attraverso la tecnica della voltammetria ciclica si è studiato il comportamento elettrochimico del solvente TEGDME addizionato a 0.1M di LiClO₄ come elettrolita di supporto. Lo studio è stato condotto utilizzando una cella ermetica a tre elettrodi, dove l'elettrodo di lavoro è un elettrodo di carbonio vetroso, un elettrodo di Pt come contro-elettrodo e un elettrodo di riferimento Ag/AgCl (KCl sat.). Tutte le misure sono state eseguite a una velocità di rotazione di 10 mV/s. Prima della misura il sistema è stato saturato con Argon, flussando il gas nella soluzione per 30 minuti. Nel voltammogramma in Fig. 1, si riportano i risultati ottenuti a vari intervalli di potenziale, corrispondenti a -1.3 e 1.0V (linea azzurra), -2.0 e 1.0V (linea nera) e -1.5 – 1.5V (linea rossa). In accordo con i profili di potenziale ottenuti, si riscontra un segnale di ossidazione con un valore di E_{pa} di 1.1V. La Fig. 2 mostra la risposta del potenziale di ossidazione ottenuta attraverso la tecnica di voltammetria a impulso differenziale, si osserva un picco di potenziale ben definito a 1.1 V. Tale segnale è associato alle reazioni di decomposizione del solvente, precedentemente osservato da Gittleson et. Al. [10].

Tale processo potrebbe influenzare direttamente le reazioni di scarica e di ricarica della batteria Li/aria.

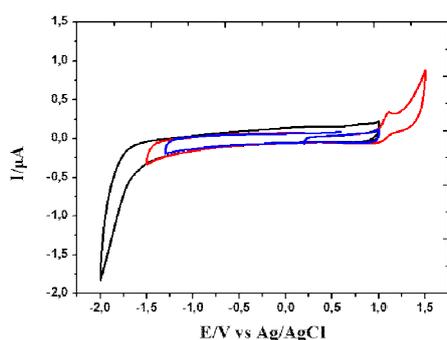


Fig. 1 Profilo voltammetrico dell'elettrodo vetroso di carbonio in 0.1M LiClO₄ TEGDME, soluzione satura di Ar, in differenti intervalli di potenziale, alla velocità di scansione di 10mV/s, 10 cicli.

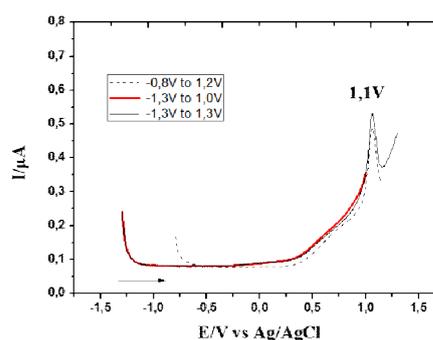


Fig. 2 Profilo ottenuto dalla voltammetria a impulso differenziale, dell'elettrodo vetroso di carbonio in 0.1M LiClO₄ TEGDME, soluzione satura di Ar, in differenti intervalli di potenziale.

Sulla base delle risposte voltammetriche, si è potuto individuare l'intervallo di potenziale più adeguato per le successive misure in presenza di ossigeno, tra -1.3V e 1.0V. Di seguito, si riporta un'analisi dettagliata con un elettrodo di platino. Tale analisi è risultata necessaria perché per la determinazione del perossido di idrogeno generato attraverso la riduzione dell'ossigeno, si utilizza un elettrodo circolare di platino (Pt ring). Inizialmente l'analisi è stata condotta utilizzando il DME, poi sostituito dal TEGDME, (Fig. 3) e successiva

addizione di 10 μ L di H₂O₂ 30% w/w, corrispondenti a una concentrazione di 13 mM. In DME, per l'ossidazione di H₂O₂, si osserva un potenziale E_{pa} vicino al valore di 0.2V, mentre in TEGDME il valore risulta intorno a 0.4V. Questa differenza nei potenziali potrebbe essere associata alla maggior viscosità del TEGDME rispetto a quella del DME, circa 10 volte superiore. Tale parametro influenza la diffusione delle specie verso la superficie dell'elettrodo e può comportare una attività minore, in quanto l'intensità della corrente per l'ossidazione di H₂O₂ risulta minore in TEGDME che in DME. Inoltre, per analizzare il comportamento cinetico del sistema, lo studio è stato condotto a diverse velocità di scansione, da 500 mV/s a 5 mV/s. Dai dati rilevati in entrambi i solventi, si osserva che i potenziali di ossidazione vengono traslati verso valori più negativi al diminuire della velocità di scansione, mentre i potenziali di riduzione si spostano verso valori più positivi. Questo indica che i processi di ossidazione e riduzione sono favoriti alle velocità più basse, e che prevale un regime di diffusione.

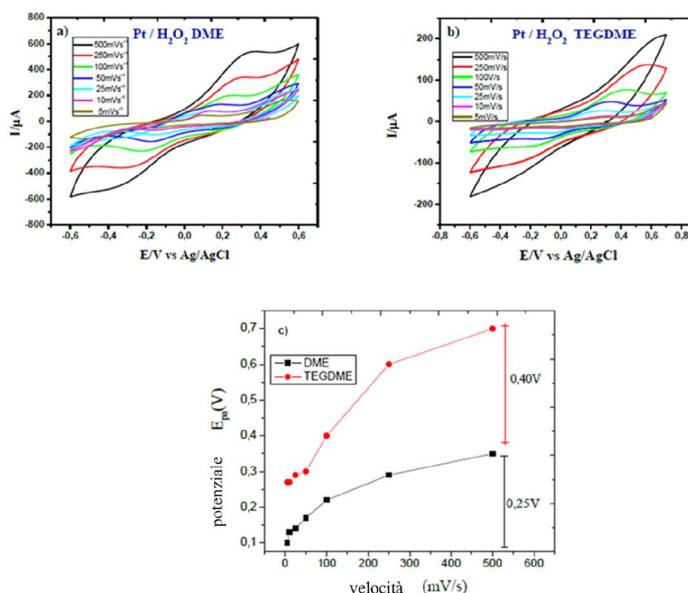


Fig. 3 Profilo ottenuto dalla voltammetria, elettrodo Pt in 9.8 mM H₂O₂ in DME (a), in TEGDME (b), analisi dei potenziali di ossidazione per H₂O₂ in funzione della velocità di scansione in DME (nero) e TEGDME (rosso)(c)

