



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di catodi per batterie con anodi di litio metallico

Francesca Soavi



REALIZZAZIONE DI CATODI PER BATTERIE CON ANODI DI LITIO METALLICO

Francesca Soavi

Dicembre 2019

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: *LA52 - Realizzazione di catodi per batterie con anodi di litio metallico 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosinì ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di *collaborazione "Realizzazione di catodi per batterie con anodi di litio metallico"*

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Margherita Moreno ENEA

Responsabile scientifico Francesca Soavi, Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" Alma Mater Studiorum Università di Bologna

Si ringrazia la Prof.ssa Maria Letizia Focarete del Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" Alma Mater Studiorum Università di Bologna per il supporto nella processazione di membrane ottenute da polimeri naturali mediante elettrofilatura.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 CARATTERIZZAZIONE DI MEMBRANE OTTENUTE DA POLIMERI NATURALI.....	6
2.2 ELETTRODI CARBONIOSI CON LEGANTI A BASE DI POLIMERI NATURALI	14
2.2.1 <i>Elettrodi con 20% di legante</i>	15
2.2.2 <i>Elettrodi con il 10% di legante</i>	18
2.2.3 <i>Confronto delle prestazioni delle celle realizzate con diverse percentuali di legante</i>	20
2.3 PIROLISI DI CARBONE DA BIOMASSE.....	22
2.4 SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA DI SOSPENSIONI CARBONIOSE	23
3 CONCLUSIONI.....	28
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28

Sommario

Nel presente Rapporto Tecnico sono descritte le attività svolte nel primo anno di progetto nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021, in particolare per l'Obiettivo "TECNOLOGIE", tema di ricerca "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"; nello specifico, si riferisce Work package "1", linea di attività LA4.13, LA5.13 e LA6.13 del progetto "Accumulo elettrochimico".

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" dell'Università di Bologna (UNIBO) riguardano la realizzazione di catodi per batterie al litio metallico, in particolare per batterie al litio con catodi di nuova generazione e batterie litio-aria, con attenzione alla sostenibilità di processo produttivo e alle prestazioni dei sistemi. L'obiettivo è quello di designare un assetto produttivo dei materiali catodici alternativo a quello attuale, che prevede principalmente un processo di casting su collettori di corrente di sospensioni costituite da polveri di materiali catodici, legante Polivinilidene fluoruro (PVdF) in N-Metil-2-pirrolidone (NMP), questi ultimi composti tossici (teratogeni) per l'uomo e l'ambiente. Inoltre, durante un eventuale processo di incenerimento convenzionale di tali materiali a fine vita, il legante può generare fluorocarburi volatili e tossici. L'uso di leganti naturali, biodegradabili e processabili da soluzioni acquose permette pertanto di ridurre costi e impatto ambientale del processo produttivo dei catodi (low carbon footprint). In un'ottica di economia circolare sono studiati metodi per la valorizzazione di materiali derivanti dalla raw materials supply chain, in particolare materiali ottenuti da pirolisi di biomasse e privi di metalli pesanti, per produrre componenti carboniose conduttive ad elevata area superficiale da adottare nelle formulazioni dei catodi.

1 Introduzione

L'attività di ricerca qui presentata mira a delineare strategie che mirino contemporaneamente alla realizzazione di sistemi elettrochimici di accumulo dell'energia ad elevate prestazioni e alla loro produzione tramite processi sostenibili, che valorizzino materiali green e di scarto.

In particolare, il macro-obiettivo è quello di dimostrare la fattibilità di processi produttivi di batterie litio-ioniche che rispondano ai seguenti Green Chemistry Principles [1].

- Principio 1. Prevenzione, tramite la sostituzione polimeri fluorurati, come il Polivinilidenfluoruro (PVdF) e solventi organici tossici, come il N-Metil-2-pirrolidone (NMP) necessario per la solubilizzazione di PVdF
- Principio 6. Progettazione per l'efficienza energetica, mediante il disegno di processi produttivi di catodi in atmosfera ambiente utilizzando sospensioni acquose.
- Principio 7. Uso di materie prime rinnovabili, valorizzando materiali organici di scarto per ottenere carboni conduttivi da utilizzare nei catodi compositi.
- Principio 10. Design per la degradazione, sostituendo il legante attualmente utilizzato (PVdF) con polimeri biodegradabili quali il pullulano.

A tal fine, il primo anno è stato dedicato alla selezione e alla formulazione dei leganti naturali processabili in ambiente acquoso. Sono stati condotti studi sulle membrane ottenute da tali polimeri su elettrodi a base carboniosa nei quali venivano utilizzati polimeri naturali come leganti. È stato inoltre condotto un primo studio di pirolisi di biomassa (lignina) per ottenere carboni da utilizzare come additivi conduttori nelle formulazioni elettrodiche di catodi per batterie al litio negli anni successivi di progetto. Al fine di adottare un approccio predittivo sulla migliore composizione delle sospensioni per la realizzazione degli elettrodi è stato studiato un metodo basato sulla spettroscopia di impedenza per valutare l'efficienza della rete di percolazione elettronica delle sospensioni carboniose. L'ambizione è quella di sviluppare un metodo predittivo che permetta di determinare la migliore composizione delle sospensioni per la realizzazione degli elettrodi. Le attività condotte durante il primo anno e i principali risultati ottenuti sono descritti nella sezione successiva.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

In questo paragrafo sono riportati e discussi i risultati ottenuti durante il primo anno di progetto. In particolare, la Sezione 2.1. è dedicata allo studio di film polimerici ottenuti da materiali di origine naturale, processabili in ambiente acquoso. La Sezione 2.2 riporta i risultati dell'indagine volta a valutare le proprietà leganti di polimeri naturali e la stabilità elettrochimica di elettrodi a base di solo carbone. Tali elettrodi rappresentano un semplice sistema di riferimento per la caratterizzazione delle proprietà intrinseche di leganti e componenti carboniose. Inoltre, tale approccio permette di ottenere sin dal primo anno risultati di interesse applicativo, quale la realizzazione di sistemi di accumulo di potenza, come i super-condensatori. La Sezione 2.3. descrive un approccio utilizzato per la produzione di carbone da biomassa, in particolare lignina, da studiare negli anni successivi come additivo conduttore di catodi. Infine, la Sezione 2.4 propone un metodo che utilizza la spettroscopia di impedenza per determinare l'efficienza della rete di percolazione elettronica delle sospensioni carboniose.

2.1 Caratterizzazione di membrane ottenute da polimeri naturali

La sostenibilità ambientale negli ultimi anni sta dirigendo la ricerca sempre più verso l'utilizzo di materiali ecocompatibili, spingendo anche la produzione dei materiali plastici, oggi ancora derivanti dal petrolio, a favore di materiali di origine naturale. Tali polimeri possono essere usati all'interno di batterie e supercondensatori sia come leganti che come separatori. La presente attività si è concentrata sullo studio di due polimeri: il pullulano e la cellulosa. Il Pullulano, è qui proposto per la prima volta per un utilizzo in batterie al litio Li-ione. Al contrario, la cellulosa è già stata estensivamente studiata come legante e separatore [2] ed è inclusa in questo studio per un confronto.

Per valutare la risposta elettrochimica di tali polimeri, si è deciso di processarli come membrane mediante elettrofilatura presso il laboratorio di Laboratorio di Macromolecole del Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician" (Prof. ML. Focarete).

La cellulosa è il polisaccaride più abbondante in natura, questa è molto utilizzata in campo medicale e deriva sostanzialmente da due fonti: cellulosa da tradizionali fonti vegetali e cellulosa batterica, ovvero ottenuta da biotecnologie. Nel primo caso la migliore sorgente di cellulosa è il cotone, che viene usata spesso tal quale [3].

In questo lavoro è stato studiato un elettrofilato di cellulosa rigenerata. Questo è stato ottenuto partendo da una soluzione contenente diacetato di cellulosa (Fig. 1 a). La cellulosa è stata filata con una distanza ago-collettore di 15 cm e una tensione di 15 kV, avente uno spessore di 0.022 mm.

L'elettrofilato ottenuto, dopo aver subito dei trattamenti termici con lo scopo di eliminare totalmente i solventi usati, veniva immerso in una soluzione 0,1 M di NaOH in miscela acqua/etanolo (4:1) per 24h, dando origine alla rimozione dei gruppi acetilici nelle molecole di acetato di cellulosa, ottenendo la cellulosa rigenerata. Questa veniva in seguito lavata in abbondante acqua per la rimozione dei gruppi (OH) [4].

Il pullulano è un polisaccaride (Fig 1b) che fu isolato per la prima volta dal brodo di coltura del fungo *Aureobasidium pullulans* [5]. Esso ha lo scopo di isolare la cellula dall'essiccazione e dalla predazione e si presenta come una polvere bianca, solubile in acqua. Questo polimero risulta essere non tossico, non mutageno in odore e commestibile, questo lo rende un perfetto materiale di origini naturali [6]. Viene infatti utilizzato nell'industria farmaceutica ed alimentare.

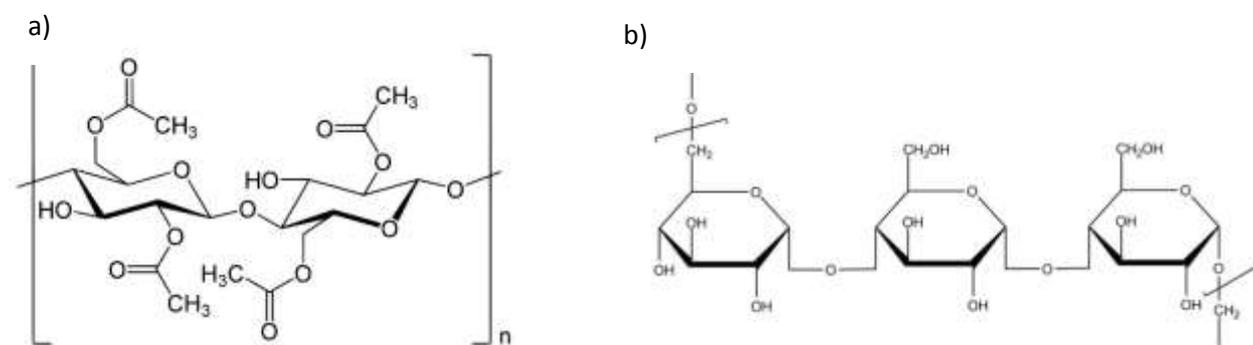


Fig.1. Struttura chimica del diacetato di cellulosa (a) e del pullulano (b).

La soluzione utilizzata per l'elettro filatura della membrana di pullulano era composta da polvere di pullulano al 23% w/V in acqua Milli-Q, solubilizzata per circa 90 minuti. È stato necessario lasciare a riposo la soluzione nel cristallizzatore per permettere la fuoriuscita delle bolle formatesi a causa dell'elevata viscosità.

