



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di elettroliti acquosi per celle sodio-ione

C. Arbizzani, M. Rahmanipour, Luca Bargnesi



CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA ED ELETTROCHIMICA DI ELETTROLITI ACQUOSI PER CELLE SODIO-IONE
C. Arbizzani, M. Rahmanipour, L. Bargnesi

Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”
Università di Bologna

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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: *LA61 – Litio metallico come anodo per batterie post litio-ione 2*

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.....	6
2.1 SELEZIONE DEI MEZZI ELETTROLITICI.....	6
2.2 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI $\text{Na}_{0.71}\text{COO}_2$	10
2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	11
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	18
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	19

Sommario

Il presente rapporto si riferisce al Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021, per quanto attiene l'Obiettivo "Tecnologie". Nello specifico, si riferisce al Work package "WP1 - Accumulo elettrochimico", linee di attività LA48, LA49, LA61, LA62, LA76 e LA77 del progetto "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti".

In particolare, il compito dell'Università di Bologna nel secondo anno di attività per quanto riguarda l'attività L61 è stato quello di caratterizzare dal punto di vista chimico fisico ed elettrochimico elettroliti acquosi per celle sodio-ione.

Prendendo in considerazione gli aspetti di sostenibilità, bassi rischi per la salute e l'ambiente e costi, questo studio si è concentrato su sali molto economici quali solfato di sodio, sodio acetato e sodio citrato. Sono state preparate soluzioni elettrolitiche a diverse concentrazioni, e dopo le preliminari misure di conducibilità, sono state selezionate tre soluzioni, un contenente Na_2SO_4 1.5 M, e due soluzioni miste, Mix 1 e Mix 2. La prima conteneva Na_2SO_4 1.5 M e CH_3COONa 2 M, la seconda Na_2SO_4 1.5 M e citrato di sodio 1.5 M. Per caratterizzare i tre sistemi elettrolitici in una cella sodio ione è stato utilizzato un catodo commerciale, $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$, e un anodo a base di carbone attivato. Il catodo è stato preparato seguendo due diverse metodologie. La prima ha permesso di ottenere un catodo self standing, con vantaggi in termini di sostenibilità in quanto ha permesso di ridurre drasticamente nella preparazione l'utilizzo di solventi organici pericolosi, e l'uso di collettori di corrente. La seconda era una procedura convenzionale basata sulla deposizione di una *slurry* su collettore di corrente in solvente organico. Le celle assemblate utilizzando i tre elettroliti selezionati sono state caratterizzate mediante voltammetria ciclica, cicli galvanostatici di carica/scarica e misure di spettroscopia di impedenza. Alcuni elettrodi sono stati inoltre analizzati post mortem mediante microscopia a scansione elettronica.

1 Introduzione

Le batterie sodio ione (NIB) sono spesso citate come possibile soluzione a basso costo e più eco-compatibile o eventualmente complementari alle litio ione (LIB) [1,2].

Anche se al momento attuale la maggiore sostenibilità delle NIB rispetto alle LIB, valutando ad esempio il costo o la quantità di CO₂ equivalente emessa durante il ciclo di vita [2], è ancora in discussione, è innegabile che uno dei principali vantaggi delle NIB, cioè l'utilizzo dell'elettrolita acquoso, sia sicuramente di grande interesse. In questo modo si evitano i problemi di sicurezza dovuti all'uso di elettroliti organici tossici e/o infiammabili, i vincoli e condizioni di produzione sono meno stringenti, l'assemblaggio può essere fatto al di fuori di glove box e camere ad atmosfera controllata e i costi dei sali e additivi sono generalmente bassi [1, 3].

Uno dei principali svantaggi del mezzo acquoso è la finestra di potenziale molto ridotta rispetto a quella degli elettroliti organici. Pertanto, la sfida è quella di ottenere finestre di potenziale il più possibile estese. In certi casi sono state dimostrate finestre di stabilità elettrochimica anche fino a 3 V in acqua. Tuttavia, si devono impiegare quantità di sali molto elevate che allo stesso tempo aumentano i costi e diminuiscono la densità di energia, e l'elevata viscosità comporta un basso trasporto di massa. Questa classe di elettroliti, dette "water in salt" (WiS), presentano concentrazioni maggiori di sette molare. La viscosità del sistema aumenta in modo considerevole, e anche le proprietà chimico fisiche risentono del fatto che pochissime molecole di solvente sono libere di interagire (ossidarsi o ridursi) agli elettrodi, ampliando in questo modo la finestra di stabilità. Tuttavia, anche il costo di una cella con elettrolita WiS aumenta in modo considerevole e non è sostenibile se si pensa di utilizzare queste celle per impianti stazionari.

Una delle sfide più recenti e interessanti è quella di utilizzare l'acqua di mare come elettrolita per le batterie sodio ione [6], essendo l'acqua di mare una soluzione 0.46 M di NaCl con densità pari a 1.025 g/mL e contenendo in minori quantità gli ioni SO₄²⁻, Mg²⁺ e Ca²⁺ [4, 5].

L'acqua è un solvente più polare e con una costante dielettrica maggiore rispetto ai solventi organici e questo permette di dissolvere meglio i sali e di solvatare efficacemente gli ioni e, ottenendo valori di conducibilità di un ordine superiori rispetto ai solventi organici [1].

Tra i sali più riportati in letteratura figurano: il solfato di sodio (Na₂SO₄), acetato di sodio (C₂H₃O₂Na), nitrato di sodio (NaNO₃) e perclorato di sodio (NaClO₄) e, in modo simile a quanto visto con i solventi non acquosi, per migliorare le caratteristiche del mezzo talvolta vengono impiegati in miscela.