Per determinare il tipo di meccanismo che governa la reazione di trasferimento di carica sulla superficie dell'elettrodo, è stata valutata la dipendenza della corrente di picco in funzione della velocità di scansione, in scala logaritmica. Attraverso questa relazione, è possibile ottenere un andamento lineare, dalla pendenza della retta si possono ricavare informazioni sul meccanismo che governa il sistema. Valori di pendenza intorno a 0.5 rendono conto di un processo controllato dalla diffusione, valori intorno a 1.0 indicano processi controllati dall'adsorbimento, mentre valori intermedi si riferiscono a processi misti [11]. Dalla Figura 4 si osservano chiaramente due tendenze differenti in 9.8 mM H₂O₂/DME. A velocità maggiori di 25 mV / s, il valore della pendenza è 0.6 (R² = 0.99848) per cui il sistema è controllato dalla diffusione, mentre a basse velocità (inferiori a 25 mV / s) il valore della pendenza aumenta a 0.7 indicativo di un controllo misto. Per il sistema in 9.8 mM H₂O₂ in TEGDME si osserva un solo andamento la cui pendenza ha un valore di 0.7 (R² = 0.99607). Ciò dimostra che sia a basse e ad alte velocità il processo è misto, per cui nel caso del TEGDME, il trasporto delle specie reagenti verso la superficie dell'elettrodo ha una maggior influenza sul sistema rispetto al DME, dovuto alle differenze strutturali dei due solventi.

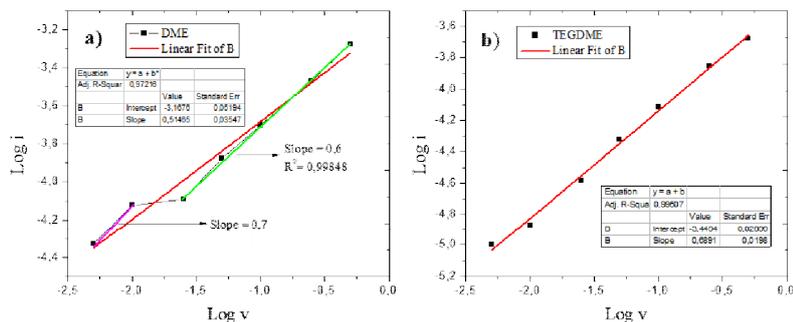
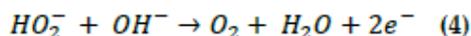
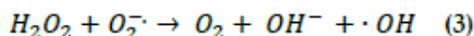
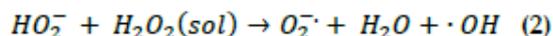
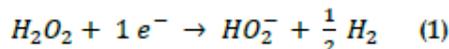


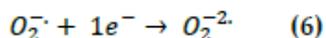
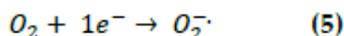
Fig. 4 Logaritmo del picco di corrente di ossidazione (Log I_p) versus logaritmo della velocità di scansione (Log v), a) DME e b) TEGDME. Elettrodo di Pt, 9.8 mM H_2O_2 .

La reazione di ossido-riduzione H_2O_2 è piuttosto complessa dato che possono generarsi diversi prodotti di reazione, come descritto nelle reazioni 1-6 [12]. Inoltre, esistono evidenze sperimentali che la reazione dipenda dalla superficie dell'elettrodo e dalla composizione dell'elettrolita. Sebbene diversi meccanismi siano stati proposti per questa reazione in ambiente acquoso, ci sono poche informazioni sulla reazione in ambiente aprotico.

In ambiente aprotico sono riportati i seguenti meccanismi di reazione [12]:



Inoltre, in presenza di ossigeno, possono verificarsi le seguenti reazioni:



Per evidenziare la formazione di specie radicaliche, sono state condotte misure attraverso la tecnica di electron spin resonance (EPR).

In questo caso è stato utilizzato DMPO (200mM) come spin trap. L'ossidazione dell' H_2O_2 è stata condotta in situ, applicando il potenziale determinato precedentemente attraverso voltammetria ciclica. Gli spettri sono stati registrati in presenza e in assenza di 10 μ L H_2O_2 al 30% e in presenza di Li_2O_2 .

La Figura 5A mostra lo spettro del solvente addizionato a 0.1M $LiClO_4$ e in assenza del perossido. Lo spettro è assegnato al radicale del carbonio. Tale risultato dimostra che il solvente subisce delle reazioni di decomposizione allo stesso potenziale in cui avviene la ossidazione del perossido. Data l'intensità del segnale estremamente bassa, si può presumere che anche la quantità di radicali formati sia molto piccola.

La Figura 5B mostra lo spettro attribuibile al confinamento del radicale superossido. Lo spettro in Figura 5C è stato registrato in presenza di perossido di litio. Si riscontrano principalmente i radicali del carbonio attribuibili alla decomposizione del sovente. L'alta intensità dei segnali rispetto allo spettro di riferimento (Fig. 5A) è indicativa della presenza di specie radicaliche dell'ossigeno. Tali specie, radicali idrossido e superossido, reagiscono con il solvente attraverso il trasferimento di un atomo di idrogeno, causando un aumento nella concentrazione dei radicali del carbonio.

