



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di elettroliti non acquosi per celle sodio-ione e di controelettrodi carboniosi.

C. Arbizzani, M. Rahmanipour, J. Aricò, N. Albanelli, M. Di Carli



ALMA MATER STUDIORUM •
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Report RdS/PTR2019/113

Caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di elettroliti non acquosi per celle sodio-ione e di controelettrodi carboniosi.

C. Arbizzani¹, M. Rahmanipour¹, J. Aricò¹, N. Albanelli¹, M. Di Carli²

¹Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”, Università di Bologna

² Enea, Agenzia Nazionale Per Le Nuove Tecnologie, L’energia E Lo Sviluppo Economico Sostenibile, Via Anguillarese 301, 00123, Rome, Italy

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: *Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti*

Work package: *WP1 – Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA48 – Litio metallico come anodo per batterie post litio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “Sviluppo di elettroliti stabili per batterie sodio/ione e caratterizzazione dell’interfase dell’anodo di litio”

Responsabile scientifico ENEA: Mariasole Di Carli

Responsabile scientifico UNIBO: Catia Arbizzani

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SELEZIONE DELLA FORMULAZIONE PER IL CONTROELETTRODO CARBONIOSO UTILIZZANDO UN ELETTROLITA A BASE DI IONI LITIO....	5
2.2 MISURE IN SEMICELLE CON ELETTRODI AD INSERZIONE DI IONI SODIO.....	12
2.2.1 <i>Studio di catodi ad inserzione di sodio</i>	12
2.2.2 <i>Studio di anodi ad inserzione di sodio</i>	13
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	16

Sommario

Il compito dell'Università di Bologna era quello verificare la stabilità di un elettrolita che era stato studiato e caratterizzato nel precedente PAR. Tale elettrolita, che contiene il 95% di propilene carbonato (PC) e il 5% di fluoroetilene carbonato (FEC) presenta il vantaggio di non contenere solventi bassobollenti e perclorato di sodio come sale, entrambi poco desiderabili per l'applicazione pratica di celle elettrochimiche. Il sale è NaPF_6 1M, che comunque presenta ancora qualche problema, soprattutto a livello di purezza.

È stato proseguito e approfondito lo studio su anodi alternativi al sodio metallico per effettuare le misure su catodi e anodi in semicella senza utilizzare il sodio metallico, che è estremamente reattivo ed è esso stesso fonte di reazioni indesiderate all'interno della semicella. Alcune misure in semicella sono state effettuate a tre elettrodi utilizzando un elettrodo di litio metallico come riferimento per meglio valutare il comportamento dei catodi.

Per poter effettuare l'effetto dell'elettrolita su semicelle a base di materiali ad intercalazione di sodio sono inoltre state effettuate sintesi di materiali anodici e catodici per poter avere a disposizione un maggior numero di elettrodi da testare.

Le misure hanno dimostrato che è possibile utilizzare un mezzo elettrolitico più sicuro, sostituendo NaClO_4 e limitando o evitando l'uso del DMC, e più economico, utilizzando NaPF_6 alla sua concentrazione di saturazione. Tuttavia, è estremamente importante valutare tutti i componenti della cella poiché la presenza del PC, nonostante sia stata dimostrata la possibilità del suo utilizzo con anodi di *hard carbon*, potrebbe portare ad esfoliazione di alcuni materiali elettrodici. Per quanto riguarda l'utilizzo di un elettrodo alternativo al sodio, il problema principale è l'ottenimento di un materiale con una capacità specifica sufficientemente elevata per poter far fronte, con un processo di tipo capacitivo nell'intervallo di stabilità dell'elettrolita, al processo di inserzione/deinserzione dello ione sodio nell'elettrodo a intercalazione.

1 Introduzione

L'attività di ricerca dal titolo: "Caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di elettroliti non acquosi per celle sodio-ione e di controelettrodi carboniosi" affidata all'Università di Bologna con l'Accordo di collaborazione PAR 2019-2021 si inserisce nel Progetto 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti", Work package: "WP1 - Accumulo elettrochimico".

Sebbene le batterie sodio/ione stiano riscuotendo grandissimo interesse come sistemi di accumulo e conversione dell'energia per impianti di grandi dimensioni grazie all'abbondanza e al basso costo delle risorse di sodio, tali batterie hanno prestazioni inferiori rispetto alle batterie Li-ione in termini di densità di energia [1]. Pertanto, l'ottimizzazione della composizione dell'elettrolita gioca un ruolo chiave nello sviluppo di batterie Na-ione con elevate prestazioni elettrochimiche. Durante le attività di ricerca dello scorso PAR è stato selezionato un sistema elettrolitico costituito dal sale NaPF_6 e da propilene carbonato (PC, 95% p/p) e monofluoroetilene carbonato (FEC, 5% p/p) che verrà utilizzato per la formazione di un buon SEI sulla superficie dell'anodo [2]. Pertanto, abbiamo mantenuto fisso il mezzo elettrolitico e ci siamo concentrati sullo sviluppo di elettrodi carboniosi che possano essere utilizzati come controelettrodi al posto del sodio metallico per la caratterizzazione dei materiali elettrodici. Infatti, lo studio dei materiali per celle Na-ione viene effettuato solitamente con anodi di sodio metallico, molto più reattivo del litio e meno maneggiabile.

I materiali carboniosi studiati possono fungere da controelettrodo sia per la caratterizzazione di materiali catodici che per quella di materiali anodici per celle Na-ione [3]. Questi materiali, a base di carboni ad elevata area superficiale, sono sede principalmente di processi capacitivi, sono sicuri e non producono specie che potrebbero compromettere il funzionamento della cella [4]. Abbiamo studiato le variazioni delle proprietà elettrochimiche in funzione della natura dei leganti, della loro quantità percentuale nella formulazione, della natura e quantità dell'additivo conduttore o dell'aumento di materiale attivo fino al 95%. È stata eseguita la caratterizzazione chimico fisica mediante SEM e misure di conducibilità a 4 punte e la caratterizzazione elettrochimica in celle simmetriche. Gli elettrodi con le formulazioni più promettenti sono poi stati testati con anodi e catodi ad inserzione di ioni sodio.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Selezione della formulazione per il controelettrodo carbonioso utilizzando un elettrolita a base di ioni litio.