Tabella 1 Solubilità a 20 °C dei più comuni sali utilizzati per NIB acquose [4]

Elettrolita	Solubilità / grammi per 100 g di acqua	Molalità / Moli per kg
Sodio acetato	46.4	5.7
Sodio cloruro	35.9	6.1
Sodio nitrato	87.6	10.3
Sodio solfato	19.5	1.4
Sodio perclorato	201	16.5

La stabilità chimica dei materiali elettrodi dipende dalla concentrazione degli ioni sodio e dal pH della soluzione elettrolitica. Utilizzando valori di pH pari a 7 ed elettroliti con concentrazioni di sodio maggiori di 1M, i materiali che mostrano i processi di inserzione/deinserzione a potenziali maggiori di 2.71 V vs Na⁺/Na, sono stabili in ambiente acquoso [6].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Selezione dei mezzi elettrolitici.

In base alle caratteristiche di costo, disponibilità e solubilità già citate per la valutazione del sale da utilizzare, sono stati utilizzati tre diversi sali di sodio, solfato, citrato ed acetato per la preparazione delle soluzioni elettrolitiche. Si è deciso di adottare elettroliti concentrati, anche senza arrivare alla situazione di WiS, per cercare di estendere il più possibile la finestra di stabilità elettrochimica rispetto al valore standard di 1.23 V. L'utilizzo di elettroliti concentrati offre questa possibilità, dal momento che le molecole di acqua sono maggiormente coinvolte a formare dei gusci di solvatazione attorno agli ioni disciolti. In questo modo si ritarda la produzione di idrogeno e ossigeno, generando un sovrapotenziale per questi processi.

Il solfato di sodio (Na_2SO_4) è uno dei sali più studiati ed utilizzati con maggior successo per questo tipo di sistemi; possiede una buona solubilità, 28.1 g/100 mL a 25 °C, tra le più alte conducibilità e ogni mole di sodio solfato contiene due equivalenti di sodio; inoltre, il solfato è uno degli anioni più stabili nella finestra di stabilità acquosa.

L'acetato di potassio (NaAc) è un sale meno diffuso ma che viene citato come alternativa a basso costo e più "green" rispetto al sodio trifluoro sulfonimide (NaTFSI) e sodio trifluoro metansolfonato (NaCF_3SO_3), per l'utilizzo di elettroliti "water in salt" (WiS). È dotato quindi di un'elevata solubilità, 125 g/100 mL a 25 °C, e di buona stabilità elettrochimica. L'acetato ha dimensioni maggiori del solfato, questo fatto implica una maggiore interazione con le molecole di acqua, agendo come destrutturante dei cluster che si vengono a formare in soluzione. Da calcoli di dinamica molecolare è stato evidenziato che, le molecole del solvente tendono ad aggregarsi piuttosto che disporsi omogeneamente in soluzione. La forma e dimensione di questi aggregati dipendono dalla composizione dell'elettrolita. Le interazioni che si vengono a creare tra l'acetato e l'acqua riducono la formazione dei cluster, destrutturando il mezzo acquoso, e permettono una migliore solvatazione degli ioni e migliore una diffusione [7].

Infine, l'ultimo sale utilizzato, il sodio citrato (Na_3Cit), caratterizzato da un anione di dimensioni ancora maggiori, composto da tre gruppi acetato uniti, mostra proprietà simili a quest'ultimo. A fronte di una solubilità inferiore, 77 g/100 mL a 25 °C, ogni mole di sale disciolto libera ben tre equivalenti di ioni sodio, pertanto è possibile raggiungere alte concentrazioni di ioni Na^+ presenti in soluzione.

A differenza del singolo ione acetato, tuttavia il citrato è sensibile all'ossidazione a potenziali superiori ad 1.1 – 1.2 Volt vs SHE. A questi valori gli anioni in prossimità del materiale catodico, possono adsorbirsi sulla superficie e venire inizialmente ossidati a dare acetone e 1,3 – dicarbossilati. Inoltre, metalli come Pt, Ni, Ir catalizzano l'ossidazione del citrato [8].

Inizialmente sono state preparate tre diverse soluzioni elettrolitiche concentrate: solfato di sodio, acetato di sodio e citrato di sodio, alle rispettive concentrazioni di 1.5, 2 e 4 molare. Sono state successivamente prelevate delle aliquote per effettuare le diluizioni fino a disporre di un set di otto soluzioni, composto da: due soluzioni di solfato (0.75 e 1.5 M), tre di acetato (1, 2 e 4M) ed altre due di citrato (1 e 2 M).

Queste soluzioni sono state preparate a differenti concentrazioni, per verificare la variazione dei valori di conducibilità alle diverse concentrazioni e valutare l'utilizzo di quale concentrazione di elettrolita.

In Tabella 2 sono riassunti i valori di conducibilità preliminari registrati per le soluzioni a temperatura ambiente. È possibile notare che per le soluzioni contenenti il solfato e l'acetato di sodio, i valori di conducibilità ionica, come previsto, aumentano all'aumentare della concentrazione. Per l'acetato però l'aumento di conducibilità, + 8% passando dalla soluzione a 2 M a quella a 4 M, risulta sensibilmente inferiore rispetto al precedente, + 34% da 1 a 2 molare, non giustificando l'aumento di prestazioni tenendo conto della maggior quantità di sale impiegato.

Con la soluzione di citrato si ottiene un comportamento opposto: con l'aumento della concentrazione la conducibilità diminuisce, probabilmente per la presenza dei voluminosi ioni citrato.

Utilizzando una soluzione 1.5 molare di citrato di sodio, si è ottenuto un valore di conducibilità specifica pari a 56.3 mS/cm, adeguato a garantire un buon trasporto ionico.

Successivamente per cercare di aumentare i valori di conducibilità delle soluzioni a base di acetato e di citrato, sono state preparate due soluzioni miste miscelando uguali volumi di soluzioni di solfato 1.5 M e di acetato 2 M (Mix 1) e uguali volumi di soluzioni di solfato 1.5 M e di citrato 1.5 M (Mix 2).