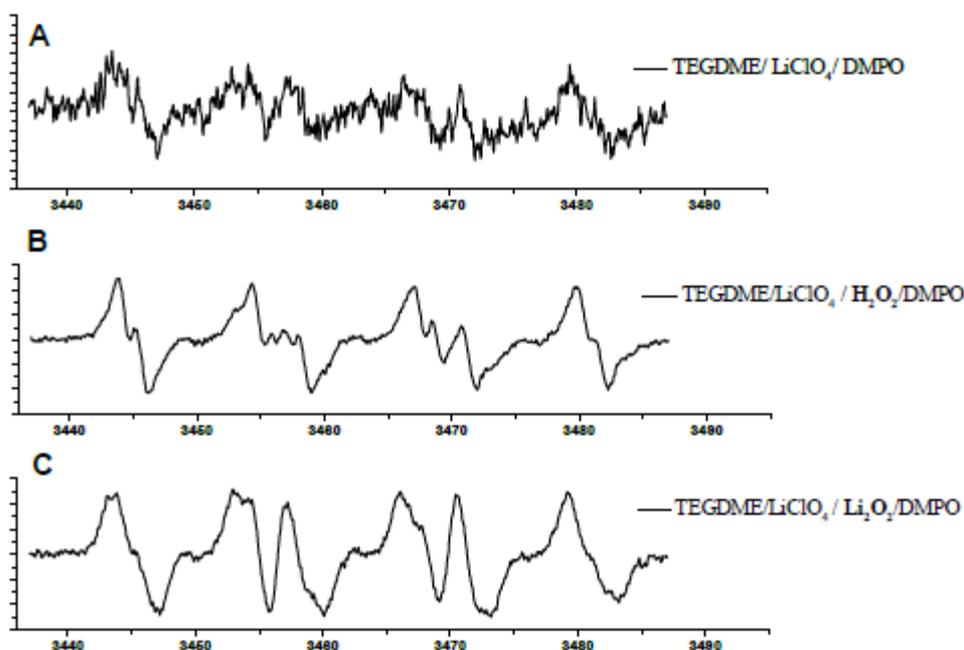


Fig. 5 A) spettro di 0.1M LiClO_4 in TEGDME. B) 0.1M HClO_4 in LiClO_4 in TEGDME/ H_2O_2 , C) 0.1 M LiClO_4 in TEGDME/ Li_2O_2 . In tutti gli spettri è stato utilizzato 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO).

Le specie radicaliche osservate tramite misure EPR concordano perfettamente con quelle riportate attraverso i meccanismi di reazione 1-6. Inoltre, si è evidenziata la decomposizione del solvente che è in accordo con i risultati ottenuti dalla voltammetria ciclica e che hanno evidenziato un processo di ossidazione al potenziale di 1.1V. L'aggiunta di Li_2O_2 inoltre, comporta un aumento della concentrazione delle specie radicaliche in TEGDME, rispetto alla sola presenza di H_2O_2 . Per studiare il processo di ORR in TEGDME (0.1M LiClO_4), si è effettuata una prima analisi in presenza e in assenza di ossigeno. In Figura 6 si riporta la risposta dell'elettrodo in assenza (linea a punti) e in presenza (linea continua) di ossigeno. Nel voltammogramma, si osserva un picco catodico con un valore di potenziale catodico $E_{pc} = -0.74\text{V}$ e un picco anodico con $E_{pa} = 0,30\text{V}$. Il profilo concorda con quanto riportato in letteratura [10]. Il valore di inizio della ORR è -0.32V .

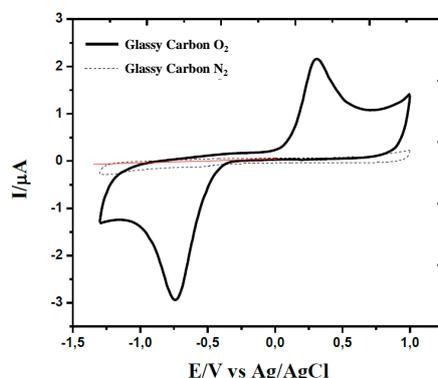


Fig. 6 Profilo voltammetrico del glassy carbon in assenza e in presenza di ossigeno in 0.1 M LiClO_4 in TEGDME. Velocità di scansione di 10mV/s .

In base alla risposta ottenuta in Fig. 6, l'elettrodo mostra una differenza di potenziale pari a $\Delta E_p = 1.0\text{V}$. Questo valore è caratteristico di un processo irreversibile, ed è molto diverso rispetto a quello reversibile di

$\Delta E_p = 0.059V$ riportato in letteratura. L'irreversibilità del processo è confermata dai voltammogrammi riportati in Figura 7, ottenuti a diverse velocità di scansione. Si può osservare come lo spostamento verso potenziali più negativi aumenti con la velocità di scansione (all'incirca uno spostamento di 0.4 V da 1mV/s a 100mV/s), che evidenzia cinetiche di reazione particolarmente lente.

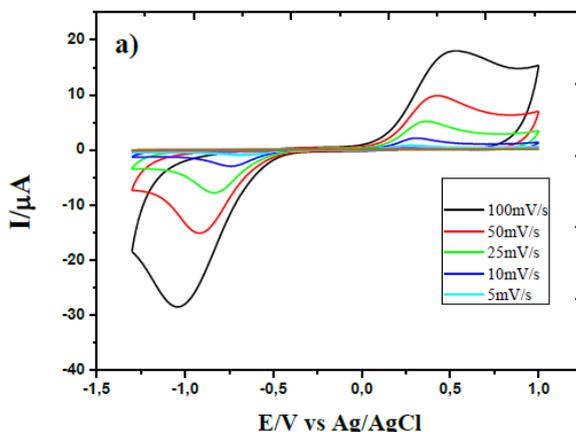


Fig. 7 Profili voltammetrici del glassy carbon in presenza di ossigeno in 0.1 M LiClO₄ in TEGDME a diverse velocità di scansione.