La selezione della formulazione per il controelettrodo carbonioso capacitivo è stata condotta sulla base delle caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche degli elettrodi ottenuti. Gli studi elettrochimici preliminari sono stati eseguiti, per comodità, utilizzando l'elettrolita convenzionale per le celle litio-ione, LP30. Gli elettrodi sono stati preparati utilizzando varie formulazioni, a partire da una base di 90% di carbonio Picactif (Ultra high activity, vegetable based, densità apparente 0,20-0,30 g/cm^3 , area superficiale BET 2315 m^2/g) come materiale attivo. Gli additivi conduttori utilizzati sono stati: carbonio Super P Erachem (densità 160 kg/m^3 , contenuto di carbonio 99,7 %, area BET 65.5 m^2/g) e Timrex SFG 44 special Graphite Timcal (ash 0,15%, max dimensione particelle $\leq 48 \mu\text{m}$). Sono stati utilizzati i leganti sodio carbossimetilcellulosa (Na-CMC, Sigma-Aldrich, ultra low viscosity), politetrafluoroetilene (PTFEp, Sigma-Aldrich, dimensione particelle maggiore di 40 μm), Teflon 30 N (PTFEs, Du Pont dispersione acquosa, contenuto solido PTFE in peso 60%, densità 1,5 g/cm^3).

Le polveri sono state mescolate aggiungendo poche gocce di etanolo (Sigma-Aldrich, > 98%) per rendere più morbida la pasta da cui si sono ricavati gli elettrodi. Gli elettrodi sono stati caratterizzati elettrochimicamente, in termini di quantità di carica per centimetro quadrato, per valutare la migliore composizione da utilizzare come controelettrodo per lo studio di elettrodi per cella sodio-ione. Per l'assemblaggio della cella è stato utilizzato l'elettrolita LP30 commerciale BASF (soluzione 1M di LiPF_6 in etilencarbonato/dimetilcarbonato 1:1 w/w), un separatore Whatman GF/D in fibra di vetro borosilicato

(dimensione pori 2,7 μm , spessore 0,67 mm) e litio metallico (300 μm di spessore, Chemmetal) per ricavare l'elettrodo di riferimento.

La Tabella 1 mostra la composizione nominale degli elettrodi preparati e la Tabella 2 mostra i pesi e le dimensioni degli elettrodi utilizzati per la caratterizzazione elettrochimica.

Tabella 1. Composizione nominale degli elettrodi carboniosi.

Formulazione	Picactif (%)	Super P (%)	Grafite SFG (%)	Na-CMC (%)	PTFEp (%)	PTFEs (μl)	Picactif % effettiva
A	90	5	0	0	5	120	74,0
B	90	0	0	10	0	40	83,9
C	90	5	0	5	0	120	74,0
D	90	5	0	5	0	40	83,9
E	90	0	5	5	0	120	74,0
F	95	2	0	3	0	40	88,6

Tabella 2. Caratteristiche dimensionali dei campioni caratterizzati elettrochimicamente in celle simmetriche.

Formulazione*	Area elettrodo	Materiale composito	Carico di Composito	Materiale attivo	Carico di massa attiva
<i>code</i>	<i>cm²</i>	<i>mg</i>	<i>mg cm⁻²</i>	<i>mg</i>	<i>mg cm⁻²</i>
A4	0.71	11.54	16.25	8.46	11.92
A8	0.68	11.66	17.15	8.55	12.57
Ba1	0,58	8,74	15,07	7,33	12.64
Ba2	0,6	8,75	14,58	7,34	12.24
Ca1	0,63	9,57	15,19	7.08	11.30
Ca2	0,56	9,85	17,59	7.29	12.90
Db1	0,58	12,77	22,02	10.71	18.57
Db2	0,59	12,91	21,88	10.83	18.26
Ea1	0,54	8,47	15,77	6.26	11.66
Ea5	0,55	8,52	15.52	6.30	11.48
Fa3	0,59	8,31	14,01	7,36	12,42
Fa6	0,62	8,44	13,54	7,48	12,00

Sono state eseguite caratterizzazioni chimico fisiche mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e misure di conducibilità elettronica a 4 punte.

La figura 1 mostra le immagini SEM del campione A e del campione D prima di sottoporli a cicli di carica e scarica. Possiamo notare che la composizione é piuttosto uniforme e sono ben visibili sia particelle che agglomerati di Picactif, e le particelle molto più piccole di Super P. In particolare, nel campione D, il legante CMC ha formato un reticolo tra gli agglomerati di carbone attivato. Nel campione A invece la presenza del legante PTFE non è evidente.

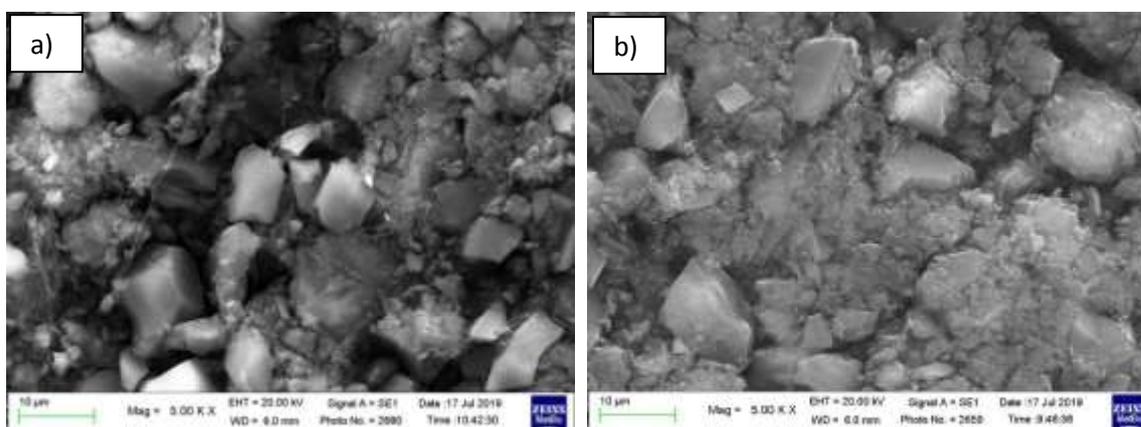


Figura 1. Immagini SEM della formulazione A (a) e D (b).