Le condizioni ottimali trovate per la filatura sono state:

- Flow rate 1 mL/h;
- Tensione 18 kV;
- Distanza ago collettore: 20 cm.

Dopo l'elettro filatura la membrana è stata lasciata per 1h alla temperatura di 80°C, per eliminare ogni traccia di solvente. La membrana ottenuta (Fig.2) aveva uno spessore di 0,055 mm.



Fig.2. Membrana di pullulano elettro filata.

La Figura 3 mostra il diagramma di sforzo-deformazione della membrana di pullulano, che mostra avere buone proprietà meccaniche. Il tappetino ha mostrato un modulo elastico $E = 85 \pm 27$ Mpa, una sollecitazione a rottura $\sigma_{max} = 3.4 \pm 0.4$ MPa ed una deformazione a rottura $\epsilon_{max} = 32 \pm 9$ % l'elevata incertezza è giustificata dall'ordine casuale in cui sono posizionate le fibre.

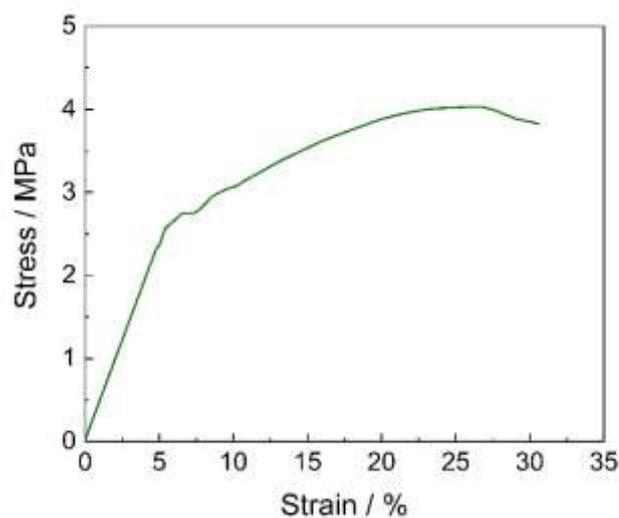


Fig.3. Curva sforzo-deformazione del pullulano elettro filato.

La morfologia dei tessuti di cellulosa rigenerata e di pullulano sono stati analizzati mediante microscopia a scansione elettronica SEM. Le relative immagini sono riportate rispettivamente nelle Figure 4 e 5. Si nota che entrambi i tessuti elettro filati possiedono una distribuzione del tutto casuale delle fibre. Il Pullulano (Fig.5) tra i due è il campione con meno difetti, con dimensioni delle fibre omogenee, aventi un diametro medio di 0.35 µm. La cellulosa rigenerata (Fig.4) presenta fibre di dimensioni non omogenee, aventi un diametro medio di 0.617 µm, superiore al pullulano.

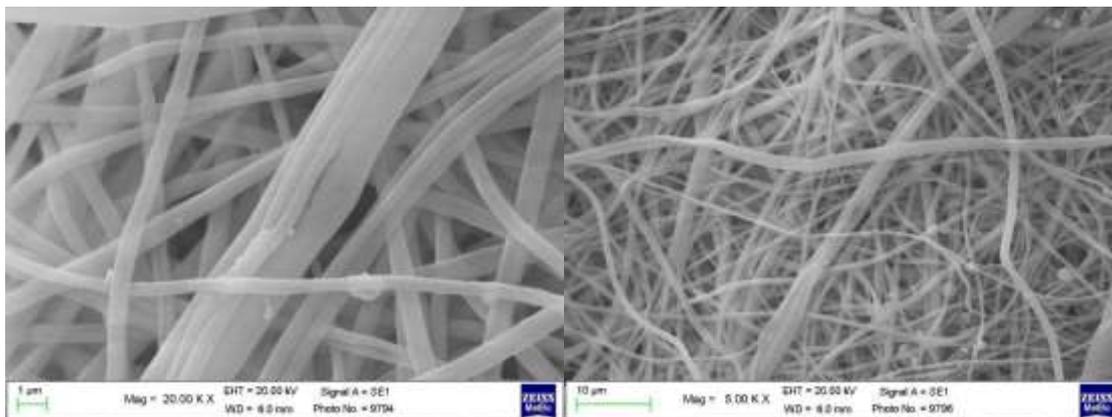


Fig.4. Immagini SEM di cellulosa elettro filata.

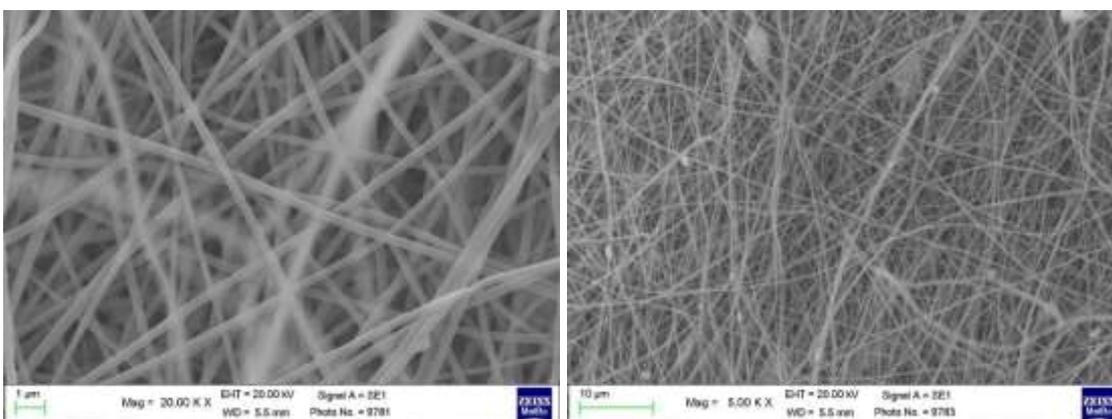


Fig.5. Immagini SEM di pullulano elettro filato.

La stabilità e la compatibilità elettrochimica in elettroliti organici delle membrane elettro filate di cellulosa e di pullulano sono state valutate mediante misure di spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS). I dati sono stati analizzati i dati per valutare il numero di MacMullin. Il numero di McMullin è un indice di quanto il separatore aumenta la resistenza del sistema elettrolita/separatore al passaggio degli ioni rispetto il sistema costituito dal solo elettrolita. Questo valore è il rapporto tra la resistività della cella comprensiva di separatore e la resistività del solo elettrolita, è quindi un numero maggiore di 1.

$$N_M = \frac{\rho_{eff}}{\rho_0} \tag{1}$$

dove ρ_{eff} è la resistività effettiva della cella (elettrolita più separatore), ρ_0 è la resistività del solo elettrolita (mS). Volendolo esprimere in termini di conduttività:

$$N_M = \frac{\sigma_0}{\sigma_{eff}} \tag{2}$$

essendo:

$$R = \frac{L}{\sigma S} \quad (3)$$

dove L è la distanza tra i due elettrodi, che coincide con lo spessore del separatore ed S è la superficie degli elettrodi.

Per ogni spettroscopia d'impedenza, dai diagrammi di Nyquist viene preso il valore reale dell'impedenza (Re[Z]) ad alte frequenze, e normalizzato per la superficie del separatore. Questo sarà in valore di resistenza ionica della cella comprensiva di elettrolita, che sarà usato per calcolare il numero di McMullin

Tutte le membrane utilizzate per le analisi sono state inizialmente tagliate in dischi da 12mm, poste sottovuoto per tutta la notte, così da eliminare l'eventuale presenza di acqua, imbibite sottovuoto con l'elettrolita e, solo successivamente, assemblate in glove box (mBRAUN LABmaster sp O₂<0.1ppm, H₂O<0.1ppm), all'interno di celle a T in Teflon (BOLA) con elettrodi in acciaio di diametro di 1 cm.

Le prime misure sono state eseguite alla temperatura di 30°C, con almeno due misure a distanza di 24h per valutare la stabilità delle membrane in presenza dell'elettrolita.

Oltre che alla temperatura di 30°C, sono state fatte prove di spettroscopia di impedenza alla temperatura di 40°C e 60°C, anche queste ripetute due volte, a distanza di 24h.

La seguente Tabella 1 riporta le conduttività degli elettroliti utilizzati per questo studio. In particolare, sono stati utilizzati due liquidi ionici: 1-Etil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsolfonil) immide (EMIM TFSI, Solvent Innovation, purezza >99%) e 1-metil-1-butil pirrolidinio bis(trifluorometilsolfonil)immide (PYR₁₄TFSI, Solvionic, purezza >99,9%) e una soluzione 1 m di Litio trifluorometilsolfonil-Immide (LiTFSI, Sigma-Aldrich, purezza >99%) in Tetra-etilen-glicole-dimetil-etere (TEGDME, Sigma-Aldrich, purezza >99%).

Tab.1. Conduttività degli elettroliti organici utilizzati a diverse temperature.

Conduttività (mS/cm)	σ (30°)	σ (40°)	σ (60°)
EMIM-TFSI	12.60	15.10	25.70
LiTFSI in TEGDME	2.05	2.63	4.82
PYR ₁₄ TFSI	3.01	3.90	6.30

I diagrammi di Nyquist ottenuti dalle misure di impedenza condotte utilizzando la membrana di pullulano nei diversi elettroliti sono riportati nelle Figure 6-8. I valori di resistenza (normalizzati all'area) valutati all'intercetta, sulla base reale ad alte frequenze, corrispondenti alla resistenza dell'intero sistema elettrolita più separatore, sono riportati in Tabella 2. Questi valori, le conducibilità degli elettroliti e le dimensioni della membrana, sono poi stati utilizzati per il calcolo del numero di McMullin riportati in Tabella 3.

I diagrammi di Nyquist e le Tab. 2-3 mostrano che il pullulano presenta una buona stabilità in tutti gli elettroliti, questo è mostrato anche dall'andamento del numero di McMullin. Esso infatti a 30°C risulta essere molto stabile, anche dopo le prove a diversa temperatura.

Normalmente, come dimostrano anche i dati di conducibilità in Tab.1, la conducibilità ionica degli elettroliti dovrebbe aumentare con l'aumento di temperatura, quindi, la resistenza dovrebbe diminuire. Tuttavia, i dati mostrano per il pullulano un andamento opposto. Possiamo giustificare tale fenomeno tramite la dilatazione termica delle singole fibre della membrana, che aumentando il loro diametro, diminuiscono lo spazio a disposizione dell'elettrolita, dunque aumentano la resistenza al passaggio degli ioni.

Comunque, il pullulano a seguito del riscaldamento, come mostrano i dati in Tab.3, subisce una modificazione reversibile, poiché tornando a valori prossimi a quelli misurati prima del riscaldamento il numero di McMullin torna al valore che aveva a 30°C.