Le due soluzioni miste Mix 1 (Na_2SO_4 1.5 M - NaAc 2 M) e Mix 2 (Na_2SO_4 1.5 M - Na_3Cit 1.5 M) possiedono una concentrazione di ioni sodio pari a 2.5 e 3.75 molare rispettivamente.

Sono state effettuate misure di conducibilità delle soluzioni Na_2SO_4 1.5 M, NaAc 2 M, Mix 1 e Mix 2 in funzione della temperatura. È stata dapprima misurata la conducibilità a 30°C, poi sono state effettuate le misure a 20°C e a 10°C, per poi tornare nuovamente a 30 °C e infine gli ultimi tre punti sono stati presi a 40, 50 e 60 °C. In Tabella 3 e Figura 1 sono riassunti i dati alle diverse temperature.

Tabella 2. Valori di conducibilità registrati per le soluzioni elettrolitiche

Soluzione	Conducibilità (mS/cm)	Temperatura (°C)
Solfato 0.75 M	82.6	27
Solfato 1.5 M	113.2	28
Acetato 1 M	49.0	29
Acetato 2 M	74.0	29
Acetato 4 M	79.7	29
Citrato 1 M	61.5	29
Citrato 1.5 M	56.3	29
Citrato 2 M	50.5	30

Tabella 3. Composizione nominale degli elettrodi carboniosi.

Temperatura (°C)	Conducibilità (mS/cm)			
	Na_2SO_4	NaAc	Mix 1	Mix 2
30	124.0	77.1	97.9	92.0
20	100.4	61.5	78.2	72.2
10	76.9	46.9	59.7	53.6
30	124.5	76.9	95.6	92.4
40	151.4	93.4	119.5	115.2
50	176.1	110.6	140.7	136.4
60	202.0	128.4	161.5	160.3

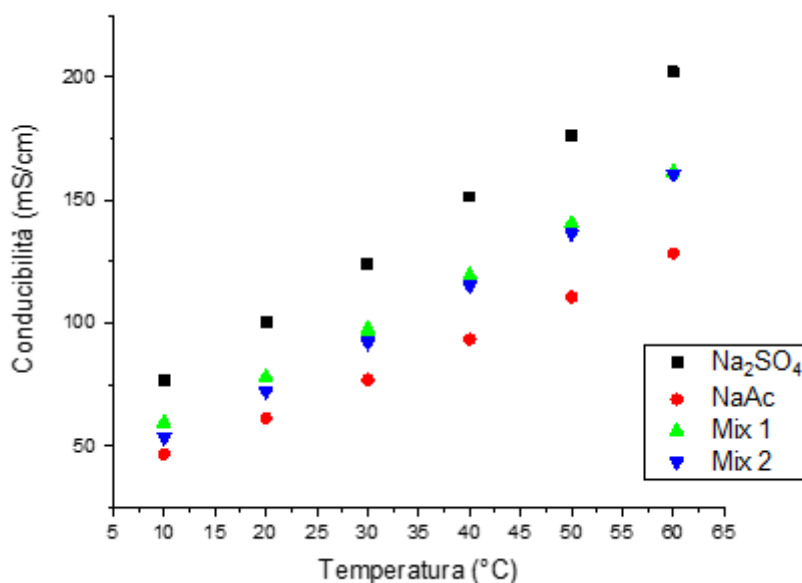


Figura 1. Valori di conducibilità ionica delle soluzioni registrate alle diverse temperature.

I valori di conducibilità per tutte le soluzioni aumentano linearmente con la temperatura. Non si notano inoltre scostamenti tra i due valori registrati a 30 °C.

Si può vedere infine che l’aggiunta del solfato ha contribuito ad incrementare le conducibilità delle soluzioni contenenti acetato e citrato, del 27 e 63% rispettivamente.

Sono stati valutati i potenziali degli elettrodi di argento utilizzati come pseudoriferimento rispetto ad un elettrodo a calomelano saturo (SCE). Il potenziale standard dell’SCE è pari a + 0.242V vs NHE. I sistemi sono stati mantenuti a circuito aperto per tutta la notte in modo tale da permettere il raggiungimento dell’equilibrio. In Tabella 4 sono riassunti i potenziali registrati rispetto al SCE.

Tabella 4. Potenziali dell’elettrodo di Ag nelle soluzioni elettrolitiche rispetto all’elettrodo a calomelano saturo

Soluzione	Potenziale (V)
Na ₂ SO ₄	- 0.07
NaAc	+ 0.18
Mix 1	- 0.02
Mix 2	+ 0.14

Sono state quindi condotte le misure voltammetriche per valutare la finestra di potenziale di ciascun mezzo elettrolitico. Le voltammetrie cicliche sono state effettuate utilizzando elettrodi costituiti da carbone C-65 e legante PTFE (20% e 80%, rispettivamente) come elettrodo di lavoro e come contro elettrodo un elettrodo a base di carbone attivato, costituito da carbone attivato Picactif, carbone conduttore C65 mescolati con l’aggiunta di 60 µL di NMP, per assistere la macinazione e poi 40 µL di sospensione di PTFE. La finestra di scansione è stata aumentata progressivamente fino a raggiungere potenziali dove la corrente inizia ad aumentare (in valore assoluto) in modo molto evidente.

La Figura 2 confronta le finestre di stabilità ottenute con le quattro soluzioni testate. Per un migliore confronto tutti i dati di potenziale sono stati ricalcolati rispetto al potenziale di SCE.