Dai valori della Tabella 3 possiamo notare che i campioni B ed E hanno valori molto alti di resistività, rispettivamente 26,41 ohm cm e 42,25 ohm cm e sono stati scartati nelle fasi preliminari della procedura di caratterizzazione elettrochimica. I campioni A, C e D sono quelli che hanno i minori valori di resistività. Facendo un confronto basato sulla composizione degli elettrodi, possiamo ipotizzare che nel campione B il legante Na-CMC (10%) abbia formato degli agglomerati di polimero isolante che rendono il campione piuttosto resistivo. Inoltre, sembra che la presenza dell'additivo conduttore sia indispensabile. Infatti, il campione C, che contiene il 5% di Na-CMC e il 5 % di Super P, ha valori decisamente più bassi di resistività rispetto al campione B. L'elettrodo che ha i minori valori di resistività è l'elettrodo A, che presenta il 5% di agente conduttore Super P. La piccola differenza tra i valori di resistività dei campioni A e C può dipendere dalla natura del legante utilizzato. Il campione F, che contiene il 3% di agente conduttore, ha valori intermedi tra C e B intorno 15-20 ohm cm, probabilmente per la minore quantità di additivo conduttore. Confrontando i campioni C e D, che presentano formulazioni simili, si vede che la maggiore quantità PTFE di C può essere la causa della sua maggiore resistività. Infine, la grafite (campione E) sembra essere un peggior conduttore rispetto al Super P.

Tabella 3. Valori di resistività dei diversi campioni elettrodi carboniosi. La composizione è in % in peso, tranne il PTFEs che è dato in μL . Pica= Picactif; SP= Super P; SFG= grafite

campione	composizione						$\rho = Rt [\Omega \text{ cm}]$
	Pica	SP	SFG	Na-CMC	PTFEp	PTFEs	
A	90	5	0	0	5	120	8.15
Ba	90	0	0	10	0	40	26.41
Bb	90	0	0	10	0	40	22.30
Ca	90	5	0	5	0	120	10.49
Cb1	90	5	0	5	0	120	9.86
Cb2	90	5	0	5	0	120	9.84
Da	90	5	0	5	0	40	8.57
Db	90	5	0	5	0	40	8.49
Ea	90	0	5	5	0	120	42.25
Eb	90	0	5	5	0	120	41.39
Fa	95	2	0	3	0	40	14.58
Fb	95	2	0	3	0	40	20.41

E' stata fatta una prima caratterizzazione elettrochimica di celle simmetriche a tre elettrodi con litio metallico come riferimento, elettrolita LP30 e separatore Whatman GF/D in fibra di vetro. Si è eseguita una procedura di caratterizzazione basata su misure di impedenza, voltammetrie cicliche e cariche e scariche galvanostatiche per confrontare gli elettrodi preparati e decidere quali di questi avessero i maggiori valori di capacità areale e potessero quindi essere utilizzati vantaggiosamente in batterie a sodio ione. La Figura 2 mostra gli spettri di impedenza (in modalità due elettrodi) delle celle con tutti i campioni e le Figure 3 e 4 riportano le voltammetrie cicliche (a tre elettrodi) dei soli campioni A, C, D e F quando operano rispettivamente come catodo (3-4.1 V vs Li^+/Li) e come anodo (1.3-3.0 V vs Li^+/Li).

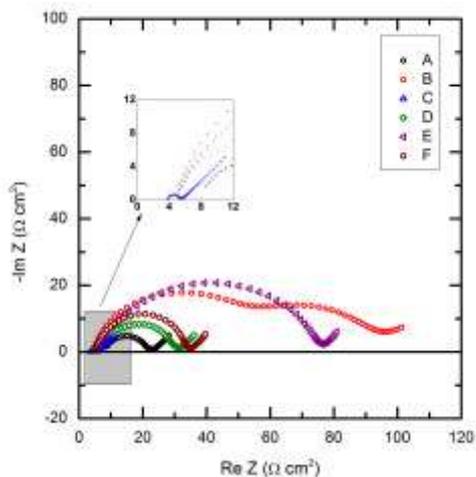


Figura 2. Spettri di impedenza (100 kHz-100 mHz, 10 punti/dec, 5 mV ac) delle celle simmetriche a due elettrodi contenenti i campioni con le diverse formulazioni e LP30 come elettrolita. Tutti gli spettri sono stati eseguiti con la cella nello stato scarico.

I diagrammi di Nyquist riportati nella Figura 2 non mostrano il tipico spettro di un materiale capacitivo, anzi sono ben evidenti un semicerchio, che descrive l'impedenza di un circuito in cui la capacitanza del doppio strato elettrico e la resistenza del trasferimento di carica all'interfase (che potrebbe essere anche riconducibile a processi inter grano, oltre che a reazioni parassite sulla superficie elettrodica) sono in parallelo, e la retta a 45°, regione che evidenzia i fenomeni di diffusione. L'origine del semicerchio è la resistenza dell'elettrolita. Dal grafico si nota che il campione C ha una resistenza al trasferimento di carica molto piccola e anche l'impedenza totale di questa cella, anche a valori bassi di frequenza, è piuttosto bassa, rendendo la formulazione C sicuramente promettente dal punto di vista della conducibilità elettronica. Questa caratteristica, tuttavia, potrebbe essere anche un limite in quanto una eccessiva reattività con il mezzo elettrolitico potrebbe portare a reazioni parassite indesiderate. Gli spettri dei campioni B e E presentano sicuramente impedenze molto grandi e confermano i risultati della misura a 4 punte.

Le Figure 3 e 4 mostrano le voltammetrie cicliche dei materiali A, C, D e F utilizzati come catodo (da 3,0 V a 4,1 V) e come anodo (da 3,0 a 4,1 V). Le misure sono state condotte a tre elettrodi, utilizzando come elettrodo di lavoro quello che dovrebbe fungere da catodo e successivamente, quello che dovrebbe fungere da anodo, in modo tale che lo stesso elettrodo lavori solo ed esclusivamente nella regione positiva o in quella negativa.