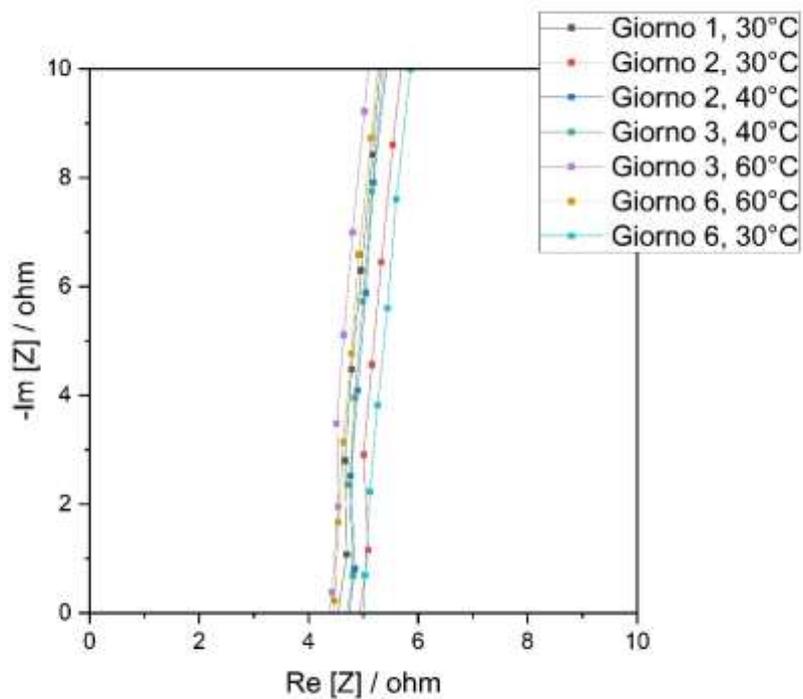


Fig.6. Diagramma di Nyquist a diverse temperature di pullulano elettro filato in PYR₁₄TFSI.

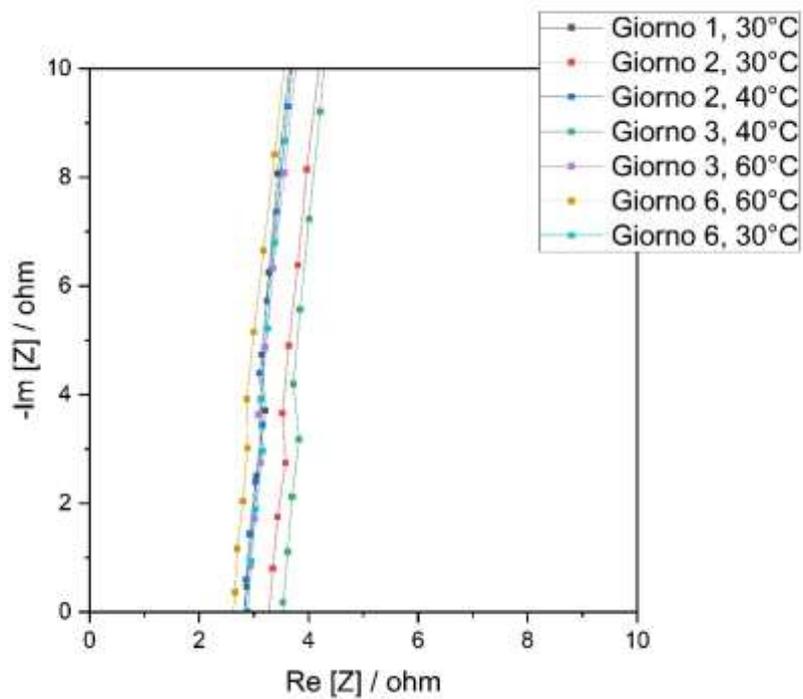


Fig.7. Diagramma di Nyquist a diverse temperature di pullulano elettro filato in EMIM-TFSI.

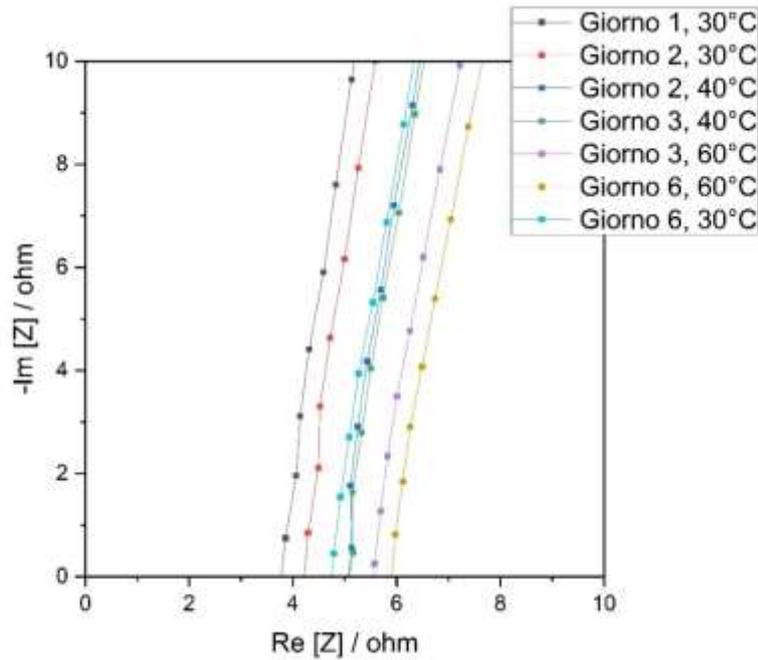


Fig.8. Diagramma di Nyquist a diverse temperature di pullulano elettro filato in LiTFSI in TEGDME.

Tab.2. Valori di resistenza normalizzati all'area geometrica della membrana di pullulano nei diversi elettroliti.

Pullulano	Resistenza [ohm cm ²]		
	PYR ₁₄ TFSI	EMIM-TFSI	LiTFSI in TEGDME
Giorno 1, 30°C	3.57	2.24	2.96
Giorno 2, 30°C	3.88	2.58	3.31
Giorno 2, 40°C	3.72	2.22	3.98
Giorno 3, 40°C	3.69	2.77	4.01
Giorno 3, 60°C	3.44	2.26	4.37
Giorno 6, 60°C	3.50	2.07	4.63
Giorno 6, 30°C	4.02	1.94	3.99

Tab.3. Numeri di McMullin della membrana di pullulano nei diversi elettroliti.

Pullulano	n° McMullin		
	PYR ₁₄ TFSI	EMIM-TFSI	LiTFSI in TEGDME
Giorno 1, 30°C	1.95	5.13	1.10
Giorno 2, 30°C	2.12	5.90	1.23
Giorno 2, 40°C	2.64	6.10	1.91
Giorno 3, 40°C	2.62	7.61	1.92
Giorno 3, 60°C	3.94	10.57	3.83
Giorno 6, 60°C	4.01	9.65	4.06
Giorno 6, 30°C	2.20	4.44	1.48

La membrana di cellulosa aveva uno spessore di 0.020mm e un diametro di 10 mm, pari alla dimensione del collettore. Nelle Figure 9-11 sono riportati i diagrammi di Nyquist ottenuti dalle misure di spettroscopia di impedenza condotte utilizzando la cellulosa elettro filata e diversi elettroliti.

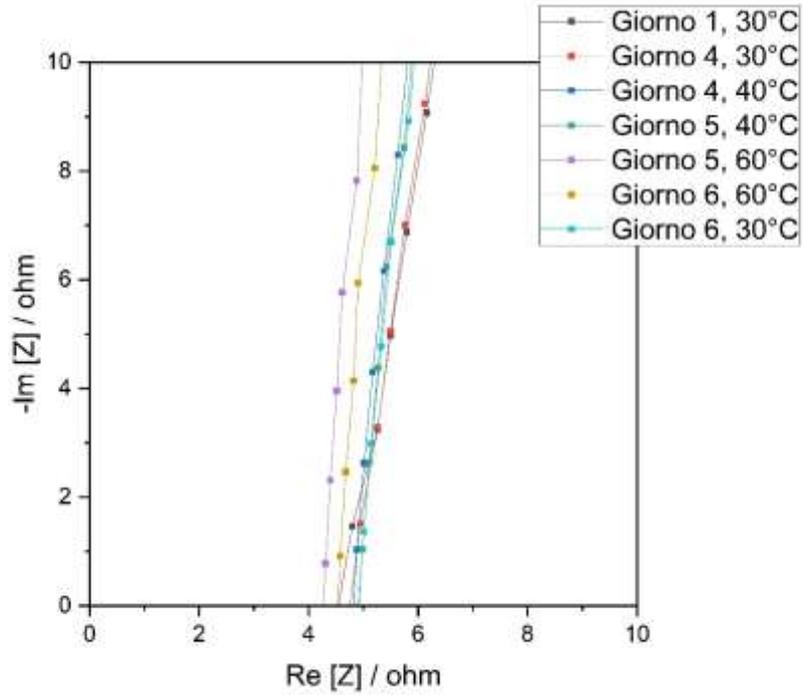


Fig.9. Diagramma di Nyquist a diverse temperature di cellulosa elettro filata in PYR₁₄TFSI.

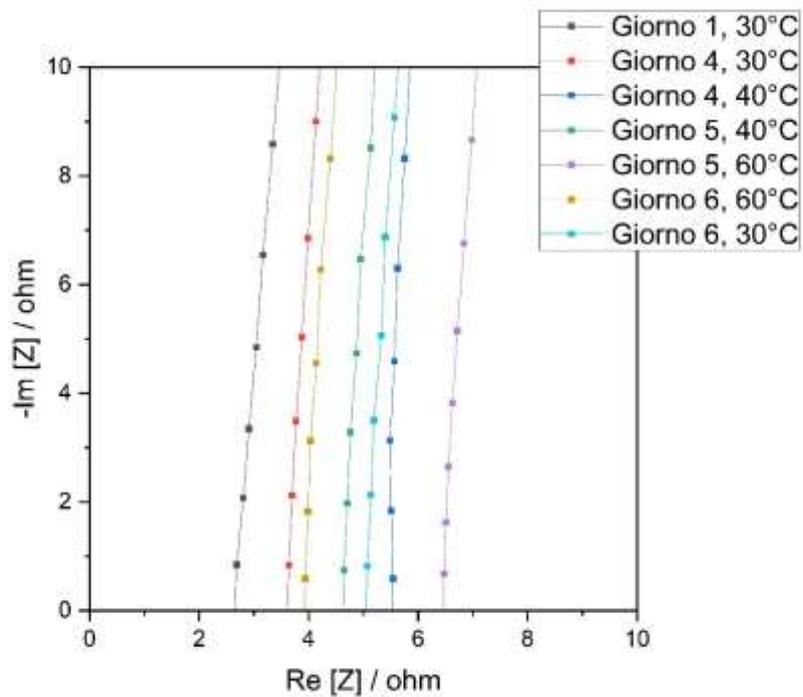


Fig.10. Diagramma di Nyquist a diverse temperature di cellulosa elettro filata in EMIM-TFSI.