Per determinare il tipo di meccanismo che governa il sistema durante il processo ORR, si sono studiate le curve della corrente di picco in funzione della radice quadrata della velocità di scansione il cui valore della pendenza è di circa 1.1 (R2 = 0.98913). Questo valore indica che il processo è controllato da adsorbimento.

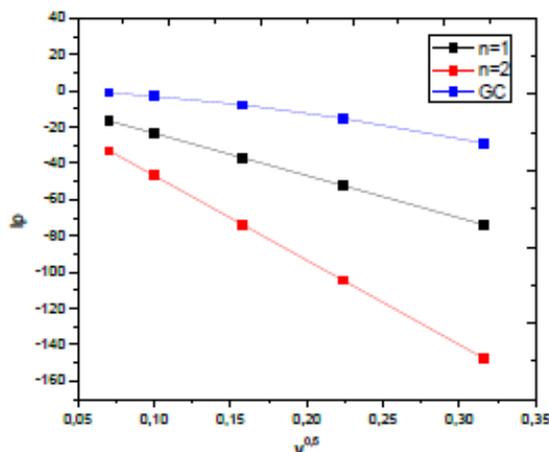
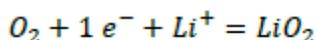


Fig. 8 Curve I_p vs. $v^{0.5}$, riferite al processo ORR sull'elettrodo glassy carbon, curva rossa processo con $n=2$, curva nera si riferisce a un processo in cui il trasferimento di elettroni è pari a $n=1$, curva blu dati sperimentali ottenuti.

L'andamento osservato è in accordo con il valore teorico $n = 1$ e coincide con i dati riportati in letteratura per un sistema composto dal glassy carbon in solventi eterei¹⁰.

Per questo sistema si può considerare che abbia luogo la reazione seguente:



2.3 Studio e caratterizzazione dell'elettrodo vetroso di carbonio modificato con le Co ftalocianine in ambiente aprotico.

Lo studio ha riguardato inizialmente la caratterizzazione della superficie dell'elettrodo modificata in atmosfera inerte. I picchi sono stati identificati dai dati di letteratura del Co ftalocianina (PcCo) in ambiente aprotico. Al picco I con $E_{pc} = 0.70V$ è associato il segnale della coppia redox $CoIII / CoII$, il picco II con $E_{pc} = -0.50 V$ alla coppia redox $CoII / CoI$, e il picco III con $E_{pc} = 0.90V$ ai processi dovuti all'anello della ftalocianina.

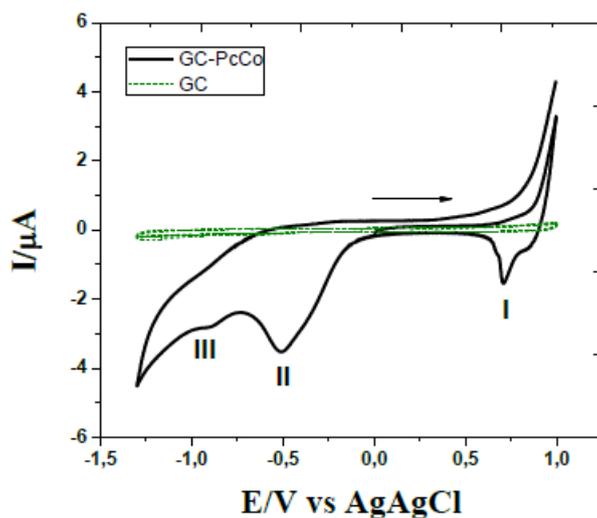


Fig. 9 Profilo voltammetrico di un elettrodo modificato con PcCo in 0.1M $LiClO_4$ in TEGDME (N_2). Velocità di scansione: 10 mV / s.

L'attività catalitica nei confronti dell'ORR per elettrodo modificato è stata studiata attraverso la voltammetria ciclica in presenza di ossigeno, alla velocità di scansione di 10 mV / s. I voltammogrammi mostrano chiaramente la presenza di due picchi a $E_{pc} I = -0.51V$ e $E_{pc} II = -0.80V$. A -1.14 V si insinua un terzo processo di riduzione, non identificato. Nel tratto anodico si osserva un picco a $E_{pa} IV = 0.34V$. Il picco anodico è generato dalle specie I, II e III, e si tratta di un processo irreversibile. Il valore di ΔE_p tra il processo I e il processo III è 0.85V e tra i processi II / III è 1.2V. La reazione di riduzione dell'ossigeno inizia al potenziale vicino a 0.1V. In presenza di ossigeno, dal secondo ciclo l'intensità dei picchi di corrente inizia a diminuire e si osserva uno spostamento del potenziale di inizio riduzione dell'ossigeno verso valori più negativi di 0.32V, tra il primo e il quinto ciclo. Questo andamento è confermato dai dati riportati in letteratura [10], per la riduzione dell'ossigeno in TEGDME, DME e DMSO con elettrodi di Pt, Pd e Au e si spiega con la formazione di prodotti irreversibili che disattivano la superficie dell'elettrodo. Per quanto concerne l'attività catalitica, è stato osservato che sull'elettrodo modificato con PcCo la riduzione dell'ossigeno avviene a un potenziale che è più positivo di 0.33V rispetto a quanto si osserva con l'elettrodo non modificato. Inoltre si osservano due picchi di riduzione che rendono conto del cambiamento del meccanismo di reazione. Per quanto concerne il processo di ossidazione, tale processo avviene ad un potenziale simile a quello osservato sul glassy carbon (0.30V).