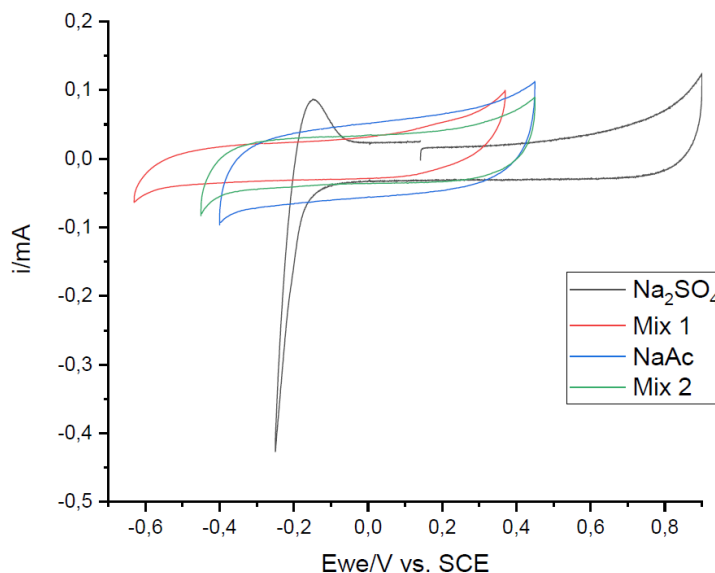


Figura 2. Voltammetrie cicliche condotte a 20 mV/s, per le soluzioni solfato (nero), Mix 1 (rosso), Mix 2 (verde) ed acetato (blu).

Le finestre di stabilità di Mix 1 e della soluzione di solfato sono le più ampie, mentre la soluzione contenente acetato è la più ristretta. Per questo motivo, al fine di ottenere maggiori prestazioni la soluzione di puro

acetato di sodio 2 M non verrà più presa in considerazione, e le misure si concentreranno sulle soluzioni contenenti solfato di sodio.

In Figura 3 sono riportati i primi due cicli di ogni elettrolita, dopo aver esteso la finestra verso potenziali più negativi. Come si può notare dai primi cicli eseguiti con ciascun elettrolita, in tutte le soluzioni tra -0.2 e -0.75 V si registrano due picchi corrispondenti a due processi faradici di riduzione. Questi picchi sono dovuti alla riduzione dell'ossigeno disciolto presente nelle soluzioni utilizzate [9]. In soluzioni acquose neutre la riduzione di O_2 avviene in due step monoelettronici: la formazione di radicale ione superossido che si riduce ulteriormente a perossido di idrogeno. La presenza di cationi di piccole dimensioni fa sì che il potenziale per la riduzione dell'ossigeno diventi più positivo e il processo di riduzione possa portare direttamente a H_2O_2 [10]. L'ulteriore riduzione di H_2O_2 ad acqua può sovrapporsi con la riduzione del materiale elettrodico a potenziali inferiori a -0.4 V. L'intensità dei picchi decresce passando dal primo al secondo ciclo e si osserva anche lo spostamento a potenziali meno negativi. Non si osserva inoltre il corrispondente picco di ossidazione, ad esclusione del Mix 1. Questo probabilmente perché le specie prodotte diffondono velocemente lontano dall'elettrodo [11].

In seguito, sono state ripetute le misure voltammetriche nelle zone di interesse dei processi evidenziati in Figura 3, alternando 5 cicli continui a diversi tempi di riposo.

Nella Figura 4 è riportato, a titolo di esempio, il set di scansioni ottenute con il solfato di sodio a 20 mV/s. Dopo 2 ore di riposo, l'elettrodo in soluzione è stato sottoposto a 5 cicli voltammetrici, poi dopo 3 ore dalla precedente misura sono stati condotti altri 5 cicli voltammetrici e così via. Gli ultimi sono stati condotti dopo 6 ore dall'ultima misura. Si può notare che i processi elettrochimici che originano i due picchi di riduzione avvengono solamente durante il primo ciclo di ogni scansione, dopo ogni intervallo di OCV, mentre in quelli seguenti non si registrano picchi. Si tratta quindi di un processo elettrochimicamente irreversibile, ma che si ripropone dopo un certo periodo di inattività dell'elettrodo. Apparentemente sembrerebbe che con il primo ciclo tutto l'ossigeno a diretto contatto con l'elettrodo venisse consumato e che durante i cicli voltammetrici in continuo non si lasciasse il tempo necessario ad altro ossigeno di diffondere all'elettrodo. Lasciando un tempo sufficiente, infatti, il fenomeno si ripresenta. Si è provato a rimuovere l'ossigeno dalla soluzione facendo gorgogliare Ar e sono state ripetute le misure. Anche degasando la soluzione, si notano gli stessi andamenti visti in precedenza. Va ricordato che comunque la cella viene assemblata in atmosfera e il separatore in fibra di vetro potrebbe trattenere parecchio ossigeno.

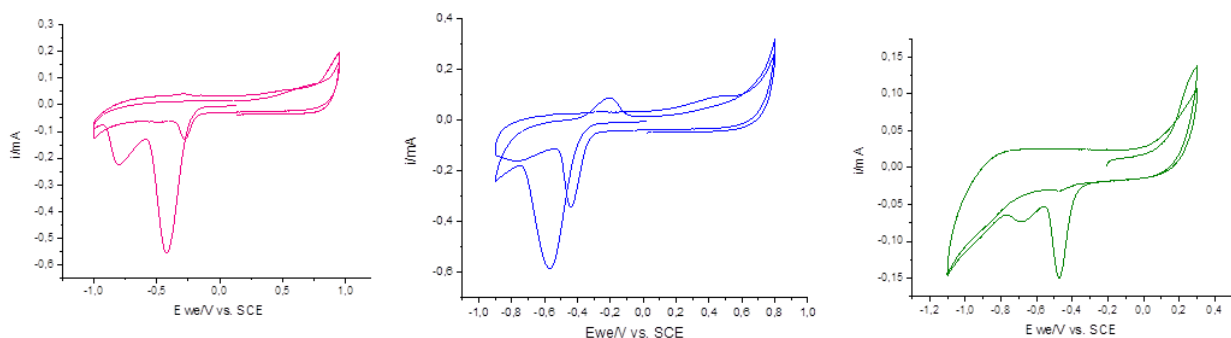


Figura 3. Primi due cicli voltammetrici delle soluzioni di solfato (rosso), Mix 1 (blu), e Mix 2 (verde) a 20 mV/s