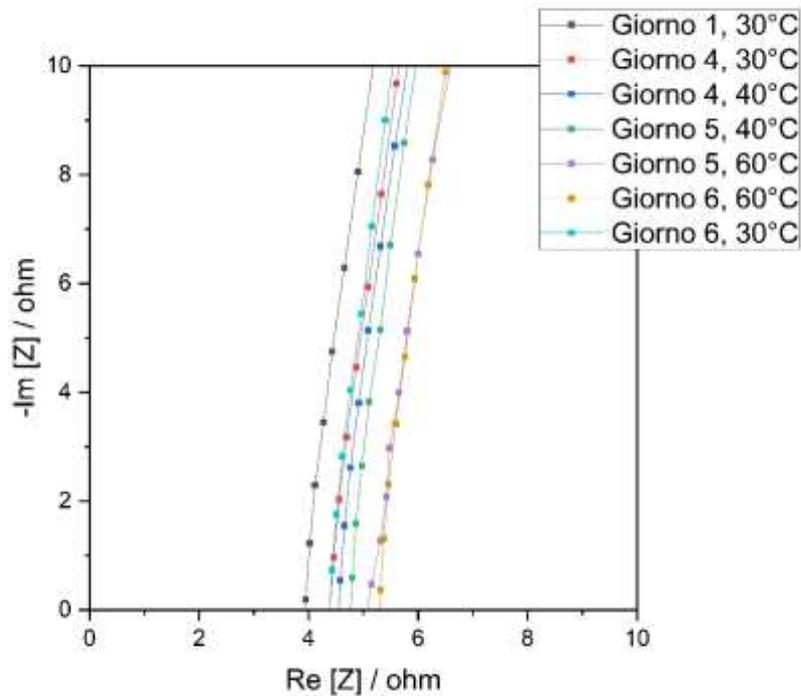


Fig.11. Diagramma di Nyquist a diverse temperature di cellulosa elettro filata in LiTFSI in TEGDME.

I valori di resistenza (normalizzati all'area) valutati all'intercetta, sulla base reale ad alte frequenze, corrispondenti alla resistenza dell'intero sistema elettrolita più separatore, sono riportati in Tabella 4. Anche in questo caso, valgono le stesse considerazioni fatte per il pullulano, fatta eccezione per la cellulosa in EMIM-TFSI come elettrolita. In questo caso si nota (Tab.5) un leggero aumento temporale del numero di McMullin, quindi tale combinazione risulta essere meno stabile delle altre. Inoltre, la cellulosa presenta dei valori di McMullin maggiori rispetto al pullulano, dovuto alla dimensione delle fibre che risultano avere un diametro doppio rispetto al pullulano.

Tra tutte le combinazioni testate, la membrana di pullulano in EMIM-TFSI risulta avere il più basso valore di resistenza, pari a circa $2.3 \Omega \text{ cm}^2$. Tale polimero studio dimostra che tale membrana può essere utilizzata come separatore. Inoltre, data la sua buona stabilità è stata selezionata quindi per le attività successive per un utilizzo come legante.

Tab.4. Valori di resistenza normalizzati all'area geometrica della membrana di cellulosa nei diversi elettroliti.

Cellulosa	Resistenza [ohm cm^2]		
	PYR ₁₄ TFSI	EMIM-TFSI	LiTFSI in TEGDME
Giorno 1, 30°C	3.57	2.08	3.09
Giorno 4, 30°C	3.74	2.84	3.44
Giorno 4, 40°C	3.79	4.34	3.57
Giorno 5, 40°C	3.86	3.64	3.75
Giorno 5, 60°C	3.35	5.07	4.01
Giorno 6, 60°C	3.56	3.13	4.15
Giorno 6, 30°C	3.86	3.97	3.45

Tab.5. Numeri di McMullin per la cellulosa nei diversi elettroliti.

Cellulosa	n° McMullin		
	PYR ₁₄ TFSI	EMIM-TFSI	LiTFSI in TEGDME
Giorno 1, 30°C	5.38	13.11	3.17
Giorno 4, 30°C	5.63	17.91	3.52
Giorno 4, 40°C	7.38	32.73	4.71
Giorno 5, 40°C	7.54	2745	4.94
Giorno 5, 60°C	10.56	65.20	9.66
Giorno 6, 60°C	11.21	40.17	10.02
Giorno 6, 30°C	5.80	24.99	3.53

2.2 Elettrodi carboniosi con leganti a base di polimeri naturali

La buona stabilità del pullulano in elettrolita organico, ci ha portato a sceglierlo come polimero per testare la fattibilità di un suo utilizzo come legante per realizzare elettrodi con processi acquosi.

Sebbene il pullulano sia stato facilmente processato come membrana mediante elettro filatura, sue membrane ottenute per semplice casting da soluzioni acquose sono fragili e ciò richiede la miscelazione con plastificanti per migliorarne le proprietà meccaniche. Vuddanda et al.[7] e Tong et al.[8] hanno dimostrato che il glicerolo è un plastificante adeguato. In particolare, è stato riportato che film di pullulano-glicerolo ottenuti per casting da una soluzione acquosa con un rapporto percentuale glicerolo/pullulano del 20-30% p/p presentano proprietà meccaniche accettabili per un loro utilizzo per l’imballaggio nell’ambito farmaceutico e alimentare. Ciò è mostrato dalla Figura 12 che mostra un film trasparente di pullulano-glicerolo estensibile, facilmente rimovibile dal supporto Petri. In particolare, il film è stato ottenuto per essiccazione a 60°C di una soluzione contenente 100 mg di pullulano e 30 mg di glicerolo in ca. 1.5 g di acqua.

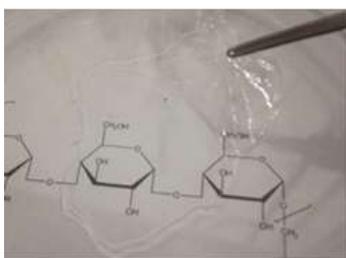


Fig.12. Film di Pullulano-glicerolo ottenuto per casting da una soluzione acquosa con rapporto percentuale glicerolo/pullulano del 20-30% p/p.

Per verificare la fattibilità dell’utilizzo di pullulano come legante sono stati preparati elettrodi a base di carbone elevata area superficiale, in particolare il carbone commerciale PICA (ACT, Area Specifica BET 1960 m²/g). Tali elettrodi rappresentano un semplice sistema di riferimento per la caratterizzazione delle proprietà intrinseche di leganti e componenti carboniose. Inoltre, tale approccio ha permesso di ottenere sin dal primo anno risultati di interesse applicativo, quale la realizzazione di sistemi di accumulo di potenza, come i super condensatori.

La tecnica usata per la preparazione degli elettrodi è stata il “drop casting” su collettori circolari (9 mm di diametro) di nickel foam precedentemente pressati a 500 psi. Prove preliminari hanno mostrato che la migliore adesione del materiale carboniosa è stata ottenuta incrementando il contenuto del glicerolo sino ad un rapporto glicerolo:Pullulano pari al 50%. Per migliorare la conduzione elettronica è stato incluso nelle formulazioni elettrodiche un Carbone conduttivo (Carbon black, CB).

Sono stati preparati elettrodi con diversi mass loading e diverse percentuali di legante e carbone conduttivo.

- **Elettrodi con 20% legante:** è stato preparato un vial contenete 807 mg della soluzione precedentemente citata, quindi con un contenuto di legante (pullulano-glicerolo) pari a 6,7 mg, ad esso sono stati aggiunti 23,5 mg di ACT e 3,5 mg di CB. La formulazione del materiale composito era: 20% legante /70% ACT /10% CB.

Sono stati condotti diversi cicli di coating, e ad ogni coating seguiva un'asciugatura prima esclusivamente termica (10 minuti) seguita da una seconda fase condotta sottovuoto (10 minuti). Sono stati effettuati tre cicli di coating, preparando sei elettrodi con carico elettrodico compreso tra 3,6 mg/cm² e 4,6 mg/cm².

- **Elettrodi con 10% legante:** è stato preparato un vial contenete 573 mg della soluzione precedentemente citata, quindi con un contenuto di legante (pullulano -glicerolo) pari a 4,7 mg, ad esso sono stati aggiunti 40,2 mg di ACT e 2,3 mg di CB. La formulazione del materiale composito era: 10% legante/85% ACT /5% CB.

I cicli di coating sono stati identici a quelli utilizzati per gli elettrodi con il 20% di legante. Sono stati ottenuti elettrodi con mass loading compresi tra 7.5 mg/cm² e 6.3 mg/cm².

La Figura 13 mostra uno degli elettrodi a base di ACT e pullulano.



Fig.13. Elettrodo di nickel foam dopo il coating di ACT con pullulano come legante.

La risposta elettrochimica degli elettrodi preparati è stata valutata in celle elettrochimiche a T in Teflon (BOLA, area geometrica degli elettrodi 0.636 cm²), il pullulano elettro filato come separatore, l'EMIMTFSI come elettrolita e un disco d'argento come riferimento. Le celle sono state assemblate in dry box.

Le prime misure effettuate sulle celle elettrochimiche assemblate, sono state misure di spettroscopia d'impedenza, sia dei singoli elettrodi che dell'intera cella, queste ci hanno permesso di valutare la resistenza in serie equivalente ESR alla quale contribuisce la resistenza di contatto tra materiale composito e collettore di corrente. Successivamente sono state condotte misure voltammetriche e galvanostatiche per valutare la stabilità elettrochimica degli elettrodi a base di pullulano. Inoltre, avendo le celle una configurazione di super condensatore, tali misure hanno permesso di ottenere indicazioni sulle prestazioni energetiche di super condensatori realizzati con elettrodi preparati in ambiente acquoso.

2.2.1 Elettrodi con 20% di legante

La Figura 14 mostra il diagramma di Nyquist dei singoli elettrodi e dell'intera cella assemblata con elettrodi realizzati con il 20% di legante e avente una massa totale del materiale depositato sugli elettrodi di 8.2 mg cm⁻². Il valore di resistenza (normalizzato all'area) valutato all'intercetta, sulla base reale ad alte frequenze, corrispondente alla resistenza dell'intera cella risulta essere di 3.18 Ω cm². Questo valore indica che il pullulano lega in maniera efficace il materiale elettrodico.