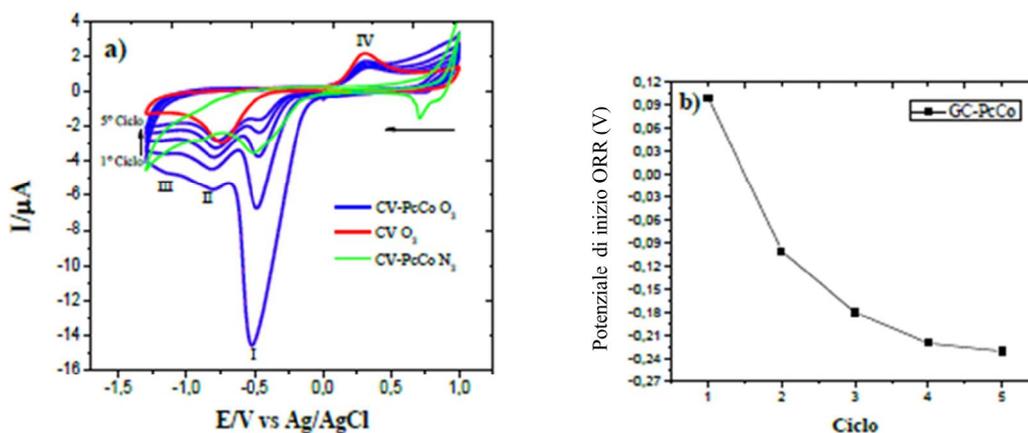


Fig. 10 a) Profilo voltammetrico di un elettrodo modificato con PcCo in assenza di ossigeno (curva verde) e in presenza di ossigeno (curva blu) in 0.1M LiClO₄ in TEGDME. Velocità di scansione: 10 mV / s. b) Spostamento del potenziale di inizio ORR in funzione del numero cicli.

Studi sugli elettrodi modificati con PcCo a differenti velocità di scansione hanno evidenziato un comportamento simile a quello osservato con l'elettrodo non modificato. Si è potuta osservare una dipendenza del potenziale dalla velocità di scansione, inoltre il processo risulta più reversibile al diminuire della velocità di scansione.

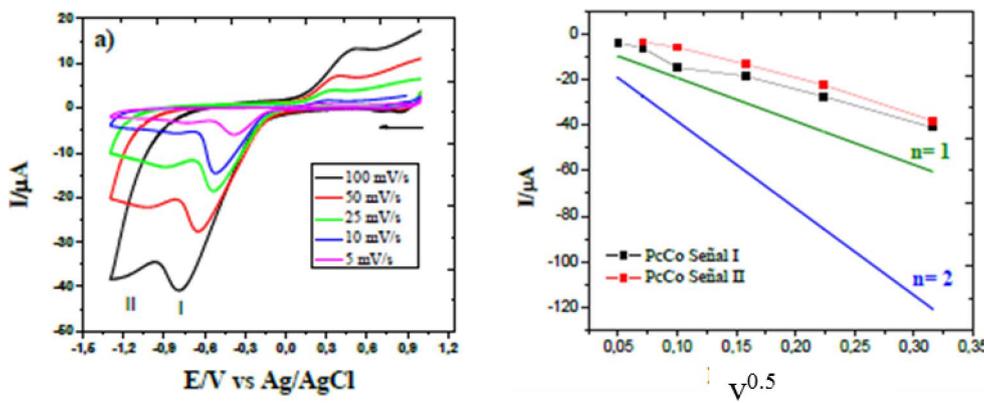
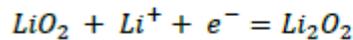
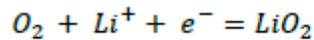
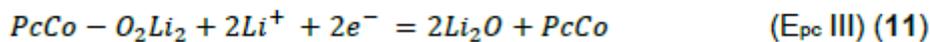
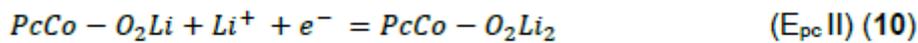
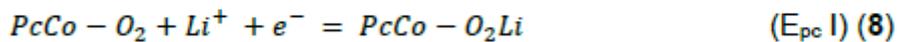


Fig. 11 a) Profilo voltammetrico di un elettrodo modificato con PcCo in presenza di ossigeno in 0.1M LiClO₄ in TEGDME a varie velocità di scansione, b) corrente di picco catodico (I_p) verso la radice quadrata della velocità di scansione, per ORR con un elettrodo modificato PcCo.

Per entrambi i picchi I e II si sono determinate le rette di I_p vs $v^{0.5}$ da cui si sono estrapolati i valori di pendenza, ottenendo per il processo I un valore di 0.63 ($R^2 = 0.95123$), che indica che il processo è ampiamente controllato dalla diffusione e per il processo II un valore di 0.82 ($R^2 = 0.9985$), quindi vicino a 1, che indica un processo misto (Fig. 11 b)). Sulla base di questi risultati, si può stabilire che la riduzione dell'ossigeno su PcCo comporta la formazione dell'intermedio superossido, mentre il secondo processo comporta la sua riduzione con formazione del perossido di litio.



Il catalizzatore PcCo riduce la barriera di energia di attivazione per il trasferimento di elettroni convertendo l'ossigeno nell'intermedio superossido. L'adsorbimento diretto di ossigeno sulla superficie dell'elettrodo risulta in una diminuzione della sovratensione di riduzione dell'ossigeno. L'intermedio superossido viene stabilizzato attraverso la formazione di un complesso accettore/donatore, che comporta l'interazione tra gli orbitali 3d del Co^{+2} , parzialmente pieni, e gli orbitali 2p del superossido. Tali orbitali contengono un elettrodo spaiato nello strato di valenza e da qui la formazione del complesso. Di conseguenza i picchi ottenuti dalla voltammetria ciclica possono essere attribuiti alle seguenti reazioni:



Il meccanismo proposto è in accordo con il numero di elettroni calcolati attraverso l'equazione di Randles-Sevcik. Secondo i processi 7-11, la riduzione dell'ossigeno avviene attraverso una prima riduzione che comporta il trasferimento di un elettrone e che genera il prodotto LiO_2 (Epc I). In seguito, questa specie può subire un processo di riduzione attraverso il trasferimento di un elettrone, per dare Li_2O_2 (Epc II). Parte del Li_2O_2 prodotto può subire un processo di riduzione attraverso lo scambio di 2 elettroni, formando Li_2O (Epc III). Basandoci sul meccanismo proposto PcCo facilita la formazione del Li_2O_2 .