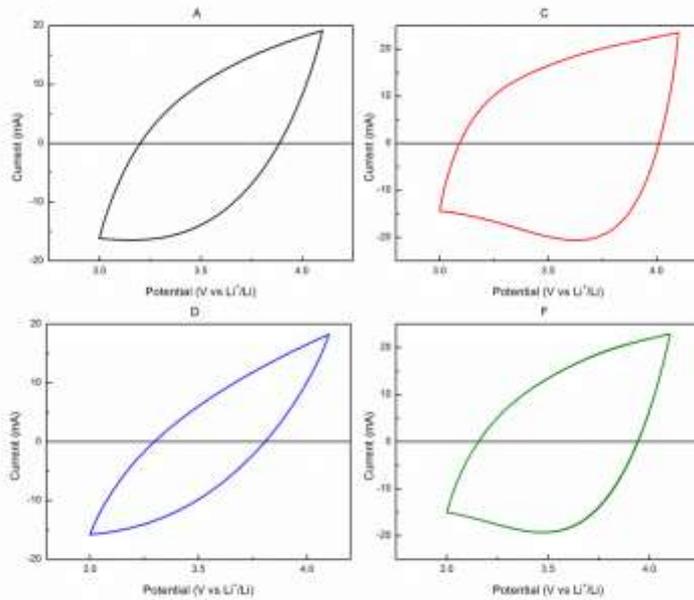


Figura 3. Voltammetrie cicliche di elettrodi di tipologia A, C, D e F in LP30 a 20 mV s^{-1} per un utilizzo come catodo.

La Tabella 4 riporta i valori di capacità e l'efficienza coulombica dei secondi cicli voltammetrici.

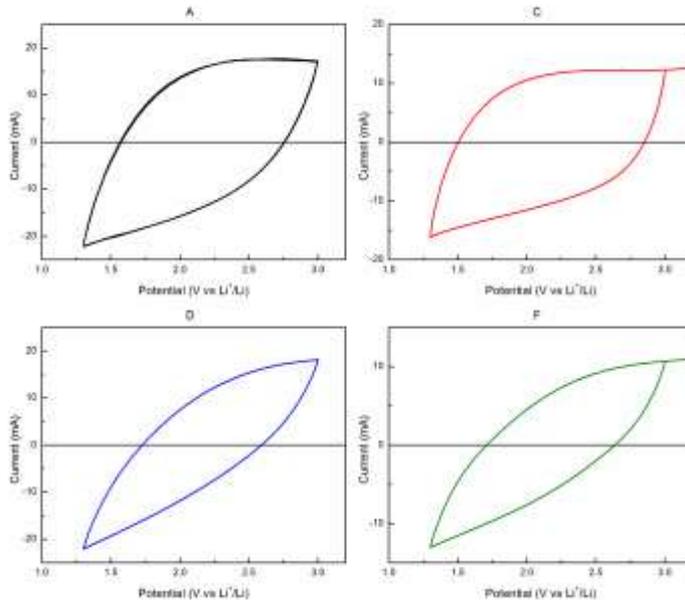


Figura 4. Voltammetrie cicliche di elettrodi di tipologia A, C, D e F in LP30 a 20 mV s^{-1} per un utilizzo come anodo.

Notiamo l'elettrodo con formulazione C è quello che esibisce i più alti valori di capacità se utilizzato nell'intervallo di potenziale del catodo, mentre A è quello che mostra i valori più elevati come anodo. Sulla base di questa misura, tuttavia, non è possibile correlare la formulazione alle prestazioni.

Tabella 4. Valori di capacità di diversi campioni elettrodi carboniosi quando lavorano come catodo e come anodo.

Campione	Elettrodo utilizzato come catodo		Elettrodo utilizzato come anodo	
	Q- (mAh/cm ²)	η%	Q+ (mAh/cm ²)	η%
A	-0,248	99,3	0,439	95,6
C	-0,401	98,8	0,375	92,9
D	-0,240	98,8	0,429	94,8
F	-0,361	99,2	0,248	89,2

Questo è in contrasto con quanto visto dalle misure di conducibilità elettronica. Tuttavia, poiché la CV è condotta in soluzione e quindi anche la bagnabilità dell'elettrodo influisce sulle prestazioni, è possibile che le differenze in conducibilità elettronica siano mitigate nello studio in liquido. I valori di capacità degli elettrodi utilizzati come anodi sono generalmente più alti rispetto a quelli degli elettrodi utilizzati come catodi a causa della più grande finestra di potenziale della scansione (1,7 V invece di 1,1 V), essendo tali materiali di tipo capacitivo come evidenziato anche dalla forma della loro voltammetria ciclica. Tuttavia, si osservano anche basse efficienze e questo pregiudica un po' il loro uso come anodi.

Sono stati eseguiti dei cicli di carica e scarica a 3 elettrodi in un intervallo di potenziale in carica 3,0 V a 4,1 V vs Li/Li⁺ e per l'elettrodo che funziona come anodo da 3,0 V a 1,3 V vs Li/Li⁺. Tali cicli sono riportati in Figura 6, che mostra i profili di potenziale dell'elettrodi positivi con formulazione A (nero) e D (rosso) e degli elettrodi negativi di formulazioni A (blu) e D (verde) durante i cicli galvanostatici di carica e scarica a 0,5 mA in cella simmetrica.

Successivamente sono stati eseguiti cicli di carica e scarica a 2 elettrodi in un intervallo di potenziale tra 0 e 2,5 V a diverse correnti: 0,5, 0,2, 0,1, 0,5 mA e i profili di voltaggio di cella e i valori di capacità areale sono riportati in Figura 6. I profili di voltaggio sono triangolari, tipici di un condensatore e si ha un andamento lineare del voltaggio con la capacità.

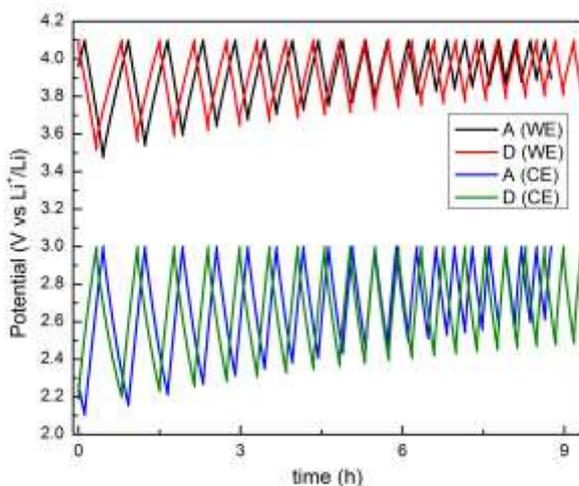


Figura 5. Cicli galvanostatici carica e scarica a 0,5 mA in cella simmetrica di campioni A e D. Profili di potenziale dell'elettrodi di lavoro (nero e rosso), del contro elettrodi (blu e verde).