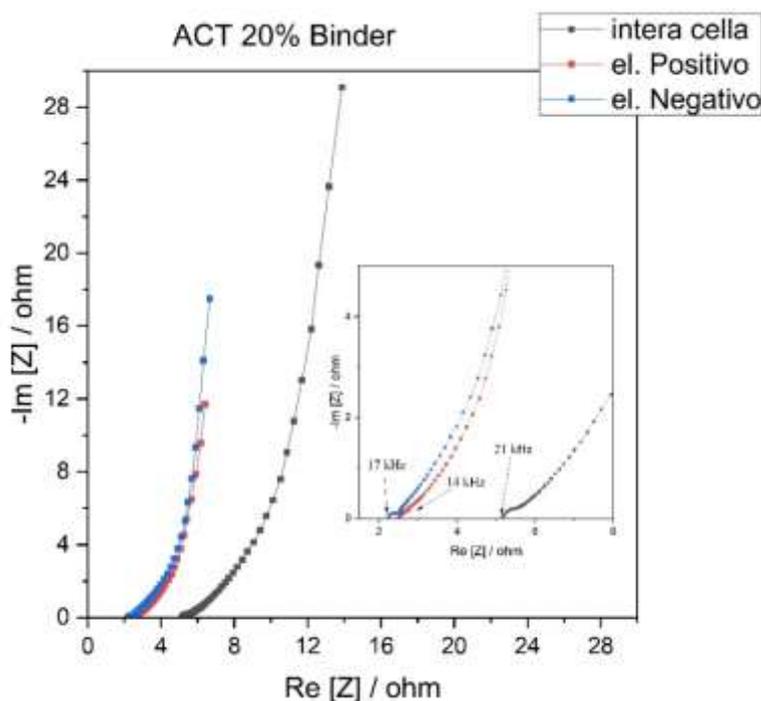


Fig.14. Diagramma di Nyquist della cella e dei singoli elettrodi con 20% di legante (500 kHz-100 mHz).

La Figura 15 mostra le voltammetrie cicliche di singolo elettrodo effettuate con una velocità di scansione di 40mV s^{-1} . Il loro profilo a scatola è simile a quello atteso per gli elettrodi di super-condensatori EDLC. L'analisi delle curve fornisce valori di capacitance di 45 F g^{-1} per l'elettrodo positivo e 60 F g^{-1} per l'elettrodo negativo, con una capacitance media sull'intero intervallo di tensione, normalizzata solo alla massa del carbone depositato, pari a 65 F g^{-1} . Inoltre, le voltammetrie indicano che alle tensioni pari a -1.5 V e 1.4 V vs Ag (riferimento) non si hanno reazioni elettrochimiche secondarie, ciò ci ha permesso di testare l'intera cella alla tensione di 3.2 V .

Le voltammetrie cicliche condotte a due elettrodi, quindi rappresentative del comportamento dell'intera cella sono riportate in Figura 16. Sono state realizzate eseguendo ripetuti cicli a diverse velocità di scansione, esattamente a 5 mV/s ; 10 mV/s ; 40 mV/s ; 50 mV/s ; 100 mV/s ; 150 mV/s ; 200 mV/s . con un intervallo di tensione tra 0V e 3.2V . La loro simmetria indica l'assenza di reazioni chimiche irreversibili indice di una buona compatibilità tra il pullulano e l'elettrolita utilizzato (EMIM-TFSI).

Le capacitance di cella a diverse scan rate sono state calcolate dalle misure voltammetriche di Figura 16 utilizzando il valore della pendenza del grafico corrente integrata nel tempo vs tensione. I valori sono riportati in Figura 17.

Infine, la Figura 18 riporta l'andamento dei profili galvanostatici di carica e scarica condotti a diverse correnti specifiche. Si nota l'elevata efficienza coulombica percentuale ($\eta\%$), anche alle alte correnti e la bassa ESR che determina una caduta ohmica trascurabile, entrambe evidenze delle buone prestazioni del pullulano come legante.

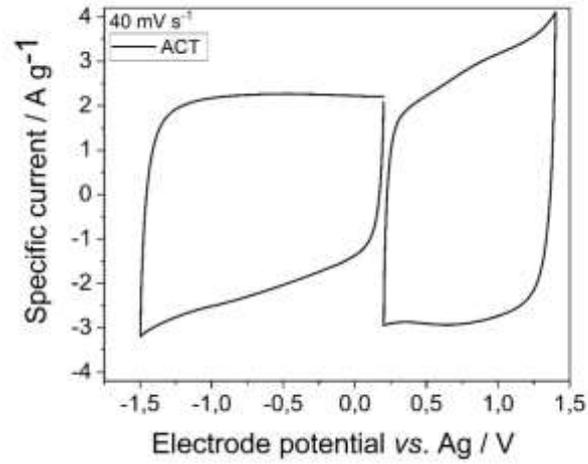


Fig.15. Voltammetrie cicliche di singolo elettrodo (20% legante /70% ACT /10% CB) a 40 mV s^{-1} .

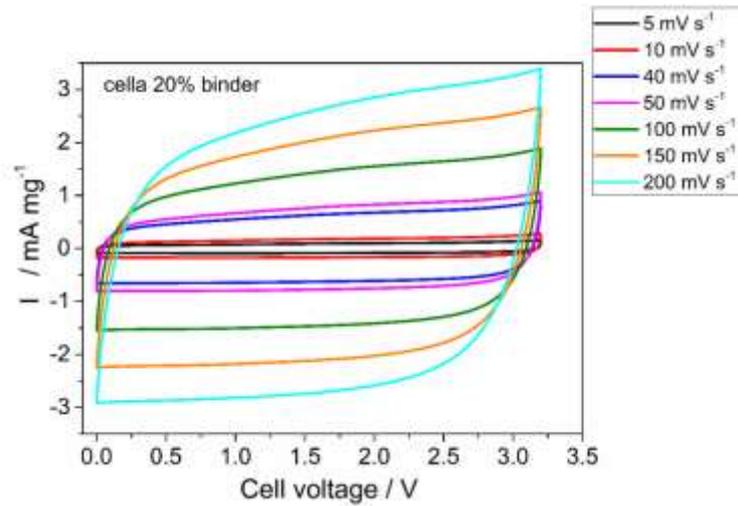


Fig.16. Voltammetrie cicliche di cella con elettrodi con 20% di legante a diverse scan rate.

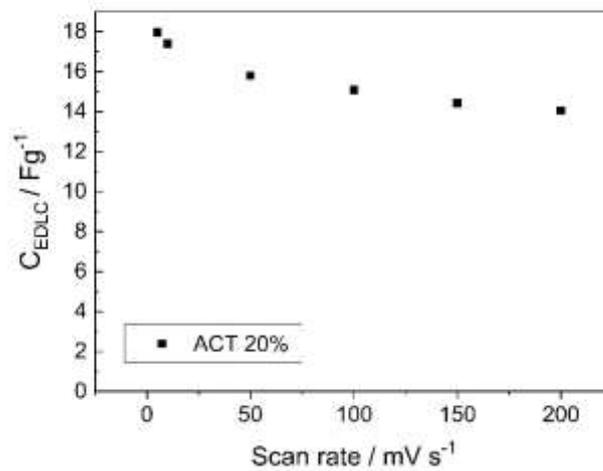


Fig.17. Andamento della capacitanza della cella con elettrodi con il 20% di legante da voltammetrie a diverse scan rate.

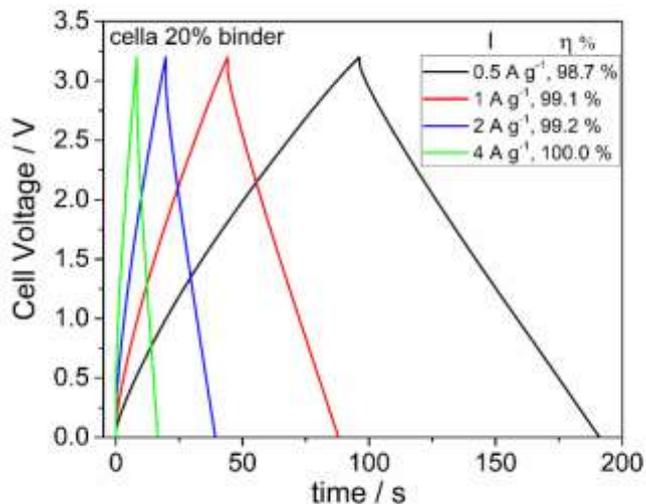


Fig.18. Profili galvanostatici a differenti correnti specifiche della cella con elettrodi con il 20% di legante.

2.2.2 Elettrodi con il 10% di legante

La Figura 19 mostra il diagramma di Nyquist dei singoli elettrodi e dell’intera cella assemblata con elettrodi realizzati con il 10% di legante e avente una massa totale del materiale depositato sugli elettrodi 13.75 mg cm⁻². Il valore di resistenza (normalizzato all’area) valutato all’intercetta, sulla base reale ad alte frequenze, risulta essere di 1.7 Ω cm². Anche in questo caso, con il 10% di legante, il pullulano risulta essere efficiente nel garantire un contatto elettrico con il collettore di corrente.

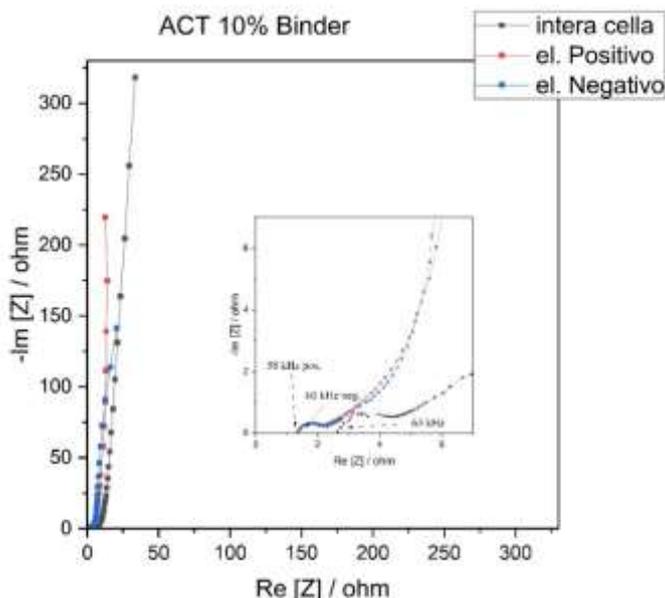


Fig.19. Diagramma di Nyquist della cella e dei singoli elettrodi con 10% di legante (500 kHz-100 mHz).

Le voltammetrie cicliche di cella (2-elettrodi) riportate in Figura 20 risultano essere simmetriche anche in questo caso, il che mostra buona stabilità del pullulano come legante anche con differenti percentuali.

Le correnti specifiche, e conseguentemente le capacitance specifiche, sono circa il 30% inferiori rispetto a quelle della cella con il 20% di legante. Tale differenza si può imputare al carico maggiore di carbone e alla minore percentuale sia di legante che di carbone conduttivo (5% contro il 10%), che non permettono di sfruttare efficacemente tutto il materiale elettrodico, per il processo di carica.

La Figura 21 riporta i profili della tensione di cella durante cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a diverse correnti. Si osserva un'elevata efficienza coulombica, anche utilizzando il 10% di binder.