2.4 Caratterizzazione dei catodi a base di cobalto ftalocianine all'interno della cella litio/aria, con tecniche galvanostatiche.

Per la caratterizzazione del PcCo all'interno della cella Li/aria, si sono prese in considerazione miscele omogenee diverse corrispondenti a: catalizzatore, carbon black (Shawinigan Black AB50, Chevron Corp., USA, qui indicato come Csw) e legante. In questo studio si è anche considerata l'influenza del legante, per questo motivo si sono preparati elettrodi con PVdF e Nafion litiato come leganti. Le proporzioni utilizzate sono riportate in Tabella 2 e sono relative alla massa dei vari componenti del catodo.

Tabella 2 Composizione in massa delle formulazioni catodiche

PVdF (20 wt%)		Nafion (20 wt %)	
PcCo (%wt)	Csw (wt %)	PcCo (%wt)	Csw (wt %)
10	70	10	70
20	60	20	60

Il primo aspetto qui considerato è l'ottimizzazione della quantità di catalizzatore nella preparazione del catodo. Si è considerato inizialmente il comportamento di catodi aventi le proporzioni riportate in Tabella 2. La preparazione dei catodi prevede il mescolamento dei componenti della miscela (legante, Csw e catalizzatore) con l'utilizzo di un opportuno solvente, N-metil-2 pirrolidone (NMP) per 4 ore. Si procede con la stesa della miscela con il doctor blade su un foglio di carbone commerciale (GDL: gas diffusion layer) poroso. In questo studio, si è scelto un GDL Sigracet 24BA, (SGL Technologies). Per tutti i catodi lo spessore della stesa risulta di 300 μ m. Dopo successiva essiccazione a 55°C, si preparano gli elettrodi circolari (18mm di diametro, 2.54 cm²) che vengono successivamente essiccati in vuoto a 120°C per 6 ore. I catodi sono poi trasferiti direttamente nella glove box.

Per la caratterizzazione elettrochimica dei catodi nelle celle Li/aria, i vari componenti della cella sono stati assemblati all'interno di una glove box (Mbraun Labstar) a quattro guanti. L'anodo della cella è costituito da un disco di litio (18 x 0,2 mm, Chemetall s.r.l.) mentre i separatori sono in fibra di vetro (18 x 0,65 mm, ECC1-01-0012-A/L). L'elettrolita utilizzato è una soluzione di 0.5M di LiClO₄ in TEGDME. La cella elettrochimica utilizzata è del tipo ECC-Air (EL-Cell, GmbH), che permette l'ingresso diretto dell'ossigeno al catodo (Fig.12).



Fig. 12 Cella Li/aria EL-Cell, GmbH.

La caratterizzazione elettrochimica è stata condotta utilizzando un ciclatore per batterie Arbin BT-2000. La cella è stata mantenuta in flusso di ossigeno (3.5 ml/min) per 6 ore a circuito aperto prima di effettuare la scarica galvanostatica. Le celle sono state scaricate a corrente costante di 0.1 mAcm^{-2} , in un intervallo di potenziale tra 2.25V e 4.4V vs Li^+/Li . La Figura 13 a) mostra le curve di scarica e di ricarica di celle assemblate con un catodo privo di PcCo e costituito solamente dall'80% in peso di Csw e 20% di legante. Considerando come legante il Nafion litiato (Csw-Nafion) si è ottenuta una efficienza di ricarica (rapporto in percentuale tra capacità in carica e quella in scarica) di 81.3%; con capacità in scarica pari a 3175 mAh/g e una capacità di carica di 2579 mAh/g. Nel caso in cui si consideri il PVdF come legante il catodo Csw -PVdF presenta una capacità di scarica maggiore, pari a 6350 mAh/g con una capacità di carica corrispondente a 370 mAh/g. Tali valori comportano una efficienza di ricarica estremamente bassa, pari a 5.8%. Polimeri fluorinati quali PVdF, nonostante la presenza di un legame forte tra carbonio e alogeno, sono instabili e tendono a reagire con il Li_2O_2 o con le specie radicaliche che si formano durante il processo di scarica. La stabilità del polimero dipende inoltre dalla presenza di impurezze e tal tipo di catalizzatore utilizzato al catodo. Al contrario, il Nafion litiato risulta molto più stabile e non sembra reagire con il Li_2O_2 . L'effetto dovuto alla presenza di PcCo all'interno del catodo si può osservare nella Figura 13 b) dove sono riportate le curve di scarica e ricarica di celle contenenti 10% e 20% in peso di PcCo. In entrambi i casi non si osserva un aumento della capacità di scarica rispetto al catodo non catalizzato, ma l'effetto è evidente sull'efficienza di ricarica. Il profilo di ricarica di questi catodi presenta due plateau a 3.51V(I) e a 4.12 V(II) mentre il processo di scarica avviene al potenziale di 2.64 V, con un ΔV di 0.87 e 1.48V rispetto ai plateau (I) e (II). Per cui il catalizzatore PcCo risulta efficace nella decomposizione del Li_2O_2 , promuovendo il processo di evoluzione dell'ossigeno (OER, oxygen evolution reaction).