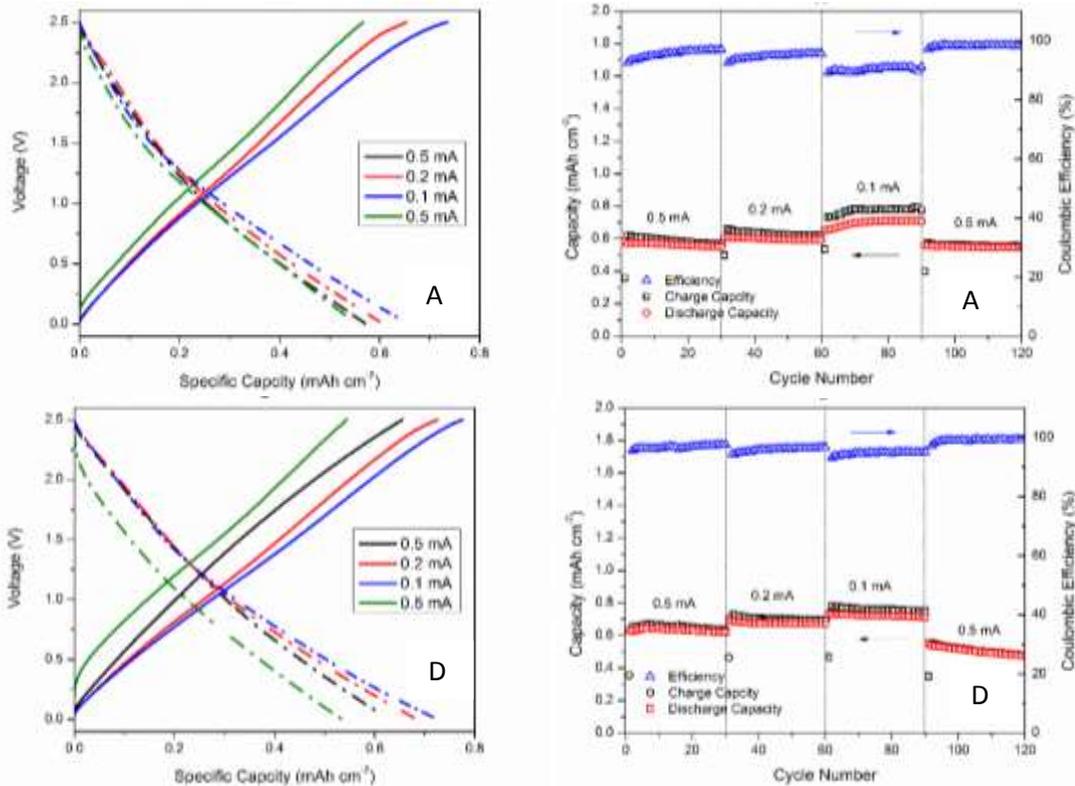


Figura 6. Profili di potenziale dei cicli di carica/scarica a diverse correnti e valori di capacità di carica, scarica ed efficienza coulombica in celle simmetriche a tre elettrodi con le formulazioni A e D e LP30 come elettrolita.

In Tabella 5 sono inoltre riportati i valori di capacità areale dei primi 20 cicli di carica e scarica galvanostatica a 0,5 mA riportati in Figura 6.

Tabella 5. Valori di capacità dei cicli di carica/scarica a 0,5 mA degli elettrodi A e D mostrati in Figura 6.

Campione	Ciclo	Capacità areale (scarica) mAh /cm ²	η%
A	2	0,573	92,5
	10	0,570	94,8
	20	0,559	96,6
	30	0,549	97,0
D	2	0,625	95,7
	10	0,640	96,5
	20	0,630	96,9
	30	0,620	97,6

Le celle con entrambe le formulazioni mostrano un calo delle prestazioni che potrebbe essere dovuto alla presenza di reazioni indesiderate. Le immagini SEM effettuate post mortem sugli elettrodi e riportate in Figura 7 hanno evidenziato la presenza di uno strato che potrebbe essersi accresciuto in seguito a reazioni dell'elettrodo con il mezzo elettrolitico.

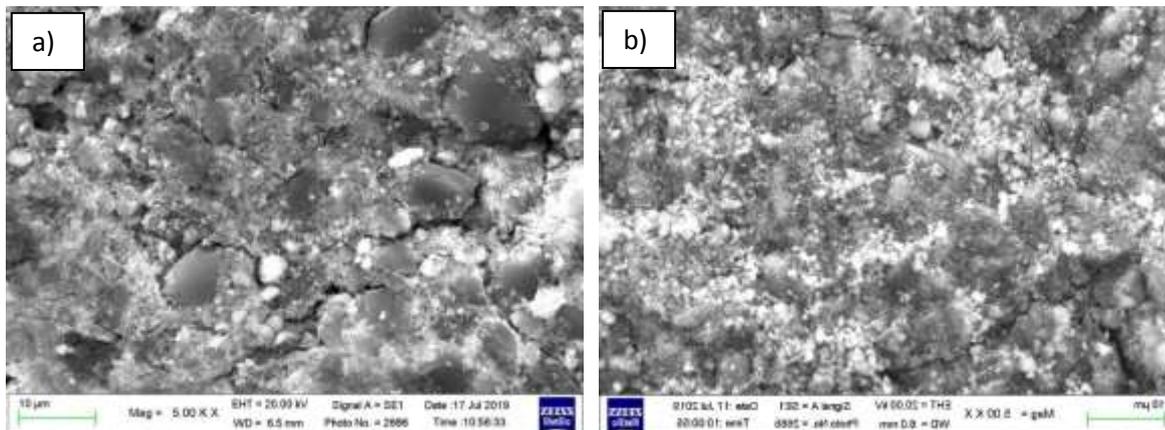


Figura 7. Immagini SEM della formulazione A (a) e D (b) dopo le misure elettrochimiche.

Il campione D mostra i valori più alti di capacità specifica tra tutti i campioni, in linea con una minore quantità di legante, minore anche di quella del campione A (40 uL invece che 120 uL di dispersione di PTFE), e una maggiore quantità di materiale attivo, 74,0% e 84,0% per A e D, rispettivamente.