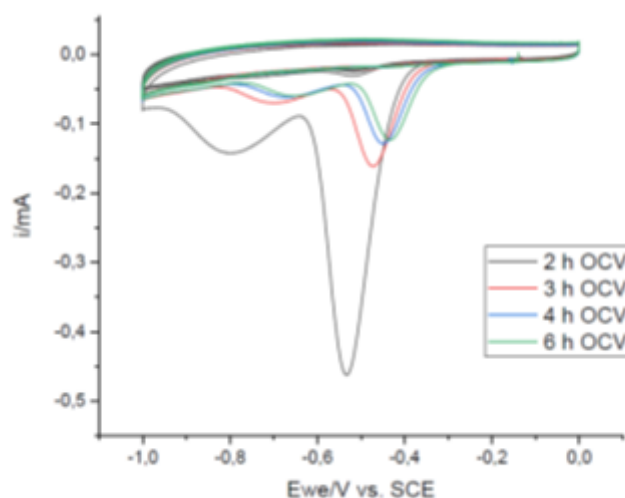


Figura 4. CV a 20 mV/s per la soluzione di solfato di sodio deaerata condotte, ognuna composta da cinque cicli, a tempi di riposo crescenti tra loro. Dopo due ore di riposo (nero), dopo tre ore dalla precedente (rosso), dopo quattro ore dalla precedente (blu) e dopo sei ore dalla precedente (verde)

2.2 Preparazione degli elettrodi $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$

Per la preparazione degli elettrodi ad inserzione di sodio è stata utilizzata la cobaltite di sodio ($\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$, NCO) commerciale.

Gli elettrodi sono stati preparati per mescolamento a secco, assistito da piccole quantità di solvente (45 μL di NMP), del materiale attivo, legante e C65, in un rapporto in peso 71:24.8:4.2, in mortaio con l'aggiunta di 60 μL di PTFE in sospensione. La pasta elettrodica ottenuta è stata laminata fino a raggiungere uno spessore medio di circa 100 μm . L'elettrodo self – standing è stato posto direttamente a contatto con il pistone in acciaio della cella. Il vantaggio è quello di non utilizzare i collettori di corrente di Al, risparmiando in termini di costo, peso e volume finali, e di utilizzare piccolissime quantità di solvente, vantaggioso dal punto di vista economico e ambientale.

È stata inoltre eseguita una preparazione convenzionale che prevede la sospensione dei solidi in un solvente per ottenere una slurry da stendere sul collettore di corrente. Questo tipo di preparazione presenta vantaggi e svantaggi. I materiali riescono a distribuirsi in maniera più omogenea in sospensione, rispetto al mescolamento nel mortaio; inoltre è l'unico modo per ottenere elettrodi ben adesi al collettore di corrente. Controllando l'altezza del rullo del minicoater, è possibile determinare lo spessore che avrà il materiale elettrodico. Tuttavia, con questo metodo si impiegano maggiori quantità di solventi, influenzando sui costi, sulla salute e sull'ambiente. Attualmente, la quasi totalità dei catodi delle batterie in commercio viene utilizzata seguendo una procedura industriale analoga.

Un passaggio particolarmente delicato di questo tipo di preparazione è quello di trovare la giusta quantità di solvente da utilizzare per preparare la slurry. Per la nostra preparazione elettrodica, è stata trovata una quantità pari ad 0.6 g di NMP, 0.2 g iniziali per dissolvere il legante e gli altri 0.4 g dopo aver aggiunto le altre polveri. A causa della scarsa solubilità del PTFE nei comuni solventi organici, è stato utilizzato il PVDF Solef e la miscela è stata poi lasciata sotto agitazione per tutta la notte.

Come collettori di corrente sono stati utilizzati fogli di alluminio dello spessore di 20 μm , che sono stati preliminarmente trattati per 120 secondi, in una soluzione di KOH 5% p/p. Il foglio di alluminio è stato poi lavato con acqua milliQ, e una volta asciutto è stato posto sul minicoater per effettuare la stesa. L'altezza del rullo è stata regolata sul valore massimo, corrispondente a 500 μm . La stesa è stata poi lasciata a seccare per le prime 2 – 3 h all'aria e durante la notte in stufa a 60 °C. Dopo il taglio, gli elettrodi sono stati pressati per

60 secondi con una pressione di 2000 psi, pari ad 1 tonnellata, per far aderire al meglio il collettore all'elettrodo, quindi sono stati seccati a 120 °C per 12 ore sotto vuoto.

Infine, considerando tutte le problematiche connesse all'NMP ed al suo uso in una preparazione slurry, sono stati utilizzati solventi meno impattanti. La scelta è ricaduta su una miscela 2:1 tra acetone ed isopropanolo. Tuttavia, anche se la slurry possedeva una buona consistenza, la rapida evaporazione del solvente ha causato fratture nel materiale elettrodico rendendolo di fatto inutilizzabile.

2.3 Caratterizzazione elettrochimica

Prima di procedere con le misure voltammetriche a tre elettrodi, abbiamo eseguito voltammetrie cicliche (VC) preliminari a due elettrodi a 5 mV/s, per valutare il contributo dell'elettrolita sulla cella, e poi investigare in dettaglio i processi catodici.

Nella Tabella 5 sono riassunte le caratteristiche dei catodi self standing utilizzati per le misure di voltammetria ciclica.