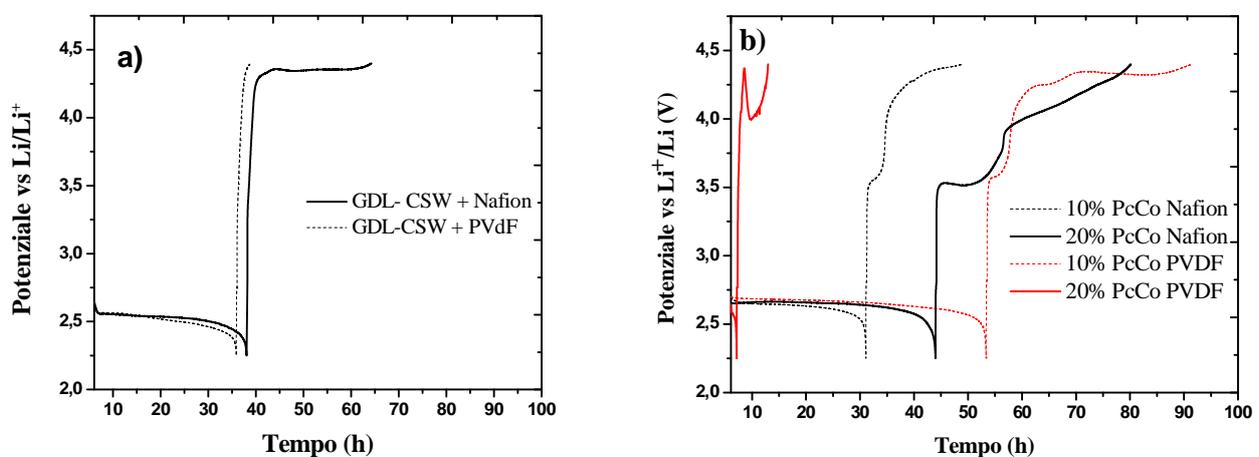


Fig. 13 a) Cella Li/aria scaricata e ricaricata a corrente di 0.1 mA/cm^2 , catodo Csw e leganti Nafion e PVdF. b) Cella Li/aria scaricata e ricaricata a corrente di 0.1 mA/cm^2 , catodi contenuti 10% e 20% in peso di PcCo e leganti Nafion e PVdF

Inoltre in presenza di PcCo, l'effetto del legante sembra essere meno importante sull'efficienza di ricarica almeno per percentuali del 10% di PcCo. Utilizzando Nafion come legante e 20% in peso di PcCo si ottengono capacità di scarica del tutto comparabili al catodo Csw, ma con efficienza di ricarica del 94.7%. In Tabella 3 vengono riportati i valori di capacità degli elettrodi riferiti alla massa (in g) di catalizzatore presente sul GDL.

Table3. Potenziale a circuito aperto (OCV), capacità specifiche e efficienza di ricarica degli elettrodi

catodo	OCV (V)	Capacità in scarica (mAh/g)	Capacità in carica (mAh/g)	Efficienza di ricarica %
CSW/PVdF	2.90	6350	370	5.8
CSW/Nafion	3.04	3175	2579	81
10% PcCo/PVdF	3.07	4979	4021	81
20% PcCo/Nafion	3.07	3175	3007	94.7

Successivamente si è condotto uno studio sulla ciclabilità delle celle attraverso scariche e ricariche condotte in galvanostatica alla corrente di 0.1 mAcm^{-2} ma limitando il tempo della scarica a un 20% del valore ottenuto in regime di scarica completa. Inoltre si è fissato un intervallo di potenziale di lavoro da 2.5V a 4.3V.

Durante la scarica completa, infatti, i prodotti solidi che si formano (ossidi di litio) tendono ad accumularsi nei pori del catodo, riducendo progressivamente la capacità e limitando l'efficienza di ricarica. La Figura 14 riporta la risposta della cella in assenza di catalizzatore utilizzando Nafion litiato come legante al catodo. La cella ha mostrato limitata ciclabilità, dato che dal quinto ciclo in poi il rapporto tra la scarica e la ricarica diminuisce drasticamente da 560/516 mAh / g a 96 / 72mAh / g.

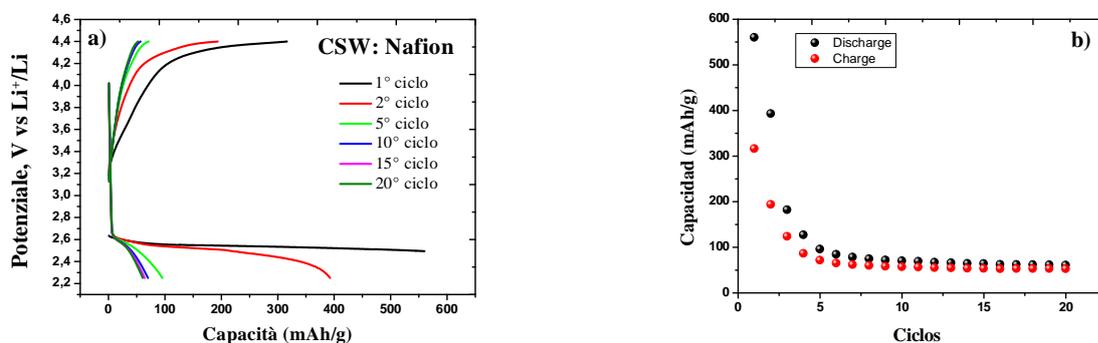


Fig. 14 a) Cella Li/aria scaricata e ricaricata a corrente di 0.1 mA/cm^2 , limitando il tempo di scarica a un 20% della scarica totale; catodo Csw e legante Nafion.

La cella con il catodo di PcCo/Nafion ha mostrato una capacità maggiore rispetto a quella senza catalizzatore e anche una maggior efficienza nella ricarica, che viene mantenuta fino al decimo ciclo. In termini di efficienza fino al quinto ciclo i valori si assestano intorno al 90%.