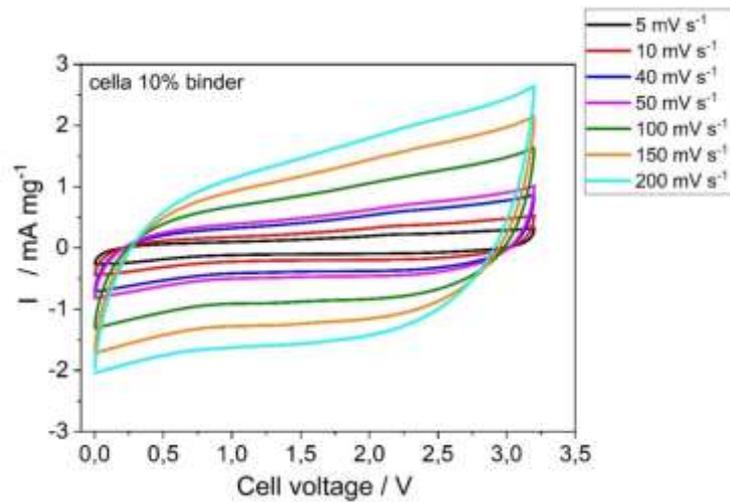


Fig.20. Voltammetrie cicliche di singolo elettrodo con 10% di legante a 40 mV s^{-1} .

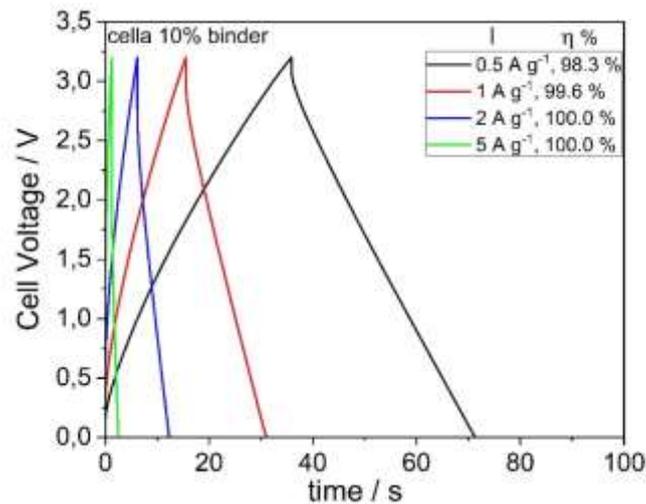


Fig.21. Profili galvanostatici a differenti correnti specifiche della cella con elettrodi con il 10% di legante.

2.2.3 Confronto delle prestazioni delle celle realizzate con diverse percentuali di legante

Il diagramma di Ragone in Figura 22 confronta i valori di energia specifica e potenza specifica a diverse correnti di EDLC con diversa percentuale di legante, valutate tramite i dati delle prove galvanostatiche in Fig.18 e 21 mediante le seguenti eq. 4 e 5:

$$E = I \int V \cdot \frac{dt}{3600 m_{tot}} \tag{4}$$

$$P = 3600 \cdot \frac{E}{\Delta t m_{tot}} \tag{5}$$

dove m_{tot} è la massa totale elettrodoica.

Entrambe le celle mostrano elevati valori di potenza specifica alle elevate a correnti specifiche (4-5 A g⁻¹), rispettivamente di 57 kW kg⁻¹ per la cella con il 20% di legante e 38 kW kg⁻¹ per la cella con il 10% di legante. Mostrano anche elevati valori di energia specifica alle basse correnti (0.5 A g⁻¹), 11 Wh kg⁻¹ per la cella con il 20% di legante e 7.2 Wh kg⁻¹ per la cella con il 10% di legante.

La differenza rilevante di energia specifica tra le due celle potrebbe essere giustificata dal fatto che la cella con il 10% di legante presentava un elevato mass loading ma una percentuale di carbone conduttivo inferiore (5%) che ha reso il collegamento elettrico tra le varie particelle di carbone e la permeabilità ionica più difficoltoso, quindi lo sfruttamento della superficie degli elettrodi più difficoltosa.

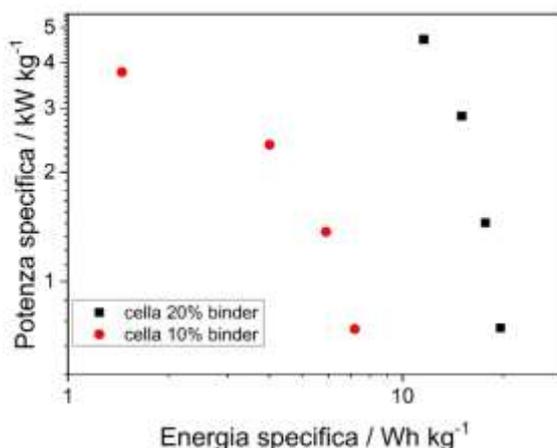


Fig.22. Diagramma di Ragone dei super-condensatori a base di pullulano ed EMIM-TFSI.

La stabilità dei super-condensatori assemblati è stata valutata mediante cicli di carica e scarica con una corrente specifica costante, pari a 1 A/g e una tensione tra 0 V e 3.2V. Ogni 200 cicli è stata poi calcolata la capacità, e ne è stato riportato l'andamento in funzione dei cicli, come variazione percentuale del valore iniziale in Figura 23.

Dopo 2000 cicli entrambe le celle mostrano una capacità pari al 90% di quella iniziale, avente un valore calcolato (escludendo legante e carbone conduttivo) pari a:

- 21 F g⁻¹, Bola con 20% legante;
- 6 F g⁻¹, Bola con 10% legante,

Tali valori sono stati calcolati dividendo la corrente per la variazione di tensione nel tempo, come riportato nell'eq.6,

$$C = \frac{i}{m_{tot} dV/dt} \tag{6}.$$

Il super-condensatore realizzato con il 10% di legante (Fig.23a) è stato testato fino a 5000 cicli, e ha mostrato una ritenzione di capacità finale di circa il 75%.

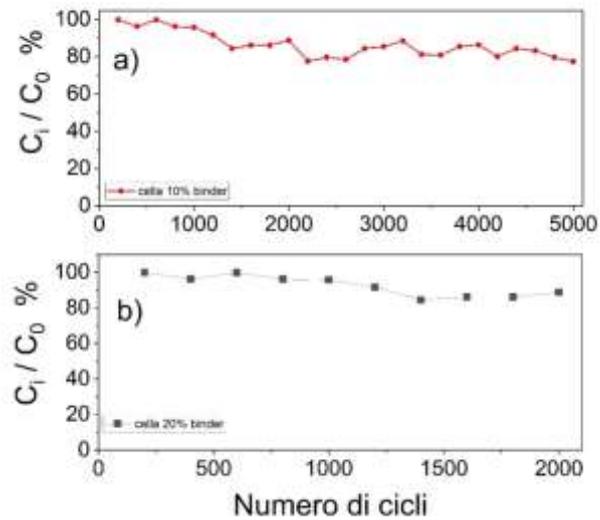


Fig.23. Variazione percentuale della capacitanza in funzione del numero di cicli di carica/scarica condotti a 1 A/g delle celle assemblate con 10% e il 20% di legante.

I risultati presentati in questa sezione hanno rappresentato un'attività preliminare oggetto della pubblicazione *F. Poli, D. Momodu, G. E. Spina, A. Terella, B. K.Mutuma, M. L. Focarete, N. Manyala, F. Soavi, Pullulan-ionic liquid supercapacitor: a novel, smart combination of green components for an easy-to-recycle device, Electrochim. Acta, in revisione.*

2.3 Pirolisi di carbone da biomasse

Recentemente, è stato ampiamente investigato l'uso di carbone attivo da rifiuti biologici (bio-char) come mezzo per valorizzare i rifiuti, in un'ottica di economia circolare, e ottenere materiali a basso costo per elettrodi, in particolare per super condensatori [9-14]. Uno dei nostri obiettivi è quello di valutare la possibilità di valorizzare il bio-char come additivo conduttore elettrodico per batterie al litio avanzate.

In particolare, nell'ambito del presente progetto è stata indagata la possibilità di ottenere materiale carbonioso da lignina, un abbondante materiale di scarto di impianti di digestione anaerobica. Come agente attivante è stato scelto KHCO_3 [14].

La preparazione è consistita nei seguenti steps:

1. Macinazione a secco di 10g di lignina con mulino IKA m20 LABWARE a lame per 1 minuto;
2. Macinazione a secco con mulino planetario Pulverisette di 2g di lignina (da step 1) e 2g di KHCO_3 in una giara di agata con sfere di agata (8 sfere da 1 cm di diametro e 2 sfere da 2 cm di diametro) per 2 minuti a 100 RPM. Tale procedura è utilizzata per disperdere in modo uniforme il sale, ossia l'agente attivante.
3. Successivamente sono stati aggiunti ca. 14 ml di acqua MilliQ nella giara ed è stata eseguita un'ulteriore macinazione per 4 minuti a 100 RPM.
4. Essiccazione della miscela lignina- KHCO_3 - H_2O per 3 h in aria a 80°C;
5. Pirolisi sotto flusso di argon (200 cc/min) per 120 minuti a 850°C con un incremento di temperatura di 5°C/min;
6. Raffreddamento spontaneo sotto flusso di argon fino a 100°C.
7. Una frazione (0,6g) del materiale ottenuto dalla pirolisi (0,78g), sono stati lavati con HCl 3M fino ad ottenimento della neutralità della soluzione di lavaggio;
8. Essiccazione della polvere di carbone ottenuta a 60°C per 24h.

La massa di carbone ottenuta era di 0,147g. Tale campione è stato identificato con la sigla T-01.

La porosità e l'area superficiale specifica del campione T-01 sono state valutate mediante l'analisi delle isoterme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a 77K. La figura 24a riporta l'isoterma. La curva è di tipo IV e mostra elevati valori di volume assorbito di N_2 alle basse pressioni relative. Ciò è rappresentativo di un materiale micro/mesoporoso.

L'analisi BET ha fornito un valore di area specifica superficiale di 1720 m^2/g . la figura 24b mostra l'andamento della distribuzione del volume originato da pori di diverse dimensioni e conferma la micro/mesoporosità del materiale. Infatti, il volume maggiore è determinato da pori di diametro minore di 3nm.

Tali risultati sono particolarmente promettenti e dimostrano la possibilità di utilizzare la lignina come precursore per la preparazione di carbone poroso. Lo studio delle proprietà elettrochimiche del materiale T-01 verrà approfondito durante i prossimi anni di progetto. In particolare, verrà valutata la possibilità di utilizzare i carboni derivati dalla lignina come additivi conduttori di elettrodi compositi di nuove batterie a litio, con un approccio che valorizzi i materiali green e materiali organici di scarto provenienti da residui di attività agricole/industriali.