Possiamo ora trarre alcune conclusioni sulla composizione dell'elettrodo. Abbiamo dimostrato di poter sintetizzare un elettrodo praticamente a secco (40 µl di legante dispersione di teflon e altri 0,5 ml di etanolo) che esibisce valori di capacità specifica soddisfacenti nella finestra di potenziale di nostra scelta. L'additivo conduttore Super P è stato selezionato rispetto alla grafite. I valori di capacità areale, sia in carica che scarica, diminuiscono leggermente all'aumentare del numero di cicli e si osserva un aumento del potenziale anodico. L'efficienza coulombica è buona, ma ancora ottimizzabile. In sintesi, abbiamo dimostrato che i campioni D e A possono essere utilizzati come controelettrodi per una rapida caratterizzazione di catodi e di anodi ad inserzione di litio, anche se dovremo risolvere problemi legati alla stabilità.

2.2 Misure in semicelle con elettrodi ad inserzione di ioni sodio.

2.2.1 Studio di catodi ad inserzione di sodio

Poiché il nostro interesse è focalizzato sulle celle agli ioni di sodio, abbiamo misurato la capacità di carica e scarica di un catodo ad inserzione di ioni sodio $\text{NaLi}_{0,2}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_\delta$ (6.6 mg/cm², C3, preparato da ENEA) [5] utilizzando un contro elettrodo di formulazione A (12,5 mg/cm²) in una semicella con PC:FEC e NaPF_6 1 M (PF1M) come elettrolita. La Figura 8 mostra i potenziali elettrodici e il voltaggio di cella di carica e scarica alla corrente di 0,21 mA in modalità 3 elettrodi [6].

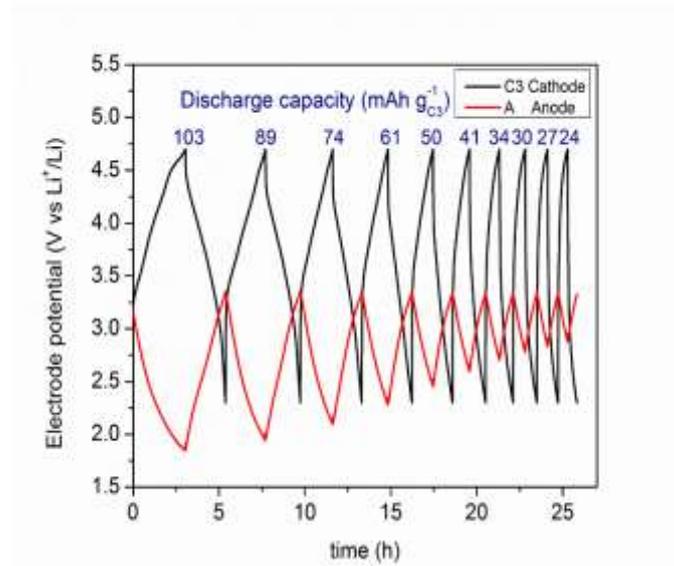


Figura 8. Potenziali elettrodi durante i cicli di carica e scarica galvanostatici a 0,21 mA in modalità 3 elettrodi.

Con questo tipo di catodo si osserva una inversione delle polarità tra gli elettrodi a fine scarica e pertanto non è consigliato.

2.2.2 Studio di anodi ad inserzione di sodio

Abbiamo quindi misurato la capacità di carica e scarica di un anodo $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP), un materiale anodico da noi sintetizzato e caratterizzato [7, 8]. Le Figure 9 e 10 riportano le immagini TEM, SEM e lo spettro XRD con i pattern di riferimento. Per la caratterizzazione elettrochimica abbiamo utilizzato un contro elettrodo di formulazione D in una semicella con PF1M. L'elettrodo è composto da $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ come materiale attivo (70%), polivinilidenefluoruro (PVDF) come binder (10%) e Super P (20%) come agente conduttore. Nonostante in questo caso ciascun elettrodo si mantenga nell'appropriato intervallo di potenziale e la capacità di scarica sia piuttosto elevata, l'efficienza coulombica è piuttosto bassa. Probabilmente questo non è un problema legato al contro elettrodo, in quanto si osserva una certa stabilità durante il ciclaggio, ma al materiale anodico che necessita di ulteriore ottimizzazione.

Sicuramente questo elettrodo, preparato utilizzando anche grafene ossido in fase di sintesi, potrebbe essere più sensibile alla presenza di PC nel mezzo elettrolitico. Infatti, alla fine dei cicli di carica/scarica, si è osservato il totale distacco del materiale dal collettore di corrente costituito da Al ricoperto di carbone, come si può vedere dalla Figura 9. Ulteriori indagini sono in corso.

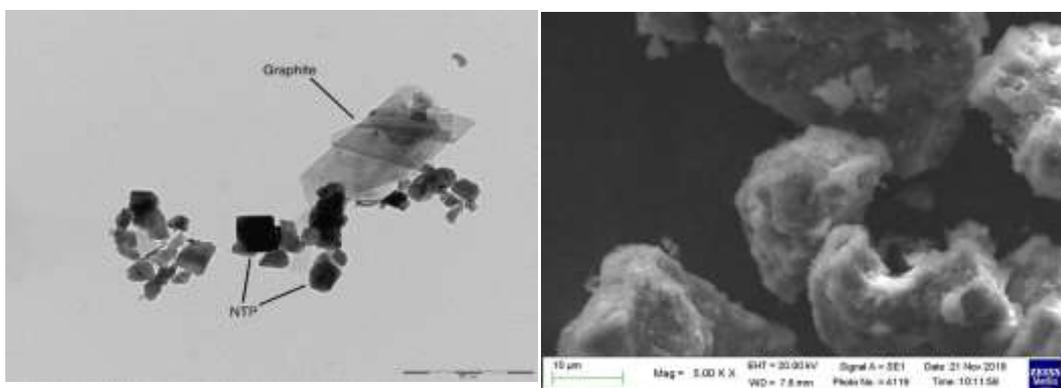


Figura 9. Immagini TEM e SEM della polvere di NTO ottenuta.