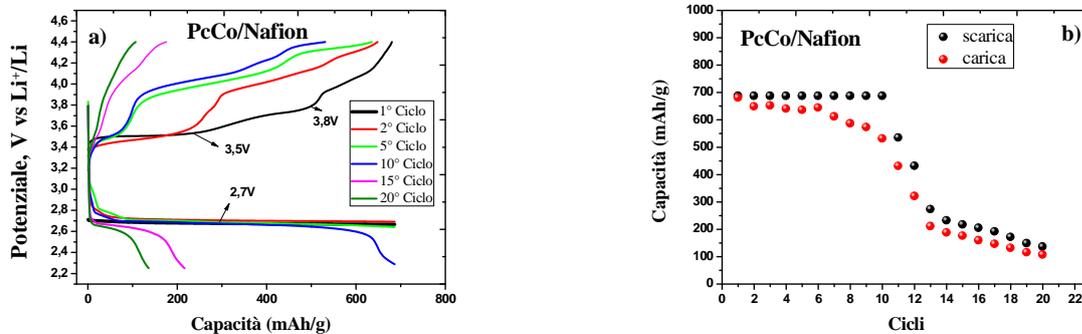


Fig. 15 a) Cella Li/aria scaricata e ricaricata a corrente di $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, limitando il tempo di scarica a un 20% della scarica totale; catodo PcCo e legante Nafion.

Inoltre, anche in questo caso, si osserva un notevole effetto del catalizzatore sul processo di ricarica e sulla diminuzione della sovratensione associata alla decomposizione del perossido di litio. Questo implica che i prodotti di scarica possono essere ossidati ad un potenziale inferiore rispetto a 4.2V, in questo modo si riescono a limitare notevolmente le reazioni parassite quali la decomposizione dell'elettrolita. L'effetto del catalizzatore sulla scarica non risulta essere molto evidente, in quanto il processo di scarica avviene a un potenziale prossimo a quello di equilibrio che corrisponde alla formazione del litio perossido.

3 Conclusioni

Dai risultati ottenuti in questo lavoro si è potuto osservare che l'utilizzo del catalizzatore PcCo, al catodo di una cella litio/aria, comporta una notevole riduzione della sovratensione di carica. Si possono così prevenire reazioni parassite associate alla decomposizione dell'elettrolita e garantire una maggior efficienza di ricarica con un conseguente aumento del numero di cicli di scarica e di carica della cella. Inoltre si è potuto evidenziare una netta influenza del legante usato nella preparazione del catodo poroso. Anche in assenza di catalizzatore l'impiego di un legante stabile quale il Nafion litiato aumenta notevolmente le prestazioni elettrochimiche della cella.

4 Riferimenti bibliografici

1. Zhang, L. L.; Wang, Z. L.; Xu, D.; Zhang, X. B.; Wang, L. M., The development and challenges of rechargeable non-aqueous lithium-air batteries. *International Journal of Smart and Nano Materials* 2013, 4 (1), 27-46.
2. Akhtar, N.; Akhtar, W., Prospects, challenges, and latest developments in lithium-air batteries. *International Journal of Energy Research* 2015, 39 (3), 303-316.
3. Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W., Lithium - Air Battery: Promise and Challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2010, 1 (14), 2193-2203.
4. Trahey, L.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Kang, S. H.; Hardwick, L. J.; Freunberger, S. A.; Bruce, P. G.; Thackeray, M. M., Activated Lithium-Metal-Oxides as Catalytic Electrodes for Li-O₂ Cells. *Electrochemical and Solid State Letters* 2011, 14 (5), A64-A66.
5. Tan, P.; Wei, Z. H.; Shyy, W.; Zhao, T. S., Prediction of the theoretical capacity of non-aqueous lithium-air batteries. *Applied Energy* 2013, 109, 275-282.

6. Black, R.; Oh, S. H.; Lee, J. H.; Yim, T.; Adams, B.; Nazar, L. F., Screening for Superoxide Reactivity in Li-O₂ Batteries: Effect on Li₂O₂/LiOH Crystallization. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (6), 2902-2905.
7. Geng, D. S.; Ding, N.; Hor, T. S. A.; Chien, S. W.; Liu, Z. L.; Wu, D.; Sun, X. L.; Zong, Y., From Lithium-Oxygen to Lithium-Air Batteries: Challenges and Opportunities. *Advanced Energy Materials* 2016, 6 (9).
8. Black, R.; Oh, S. H.; Lee, J.-H.; Yim, T.; Adams, B.; Nazar, L. F., Screening for Superoxide Reactivity in Li-O₂ Batteries: Effect on Li₂O₂/LiOH Crystallization. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (6), 2902-2905.
9. Amanchukwu, C. V.; Harding, J. R.; Shao-Horn, Y.; Hammond, P. T., Understanding the Chemical Stability of Polymers for Lithium-Air Batteries. *Chemistry of Materials* 2015, 27 (2), 550-561.
10. Guo, Z.; Dong, X.; Yuan, S.; Wang, Y.; Xia, Y., Humidity effect on electrochemical performance of Li-O₂ batteries. *Journal of Power Sources* 2014, 264, 1-7.
11. Zeng, J.; Nair, J. R.; Francia, C.; Bodoardo, S.; Penazzi, N., Aprotic Li-O₂ cells: Gas diffusion layer (GDL) as catalyst free cathode and tetraglyme/LiClO₄ as electrolyte. *Solid State Ionics* 2014, 262, 160-164.
12. Gallant, B. M.; Kwabi, D. G.; Mitchell, R. R.; Zhou, J. G.; Thompson, C. V.; Shao-Horn, Y., Influence of Li₂O₂ morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li-O₂ batteries. *Energy & Environmental Science* 2013, 6 (8), 2518-2528.
13. Zeng, J.; Francia, C.; Amici, J.; Bodoardo, S.; Penazzi, N., A highly reversible Li-O₂ battery utilizing a mixed electrolyte and a cathode incorporating Co₃O₄. *Rsc Advances* 2015, 5 (101), 83056-83064.

5 Abbreviazioni ed acronimi

PcCo: Cobalto ftalocianina

ORR: oxygen reduction reaction

OER: oxygen evolution reaction

PVdF: polivinilidenfluoruro

OCV: open circuit potential