Tabella 5. Caratteristiche degli elettrodi utilizzati come catodi (0.23 cm²) per le misure di voltammetria ciclica con le tre soluzioni

Soluzione	Massa totale (mg)	Massa attiva (mg)	Massa attiva per area (mg/cm ²)	Rapporto p/p tra massa attiva catodica e anodica	Spessore (mm)
Solfato	4.25	3.02	13.1	1:3.9	0.120
Mix 1	3.60	2.56	11.1	1:4.6	0.109
Mix 2	4.04	2.87	12.5	1:4.0	0.116

La Figura 5 riporta le VC delle celle AC//NCO nelle diverse soluzioni. Le VC in solfato di sodio 1.5 M (Figura 5a) evidenziano una buona sovrapposizione dei cicli ripetuti e una coppia di picchi, in ossidazione a 0.95 V e circa 1.5 V, ed in riduzione a 0.8 V e circa 0 V, che corrispondono a processi reversibili, verosimilmente di inserzione/deinserzione, in quanto la forma e la corrente associata resta costante durante le scansioni. L'elevata velocità di scansione di 5 mV/s, impedisce di poter vedere in maniera più dettagliata tutti i processi faradici che avvengono nel sistema. Le VC in Mix 1 (Figura 5b) evidenziano tre coppie di picchi, 0.44 V/0.25 V, 0.85 V/0.6 V e 1.25 V/1.1 V, che corrispondono anche in questo caso a processi faradici di natura reversibile. I processi redox registrati con questa soluzione sono più visibili probabilmente a causa della minore massa attiva dell'elettrodo, che porta ad un rapporto minore tra materiale attivo catodico e anodo e può favorire maggiormente il funzionamento del catodo. Infatti, anche la corrente espressa in mA/mg è più elevata, evidenziando un migliore utilizzo del materiale. Le VC in Mix 2 hanno una forma molto simile a quelle viste nella soluzione di solfato. È inoltre possibile vedere una coppia di picchi molto deboli a 0.6 V in ossidazione e 0.3 V in riduzione.

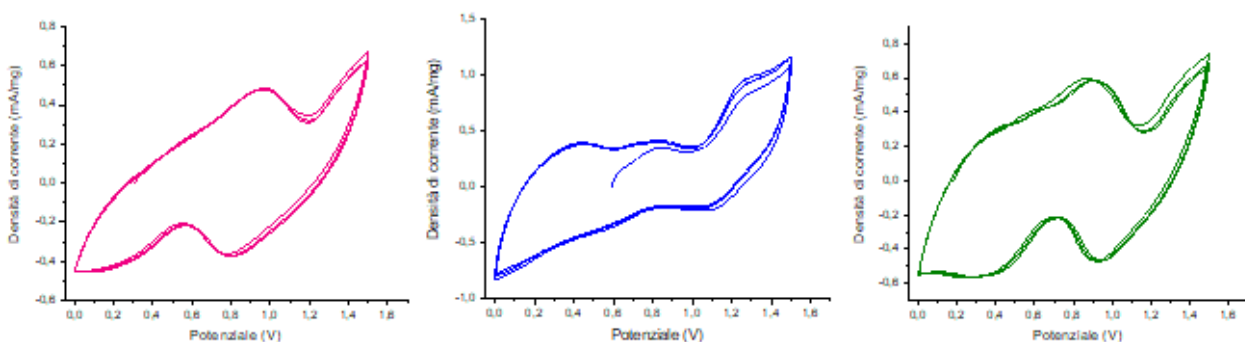


Figura 5. VC a due elettrodi condotte a 5 mV/s nelle soluzioni a) Na₂SO₄ 1.5 M, b) Mix 1 e c) Mix 2.

Sono state effettuate anche le CV utilizzando i catodi ottenuti dalla preparazione slurry e in Tabella 6 sono riportate le caratteristiche di tali elettrodi.

Tabella 6. Caratteristiche dei catodi preparati mediante slurry (0.58 cm²), utilizzati per le misure di voltammetria ciclica con le tre soluzioni

Soluzione	Massa media Al (mg)	Massa totale (mg)	Massa attiva (mg)	Massa attiva per area (mg/cm ²)	Rapporto p/p tra massa attiva catodica e anodica	Spessore (mm)
Solfato	3.29	10.38	6.02	10.4	1:1.9	0.046
Mix 1		10.67	6.27	10.8	1:1.8	0.047
Mix 2		10.54	6.16	10.6	1:1.9	0.047

Il rapporto tra materiale catodico e anodico è risultato molto maggiore rispetto a quello considerato in precedenza, essendo la quantità di materiale attivo per cm² molto simile a quella degli elettrodi self standing, perché si è dovuta utilizzare una fustella di diametro maggiore per il taglio. Tuttavia, come si vede in Tabella 6, grazie a questo metodo di preparazione si raggiungono spessori altrimenti impossibili da ottenere con l'altro metodo. Le VC non danno risultati accettabili in quanto il processo catodico non è sufficientemente controbilanciato dal processo capacitivo anodico. Inoltre, il materiale sembra non avere una buona adesione ed essere particolarmente fragile, come testimoniano le immagini di Figura 6.

Questo aspetto unito alla difficoltà di bilanciamento con l'anodo ci ha portato a concentrare gli sforzi sullo studio del materiale self standing.

Per cercare di ottenere un rapporto tra materiale attivo catodico e anodico superiore ad 1:4, invece di assottigliare ulteriormente il materiale catodico, rendendolo più fragile, si è deciso di utilizzare un altro tipo di cella, sempre a "T", che permette l'uso di anodi di area più grande. Le celle Swagelok, infatti, consentono l'utilizzo di elettrodi di diametro fino a 14 mm. Per ottenere un corretto bilanciamento, i catodi sono stati tagliati sempre con la fustella del diametro di 6 mm, mentre sono stati utilizzati anodi con un diametro pari a 12 mm. Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un elettrodo di Ag. Sono state condotte voltammetrie cicliche a tre elettrodi, per poter attribuire un potenziale ai processi redox e a 0.1 mV/s per ottenere una definizione maggiore dei picchi nel voltammogramma. Nella Tabella 7 sono riassunte le caratteristiche degli elettrodi utilizzati.