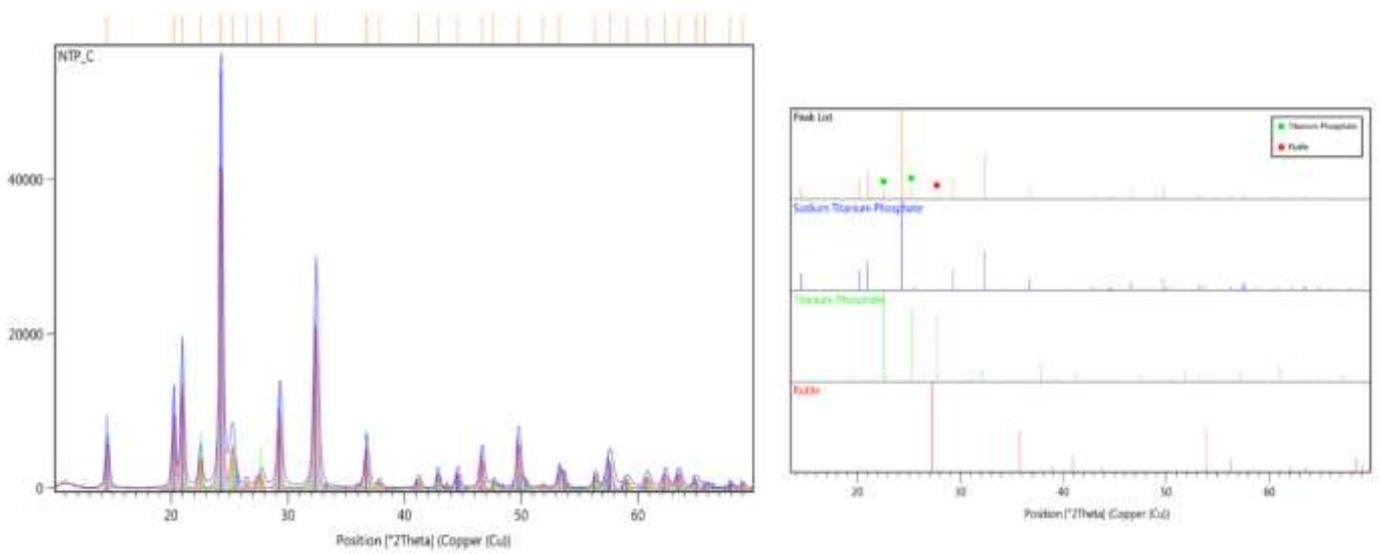


Figura 10. Spettri XRD di NTO e confronto con i pattern di riferimento.

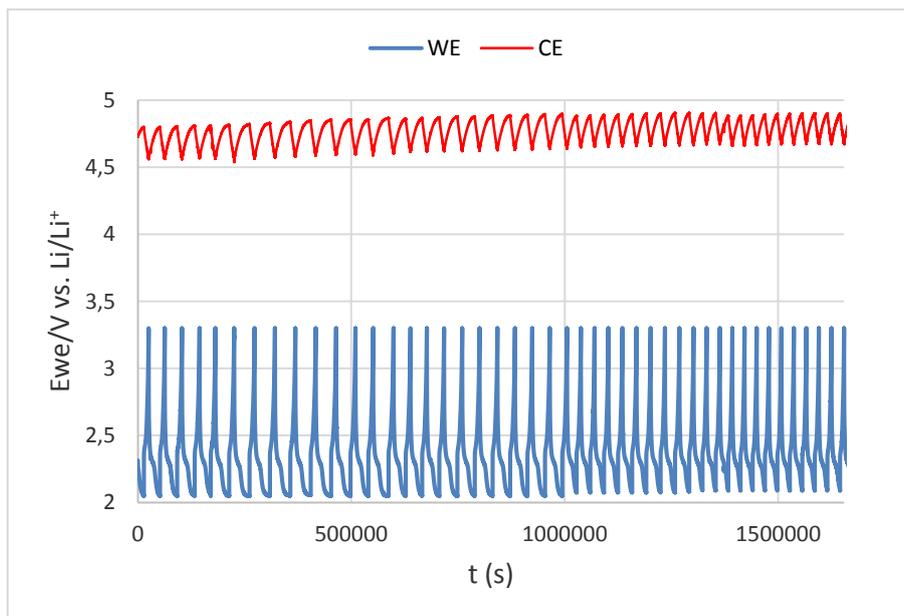


Figura 11. Potenziali elettrodi durante i cicli di carica e scarica galvanostatici a 0,025 mA in modalità 3 elettrodi.



Figura 12. Immagine dell'elettrodo dopo i ripetuti cicli di carica/scarica.

3 Conclusioni

In questo primo anno sono stati preparati elettrodi a base di carbone attivato, nuovi catodi e nuovi anodi ad inserzione di sodio. Attraverso una preparazione praticamente a secco con leganti differenti siamo arrivati a selezionare e standardizzare due composizioni di elettrodi. I risultati delle CV in configurazione simmetrica dimostrano la possibilità di questi elettrodi di operare in una finestra di potenziale compresa tra 1,3-3,0 V e 3,0-4,1V vs Li/Li⁺.

Il campione D in cella simmetrica mostra una capacità specifica in scarica di 0,632mA/cm² a 0,5 mA. Questi valori si confrontano con i corrispondenti valori di 0,564 mA/cm² per il campione A.

Sia A che D mostrano relativamente buone prestazioni quando sono utilizzati come contro elettrodi per la caratterizzazione di nuovi materiali. Il campione D mostra una maggiore stabilità derivante dalla sua maggiore efficienza coulombica, quindi potrà avere prestazioni migliori per un maggior numero di cicli.

I risultati preliminari dei test su A come candidato come contro elettrodo per studiare i materiali elettrodici per batterie sodio-ione sono stati relativamente soddisfacenti allo stadio iniziale, si è osservato un aumento progressivo del potenziale anodico durante il ciclaggio, e una inversione delle polarità degli elettrodi, comportamento che costituisce un fattore limitante. Tuttavia, lo studio dell'anodo NTO ha dimostrato che questi elettrodi carboniosi sembrano più adatti per studiare un anodo piuttosto che un catodo. Ulteriori studi dovranno essere condotti, probabilmente anche cambiando il mezzo elettrolitico o pretrattando il Picactif prima dell'uso per limitare la presenza di reazioni parassite.