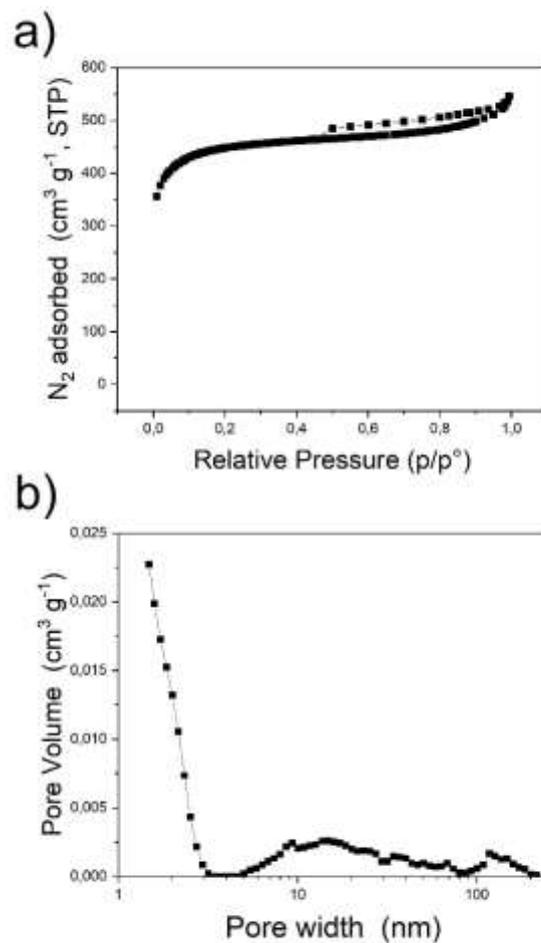


Fig.24. a) Isotherma di adsorbimento/desorbimento di N₂ a 77K e b) distribuzione del volume poroso da pori di diverse dimensioni del carbone T-01 ottenuto dalla pirolisi della lignina con KHCO₃ come agente attivante.

2.4 Spettroscopia di impedenza di sospensioni carboniose

Al fine di promuovere processi di trasferimento elettronico in elettrodi per batterie litio-ione i materiali elettroattivi vengono miscelati con additivi conduttori carboniosi. L'efficacia del contributo dell'additivo conduttore viene tipicamente valutata sulla base delle prestazioni degli elettrodi compositi. Il nostro approccio intende mettere a punto un metodo per potere valutare l'effetto del carbone conduttivo in compositi prima della fase di casting su elettrodo, ossia tramite la caratterizzazione della sospensione di casting. In particolare, il metodo si basa sulla valutazione una rete di conduzione elettronica nella fase liquida, chiamata "Percolating Network", effettuata dalle particelle di carbone tramite misure di spettroscopia di impedenza. Tale approccio può rappresentare un metodo predittivo per la valutazione delle migliori formulazioni per la realizzazione di elettrodi compositi.

Lo studio è stato focalizzato sul Carbon black Pureblack 315 Superior Graphite (BET 64 m²/g) che è un materiale di basso costo costituito da particelle di carbone amorfo di elevata conducibilità elettronica. Inoltre, al fine di valutare anche l'effetto dell'interazione dell'elettrolita con la superficie elettrodica, la polvere di carbone è stata dispersa in un mezzo elettrolitico. La soluzione elettrolitica utilizzata per tutte le prove sperimentali è costituita dal solvente *tetraethylene glycol dimethyl etere* (TEGDME), con purezza ≥99%, contenente litio *bis(trifluoromethane)sulfonimide* (LiTFSI), con purezza ≥99%, come sale di litio,

entrambe della SIGMA-ALDRICH, in concentrazione 0.5 molale. La soluzione 0.5m LiTFSI-TEGDME ha conducibilità di 1,54 mS/cm e una viscosità di 7 cP a 25°C. Le soluzioni e sospensioni sono state preparate all'interno di una dry box (MBraun-Labmaster SP) in atmosfera di Argon (H₂O < 0.1 ppm, O₂ < 0.1 ppm). Secondo la teoria che descrive la formazione dei percolating network, a bassa concentrazione di carbone si hanno piccoli isolati aggregati di carbone che rendono il liquido viscoelastico. All'aumentare del contenuto di carbone gli aggregati crescono e formano una rete tridimensionale responsabile di un comportamento viscoso tipo gel. Il processo di formazione di una rete strutturale nella sospensione è analogo a quella del processo di gelazione, dove una struttura gel è prodotta al di sopra di una soglia di concentrazione. Nel caso delle sospensioni di carbone tale soglia di percolazione è detta "percolation threshold" [15]. Se elevate concentrazioni di carbone possono assicurare un'efficiente conduzione elettrica possono però aumentare la viscosità dei fluidi e quindi limitarne la fluibilità e l'utilizzo nella processazione degli elettrodi. Inoltre, le sospensioni di carbone hanno caratteristiche dinamiche che sono da mettere in relazione alla tendenza di formare aggregati a sua volta influenzata da interazioni di Van der Waals con il mezzo disperdente, ossia l'elettrolita [15].

Una tecnica particolarmente utile per valutare le proprietà di conduzione elettronica di fluidi a base di carbone è la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS). Secondo tale tecnica è possibile descrivere il fluido conduttivo tramite il circuito equivalente riportato in Figura 25.

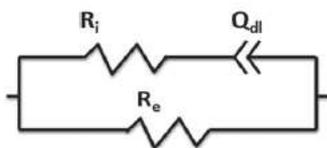


Fig.25. Circuito equivalente utilizzato per descrivere il fluido conduttivo [15].

La tecnica consiste nell'applicare una differenza di potenziale alternata tra elettrodi bloccanti (ossia ai quali non si hanno processi faradici) separati dalla "slurry" conduttiva in un ampio intervallo di frequenze, tipicamente dai 100 kHz ai 100 mHz. Quando tra i due elettrodi si applica una differenza di potenziale, si verifica il passaggio di corrente dovuta alla migrazione ionica relativa all'elettrolita e al flusso di elettroni attraverso il percolating network carbonioso. Questi due contributi vengono descritti dai due rami del circuito equivalente in Figura 25, nei quali la resistenza al passaggio elettronico è descritta dalla resistenza R_e, ed è in parallelo con la resistenza ionica R_i relativa alla migrazione degli ioni nell'elettrolita. R_i è in serie con l'elemento a fase costante Q, CPE, la cui impedenza è definita da [15-17]:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{[Q \times (j\omega)^\alpha]} \tag{7}$$

dove $\omega = 2\pi\nu$ con ν la frequenza. Q rappresenta una capacitance ideale se $\alpha=1$ o un elemento di Warburg, che descrive processi limitati dalla diffusione, se $\alpha=0,5$.

In Figura 25, Q_{dl} rappresenta la formazione del doppio strato elettrico alle interfasi elettrodo bloccante/elettrolita, pertanto il caso con $\alpha=1$.

Nel caso in cui la concentrazione del carbone sia inferiore a quella necessaria per creare un'efficiente rete di percolazione il ramo R_e di Figura 25 è trascurabile. In tal caso la risposta elettrochimica è simile a quella di un condensatore elettrochimico ossia alle alte frequenze la resistenza corrisponde principalmente alla resistenza ionica, alle basse frequenze l'impedenza è rappresentata da una capacitance che corrisponde all'accumulo di ioni alla superficie degli elettrodi bloccanti. In tal caso il diagramma di Nyquist corrispondente, che riporta la componente immaginaria dell'impedenza in funzione della componente reale alle diverse frequenze, consiste in una retta parallela all'asse immaginario con intercetta alle alte

frequenze sull'asse reale al valore della resistenza. Nel caso in cui la concentrazione del carbone sia tale da garantire una buona conducibilità elettronica nel liquido, il ramo R_e diventa importante. In tal caso alle basse frequenze si osserva una corrente elettronica in parallelo al processo di formazione del doppio strato. Il corrispondente diagramma di Nyquist consiste in un semicerchio con intercetta sull'asse reale alle alte frequenze al valore della resistenza R_{hf} che include i termini ionici ed elettronici secondo l'equazione:

$$\frac{1}{R_{hf}} = \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_e} \quad (8)$$

Il diametro del semicerchio permette una valutazione della resistenza elettronica $R_{perc.}$ attraverso tutta la rete di percolazione. Infatti, è possibile descrivere la rete di percolazione come costituita da un sistema complesso di diversi rami e cammini determinati dalle diverse dispersioni e aggregazioni delle particelle, pertanto è possibile considerare che più rami contribuiscano alla rete di percolazione. Ciascuno di questi avrà un diverso impatto sull'impedenza alle diverse frequenze e può determinare l'evoluzione del diagramma di Nyquist dal caso puramente capacitivo ad un sistema sotto controllo diffusionale (Warburg) sino a quello di un tradizionale circuito Randles usato tipicamente per modellizzare processi di trasferimento elettronico in parallelo alle formazioni di doppio strato elettrico. Nell'ultimo caso però il trasferimento elettronico non si ha alle interfasi ma tra gli elettrodi bloccanti. Tale evoluzione è descritta dalla Figura 26, dove si osserva l'evoluzione dei diagrammi di Nyquist all'aumentare della concentrazione del carbone [15].

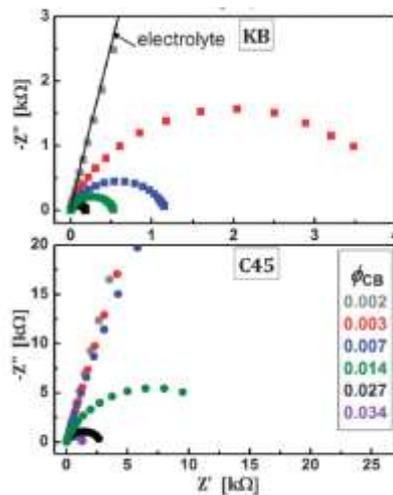


Fig.1. Evoluzione dei diagrammi di Nyquist all'aumentare della frazione in volume ϕ di carbone (Ketjenblack e C45) nell'elettrolita [15].

Le sospensioni di carbone sono state condotte utilizzando la cella a T ad elettrodi bloccanti in acciaio, mostrata in Figura 27. Gli elettrodi venivano accuratamente lappati prima delle misure con lappatrice REMET LS1. La sospensione campione è stata inserita nella cella e la conducibilità misurata tramite spettroscopia d'impedenza elettrochimica a 2 elettrodi nell'intervallo di frequenza 200kHz-100mHz applicando un potenziale alternato di 10 mV. Per le misure è stato utilizzato un potenziostato/galvanostato multicanale Perkin-Elmer VMP e controlettrodo in acciaio.



Fig.27. Cella utilizzata per le prove di conducibilità di sospensioni con diverse formulazioni. I pistoni hanno diametro $\varphi=1$ cm, area della sezione $A=0,785$ cm² e sono bloccati all’interno a distanza $L=1$ cm. La cella è di $5,05 \times 3,3$ cm.