Figura 6. Catodi ottenuti da slurry dopo essere stati sottoposti a VC.

Tabella 7. Caratteristiche dei catodi (0.23 cm²) utilizzati per le misure di voltammetria ciclica con le tre soluzioni.

Soluzione	Massa totale (mg)	Massa attiva (mg)	Massa attiva per area (mg/cm ²)	Rapporto p/p tra massa attiva catodica e anodica	Spessore (mm)
Solfato	5.35	3.80	16.5	1:4.7	0.154
Mix 1	5.48	3.89	16.9	1:4.5	0.158
Mix 2	5.28	3.75	16.3	1:4.8	0.152

In Figura 7 sono riportate le VC nelle tre soluzioni. Sono distinguibili quattro coppie di picchi corrispondenti ai processi di inserzione e deinserzione degli ioni sodio dai siti presenti tra gli strati del materiale attivo. In seguito al primo ciclo con la soluzione di Na₂SO₄ 1.5 M, si è limitato il potenziale massimo a 0.9 V vs. SCE, considerando che a questa velocità di scansione l'elettrolita sarebbe rimasto più a lungo ad alti potenziali, preservandolo maggiormente dall'ossidazione.

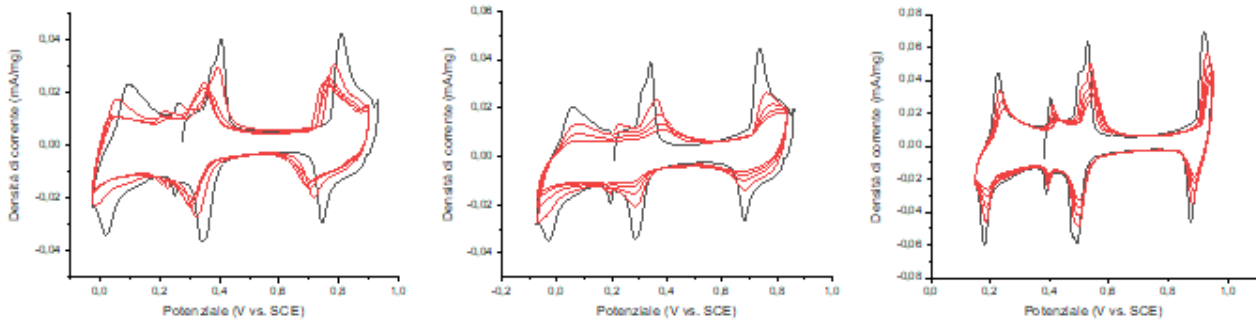


Figura 7. VC di NCO a 0.1 mV/s in a) Na₂SO₄ 1.5 M, b) Mix 1 e c) Mix 2. In nero è raffigurato il primo ciclo, in rosso i successivi.

Gli ioni sodio contenuti tra gli strati del materiale attivo svolgono un importante effetto di contrasto alla repulsione elettrostatica generata dagli atomi di ossigeno e, di conseguenza le estrazioni di quantità via via crescenti, portano ad una redistribuzione di questi ultimi ed anche una variazione nella distanza tra i layer del materiale, richiedendo un aumento dell'energia richiesta per i processi di intercalazione/deintercalazione [12]. Contemporaneamente, a seguito della diminuzione degli ioni sodio contenuti nel catodo, il cobalto, presente inizialmente con uno stato di ossidazione medio pari a +3.42, aumenta il suo stato di ossidazione in modo tale da compensare lo squilibrio di carica.

Con il susseguirsi dei cicli, tuttavia si ha una decrescita di tutti i picchi registrati risultando in una perdita progressiva di capacità del materiale. Con la soluzione Mix 2, si osserva una migliore ritenzione della capacità rispetto alle CV condotte in solfato e Mix 1.

Le coppie di picchi registrati nelle voltammetrie cicliche corrispondono ai processi di intercalazione/deintercalazione degli ioni Na⁺, associati alle transizioni di fase che avvengono a seguito del diverso contenuto di sodio nel materiale attivo. In particolare, procedendo verso potenziali maggiori a seguito dei processi di deinserzione degli ioni, avverranno delle modificazioni della fase presente nel materiale attivo, passando dall'iniziale Na_{0.71}CoO₂, a fasi con un contenuto di sodio pari a 0.67, 0.61 e 0.57 nell'ordine, arrivando infine al Na_{0.44}CoO₂ [9, 13].

Per valutare le prestazioni del NCO con i diversi elettroliti sono stati condotti i cicli di carica e scarica galvanostatici (GCD). Si è deciso di effettuare 50 cicli in ciascun mezzo elettrolitico: i primi due a C/5 ed i seguenti 48 a C/3. La capacità specifica teorica del NCO, calcolata considerando la completa desodiazione è risultata pari a 174,96 mAh/g. In realtà, dalle considerazioni fatte osservando i picchi delle CV, si vede che se solo 0.23 elettroni sono coinvolti nel processo, la capacità specifica ottenibile sarà di 67,5 mAh/g.

Nella Tabella 8 sono riassunte le caratteristiche degli elettrodi utilizzati per i cicli galvanostatici di carica e scarica.

Tabella 8. Caratteristiche degli elettrodi (0.23 cm²) utilizzati per i cicli galvanostatici di carica e scarica.