4 Riferimenti bibliografici

1. D. Larcher, J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage" *Nature Chemistry* **7** (2015) 19-29.
2. Y. Fang, L. Xiao, Z. Chen, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, "Recent Advances in Sodium-Ion Battery Materials", *Electrochemical Energy Reviews* **1** (2018) 294-323.
3. H. Kang, Y. Liu, K. Cao, Y. Zhao, L. Jiao, Y. Wang, H. Yuan, "Update on anode materials for Na-ion batteries", *J. Mater. Chem.* **A3** (2015) 17899-17913
4. H. Hou, X. Qiu, W. Wei, Y. Zhang, X. Ji, "Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries", *Adv. Energy Mater.* **7** (2017) 1602898.
5. P.P. Prosinì, A. Aurora, M. Carewska, C. Cento, L. Della Seta, "Materiali di formula generale $\text{NaM}_1\text{M}_2(\text{XY})_n$ da utilizzarsi come catodi in batterie agli ioni sodio", RdS, PAR2016_150.
6. J. Aricò, "Elettrodi carboniosi ad accumulo di carica capacitivo per la caratterizzazione di elettrodi ad inserzione di sodio", Tesi di Laurea (Relatore: C. Arbizzani, Corelatore: M. Rahmanipour), dicembre 2019
7. N. Albanelli, "Anodi a base di titanio per batterie sodio-ione", Tesi di Laurea (Relatore: C. Arbizzani, Corelatore: C. Toigo), dicembre 2019
8. X. Cao, Y. Yang, "Facile synthesis of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -carbon composite through solid state method and its application in aqueous sodium ion battery", *Materials Letters*, 231 (2018) 183-186.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DMC: dimetilcarbonato

EC: etilenecarbonato

EIS: *electrochemical impedance spectroscopy*, spettroscopia di impedenza elettrochimica

FEC: 1-fluoroetilenecarbonato

NaTFSI: bis(trifluorometansulfonil)immide di sodio

OCV: *open circuit voltage*

PC: propilene carbonato

PF1M: soluzione PC:FEC (95:5) NaPF_6 1M

SEI: *solid electrolyte interface*

SEM: *scanning electron microscopy*, microscopia elettronica a scansione

TEM: *transmission electron microscopy*, microscopia elettronica a trasmissione

VC: voltammetria ciclica

I risultati del Progetto sono stati oggetto di 2 tesi di laurea, 3 presentazioni poster.

Tesi di laurea:

Jean Aricò: “Elettrodi carboniosi ad accumulo di carica capacitivo per la caratterizzazione di elettrodi ad inserzione di sodio” (Relatore: C. Arbizzani, Corelatore: M. Rahmanipour), dicembre 2019.

Nicolò Albanelli: “Anodi a base di titanio per batterie sodio-ione”, Tesi di Laurea (Relatore: C. Arbizzani, Corelatore: C. Toigo), dicembre 2019.

Presentazioni poster

High-potential cathodes for sodium-ion batteries: synthesis, study of the intercalation process and improvement of the electrode interface

C. Arbizzani, F. De Giorgio, R. Marras, M. Di Carli, P. Gislou, P. P. Prosinì

70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Durban (Sudafrica), 4-9/08/2019.

Study of the intercalation process and surface optimization of cathode materials for Na-ion batteries

C. Arbizzani, F. De Giorgio, R. Marras, M. Di Carli, P. Gislou, P. P. Prosinì

Giornate dell'Elettrochimica (GEI2019), Padova, 08-12/09/2019.

High-Surface Area Carbon Materials as Alternative Counter Electrode for Electrochemical Characterization of Electrode Materials for Sodium-Ion Cells

M. Rahmanipour, F. De Giorgio, C. Arbizzani

Giornate dell'Elettrochimica (GEI2019), Padova, 08-12/09/2019.

09 febbraio 2020

Prof.ssa Catia Arbizzani



Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività:

Catia Arbizzani: Professoressa associata all'Università di Bologna dal 2014, da 30 anni svolge la sua attività di ricerca nell'ambito dei materiali per l'energetica. Tale attività è rivolta in particolare ai materiali elettrodi e agli elettroliti per batterie al litio e litio ione, per celle a combustibile e per supercondensatori. Attualmente la sua ricerca è focalizzata sullo studio delle interfasi elettrodo/elettrolita/separatore in batterie Li/ione, Na-ione e Li/S. Impegnata in progetti di ricerca nazionali e internazionali, collabora con diversi gruppi di ricerca universitari e non universitari. Dal 2011 è PI dell'accordo di Programma tra ENEA e Dip. di Chimica "Giacomo Ciamician" dell'Università di Bologna nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico. E' co-PI di UNIBO (Partner) in FETOPEN-01-2016-2017 – MAGNIFY (n. 801378) (2018-2022) e PI di UNIBO (Partner) in LC-BAT-4-2019 – CUBER (n. 875605)(2020-2024). È coautrice di 113 pubblicazioni, 7 capitoli di libro, una voce sull'Enciclopedia Treccani e 2 brevetti.

E' Editor del Journal of Power Sources, Rappresentante Italiano dell'International Society of Electrochemistry (ISE) e membro del WG1 di Batteries Europe.

Morteza Rahmanipour: Morteza ha ottenuto il dottorato di ricerca sulle celle a combustibile a ossido solido a temperatura intermedia (IT-SOFC) presso il Politecnico di Milano nel 2018. Durante il suo dottorato di ricerca ha trascorso un periodo di visita lavorando sulla modifica dei catodi SOFC tramite la deposizione di strati atomici (ALD) nel laboratorio del Prof. Gorte presso l'Università della Pennsylvania (USA). Ha lavorato come ricercatore post-dottorato di ricerca presso il gruppo GEMAC presso l'Università di Versailles (Francia) e nel maggio 2019 è entrato a far parte del gruppo LEME presso l'UNIBO come ricercatore post dottorato nell'ambito del progetto ENEA (PAR 2019-2020). I suoi interessi di ricerca si concentrano su energie rinnovabili, batterie agli ioni di litio, batterie agli ioni di sodio, batterie al litio-zolfo, SOFC e ALD.

Jean Aricò: studente del CdS in Chimica e Chimica dei Materiali, laureato a dicembre 2019 con tesi "Elettrodi carboniosi ad accumulo di carica capacitivo per la caratterizzazione di elettrodi ad inserzione di sodio" (Relatore: C. Arbizzani, Corelatore: M. Rahmanipour).

Nicolò Albanelli: studente del CdS in Chimica e Chimica dei Materiali, laureato a dicembre 2019 con tesi "Anodi a base di titanio per batterie sodio-ione", Tesi di Laurea (Relatore: C. Arbizzani, Corelatore: C. Toigo)