La Figura 28 riporta i diagrammi di Nyquist ottenuti da misure EIS eseguite come sopra riportato per diverse concentrazioni di carbone a temperatura ambiente. Il valore massimo di contenuto di carbone investigato è del 14%. Non è stato possibile andare oltre in quanto ulteriori aggiunte di carbone portavano ad una viscosità eccessiva del fluido e ad agglomerazione della polvere. La Figura 28, mostra che all’aumentare del contenuto di carbone i diagrammi di Nyquist evolvono da linee quasi parallele all’asse reale a linee con pendenza di 45° sino a semicerchi. Questo andamento riflette l’evoluzione della rete di percolazione riportata in letteratura e discussa sopra.

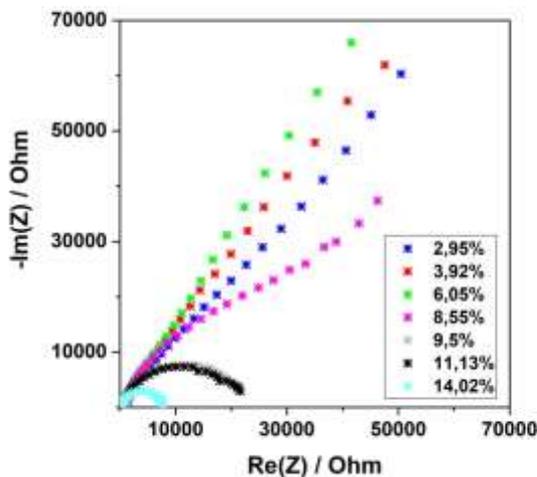


Fig.28. Andamenti dei diagrammi di Nyquist di diverse formulazioni di sospensioni semi-solide, espresse come concentrazione di carbone in % di peso totale, in 0.5m LiTFSI-TEGDME.

Per bassi valori di percentuale di carbone, la resistenza elettronica in parallelo con la resistenza ionica dell’elettrolita è elevata e la cella mostra un comportamento capacitivo. Per alti valori di contenuto di carbone e al raggiungere della soglia di percolazione il sistema è descrivibile tramite il circuito equivalente riportato in Figura 25. In tale condizione i diversi rami e cammini elettronici determinati dalle dispersioni e aggregazioni delle particelle carboniose determinano una resistenza R_{perc} in parallelo con il processo capacitivo. La Figura 28 suggerisce che tale condizione, nel caso dell’elettrolita diluito, viene raggiunta per contenuti di carbone superiori all’8%.

La Tabella 6 riporta per le diverse formulazioni i valori di resistenza alle alte frequenze R_{hf} e di $R_{perc.}$ valutate analizzando i diagrammi di Nyquist, facendo riferimento al circuito equivalente di Figura 25, mediante un programma di “fitting” di regressione non lineare dei minimi scarti quadratici.

Tab.1. Formulazioni delle sospensioni semisolide a base di PureBlack e 0.5m LiTFSI-TEGDME e rispettivi valori di resistenza ad alta frequenza R_{hf} e resistenza di percolazione $R_{perc.}$

% di carbone (in peso totale della sospensione)	R_{hf} [Ohm] (1kHz-200Hz)	$R_{perc.}$ [kOhm] (200Hz-10Hz)
2,95 %	831±6	/
3,92 %	823±5	/
6,05 %	761±5	/
8,55 %	694±7	/
9,5 %	499±0,5	21,7±2
11,13 %	386±0,5	19,8±2
14,02 %	240±0,5	7,5±2

I valori di R_{hf} sono stati utilizzati per calcolare la resistenza elettronica dei fluidi R_e ad alte frequenze secondo l'equazione (8). Dai dati di R_e sono stati ottenuti i valori di conducibilità elettronica σ_e utilizzando l'equazione (9):

$$\sigma_e = \frac{L}{R_e \times A} \quad (9)$$

dove L è la distanza tra i pistoni di acciaio della cella ed A è la sezione del pistone [17]. I valori di σ_e ottenuti per sospensioni con diverso contenuto di carbone sono riportati in Figura 29.

La conducibilità elettronica aumenta linearmente all'aumentare del contenuto di carbone sino all'8%. A valori superiori l'aumento della conducibilità è molto più rapido. Ciò può essere messo in relazione con la formazione della rete di percolazione osservata analizzando l'andamento dei diagrammi di Nyquist di Figura 28. Possiamo quindi dedurre che la soglia di percolazione corrisponda ad un contenuto di carbone pari ad almeno l'8%.

Questo studio ha quindi dimostrato che l'approccio proposto permette di determinare la migliore formulazione di sospensioni che, prima della fase di casting, assicura la migliore rete di reticolazione anche in presenza di un elettrolita. Considerato il successo di tale approccio, questo studio sarà proseguito durante il secondo anno di attività.

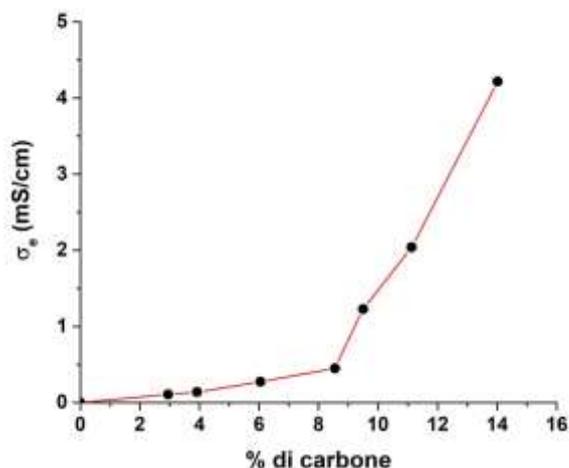


Fig.29. Andamento della conducibilità elettronica di diverse formulazioni di sospensioni semi-solide, espresse come concentrazione di carbone in % di peso totale, in 0.5m LiTFSI-TEGDME.

3 Conclusioni

Le attività condotte durante il primo anno di progetto hanno dimostrato che è possibile realizzare elettrodi di elevata stabilità elettrochimica, a base del legante di origine naturale pullulano. Tale approccio è stato validato utilizzando elettrodi di carbone ad elevata area superficiale con i quali sono stati realizzati super condensatori operanti con elettrolita a base di liquido ionico sino a 3.2 V. Ciò apre la strada al disegno di nuove procedure di processazione di elettrodi con un approccio sostenibile che verranno ulteriormente indagate, anche per catodi di batterie litio-ione nel prossimo anno.

Al fine di perseguire la messa a punto di un processo green nel quale sono utilizzati carboni ottenuti dalla valorizzazione di biomasse di scarto, è stata provata la pirolisi di lignina. Il prodotto ottenuto sarà ulteriormente caratterizzato durante il prossimo anno e tale procedura sarà ulteriormente ottimizzata al fine di ottenere un carbone da bio-char da implementare in elettrodi compositi per batterie litio-ione.

Un risultato particolarmente interessante è stato ottenuto tramite lo studio di spettroscopia di impedenza di sospensioni carboniose. Il metodo utilizzato si è dimostrato estremamente promettente per la valutazione delle migliori formulazioni di sospensioni che permettono di realizzare efficaci reti di percolazione, necessarie per ottenere un efficiente contatto elettrodico tra i grani di materiale elettroattivo. Il metodo sarà ulteriormente studiato ed applicato a diverse formulazioni di sospensioni durante il secondo anno di progetto.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/>.
- [2] L. Jabbour, R. Bongiovanni, D. Chaussy, C. Gerbaldi, D. Beneventi, Cellulose-based Li-ion batteries: a review. *Cellulose*, 20(4) (2013) 1523-1545.
- [3] S. Brückner, *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*, Edises, 2016 pag.317.
- [4] Z. Ma, M. Kotaki, S. Ramakrishna, Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane, *Journal of membrane science*, 265.1-2 (2005) 115-123.
- [5] R. S. Singh, G. K. Saini, J. F. Kennedy, Pullulan: microbial sources, production and applications, *Carbohydrate polymers*, 73(4) (2008) 515-531.

- [6] T. D. Leathers, Biotechnological production and applications of pullulan, *Applied microbiology and biotechnology* 62.5-6 (2003) 468-473.
- [7] P.R. Vuddanda, M. Montenegro-Nicolini, J.O. Morales, S. Velaga, Effect of plasticizers on the physico-mechanical properties of pullulan based pharmaceutical oral films, *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 96 (2017) 290-298.
- [8] Q. Tong, Q. Xiao, L.T. Lim, Preparation and properties of pullulan-alginate-carboxymethylcellulose blend films, *Food Research International* 41 (2008) 1007-1014.
- [9] A. Jain, C. Xu, S. Jayaraman, R. Balasubramanian, J.Y. Lee, M.P. Srinivasan, Mesoporous activated carbons with enhanced porosity by optimal hydrothermal pre-treatment of biomass for supercapacitor applications, *Microporous and Mesoporous Materials* 218 (2015) 55-61.
- [10] M. Sevilla, A.B. Fuertes, A Green Approach to High-Performance Supercapacitor Electrodes: The Chemical Activation of Hydrochar with Potassium Bicarbonate, *ChemSusChem* 9 (2016) 1880–1888.
- [11] W. Zhao, L. Luo, X. Wu, T. Chen, Z. Li, Z. Zhang, J. Rao, M. Fan, Facile and low-cost heteroatom-doped activated biocarbons derived from fir bark for electrochemical capacitors, *Wood Science and Technology* 53 (2019) 227–248.
- [12] K.S. Sulaiman, A. Mat, A.K. Arof, Activated carbon from coconut leaves for electrical double-layer capacitor, *Ionics* 22 (2016) 911-918.
- [13] S. Koutcheiko, V. Vorontsov, Activated carbon derived from wood bio-char and its application in supercapacitors, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 7 (2013) 733–740.
- [14] D. Momodu, N.F. Sylla, B. Mutuma, A. Bello, T. Masikhwa, S. Lindberg, A. Matic, N. Manyala, Stable ionic-liquid-based symmetric supercapacitors from Capsicum seed-porous carbons, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 838 (2019) 119-128.
- [15] M. Youssry, L. Madec, P. Soudan, M. Cerbelaud, D. Guyomard, B. Lestriez, Non-aqueous carbon black suspensions for lithium-based redox flow batteries: rheology and simultaneous rheo-electrical behaviour, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(34) (2013) 14476-14486.
- [16] R. A. Huggins, Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review, *Ionics*, 8(3-4) (2002) 300-313.
- [17] T. J. Petek, N. C. Hoyt, R. F. Savinell, J. S. Wainright, Characterizing slurry electrodes using electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1) (2016) A5001-A5009.

I risultati del primo anno di Progetto sono oggetto della seguente pubblicazione:

F. Poli, D. Momodu, G. E. Spina, A. Terella, B. K.Mutuma, M. L. Focarete, N. Manyala, F. Soavi, Pullulan-ionic liquid supercapacitor: a novel, smart combination of green components for an easy-to-recycle device, Electrochim. Acta, in revisione



Prof.ssa Francesca Soavi