Soluzione	Massa totale (mg)	Massa attiva (mg)	Massa attiva per area (mg/cm ²)	Rapporto p/p massa catodica e anodica	C/5 (mA)	C/3 (mA)
Solfato	5.56	3.95	17.2	1:4.41	0.138	0.230
Mix 1	5.02	3.56	15.5	1:4.83	0.125	0.208
Mix 2	5.48	3.89	16.9	1:4.47	0.136	0.227

Nella Figura 8 è possibile vedere i primi cicli completi di carica e scarica condotti alle due diverse C – Rate. I picchi riferiti ai processi faradici che comparivano nelle precedenti VC, nei grafici GC corrispondono ai plateaux. Si riescono a distinguere facilmente due coppie di plateaux, a 0.34 e 0.72 V in carica ed a 0.70 e 0.30 V in scarica, mentre un’ultima coppia risulta accennata a 0.24 in carica e 0.20 V in scarica. I profili di carica e scarica inoltre possiedono una buona simmetria, il che è indice di una buona efficienza coulombica. La Figura 8 riporta anche i valori di capacità specifica e di efficienza coulombica dei 50 cicli. Si vede che inizialmente l’efficienza coulombica è prossima al 100% mentre a partire dal 25° ciclo subisce un calo continuo fino ad arrivare al 90%.

Purtroppo, anche la ritenzione di capacità non è buona, e cala continuamente con il passare dei cicli, partendo da un valore di circa 30 mAh/g, ed arrivando a valori prossimi ai 15 mAh/g. Il Mix 2, nonostante i buoni cicli voltammetrici, restituisce il risultato peggiore in GCD, sia in termini di capacità specifica iniziale che in termini di stabilità.

In Figura 9 sono riportati gli ultimi due cicli GCD, e come si può vedere la loro forma è sensibilmente diversa dai cicli iniziali. I plateaux che si vedevano inizialmente risultano appena accennati, soprattutto durante la scarica e i profili di carica e scarica appaiono molto meno simmetrici. Gli ultimi due cicli ottenuti con la soluzione Mix 1 conservano dei profili più simili a quelli iniziali.

Per riassumere, le capacità iniziali, fino a 30 mAh/g a C/3, sono buone per un sistema acquoso e non lontane dai valori riportati in letteratura [14, 15] di circa 45 mAh/g. Si sottolinea che la capacità “teorica” attesa in base alle VC e di circa 68 mAh/g. Tuttavia, si osserva una consistente perdita di capacità con il numero di cicli che denota la scarsa stabilità del materiale catodico.

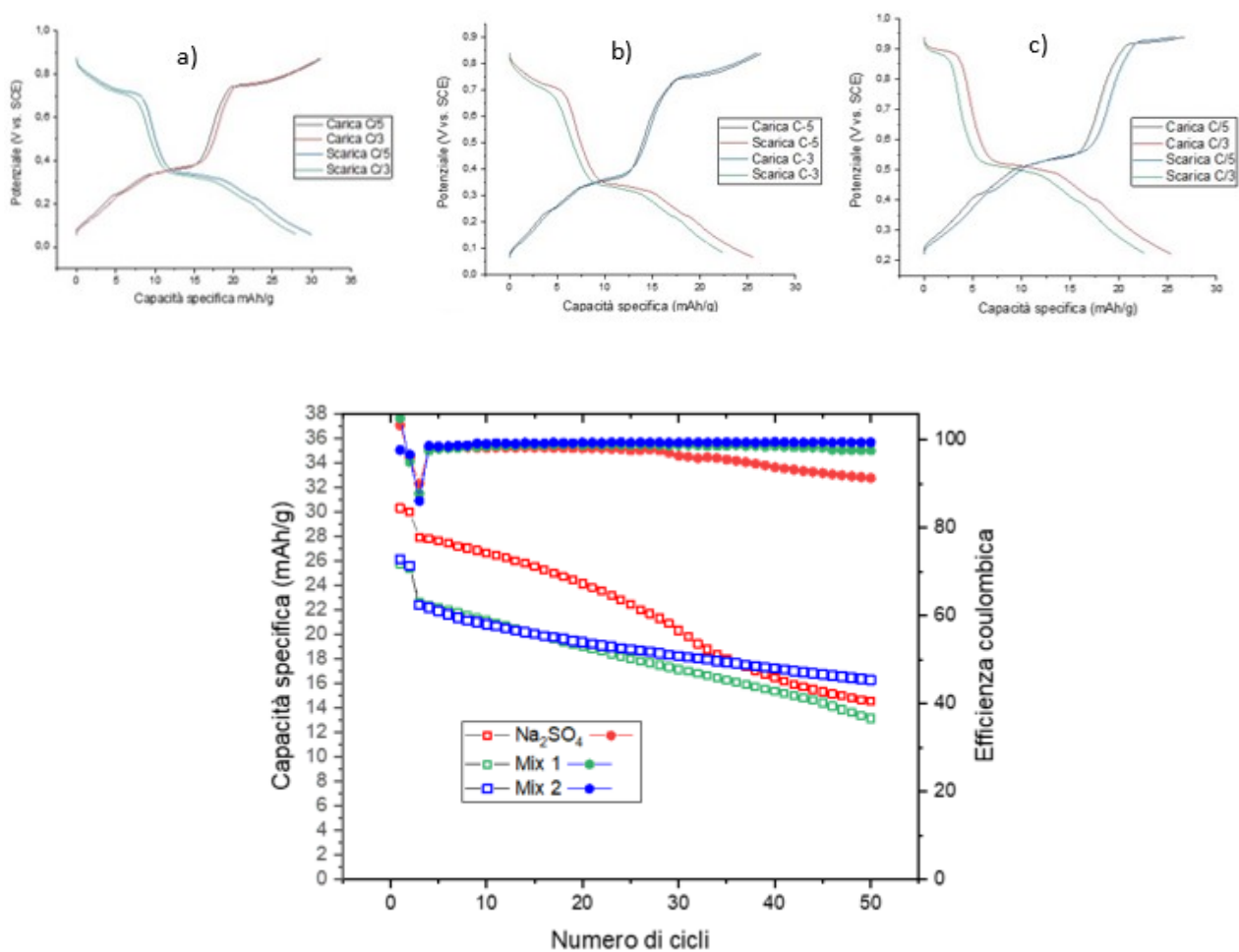


Figura 8. Profili di carica e scarica per i primi cicli completi a C/5 e C/3 di AC/NCO in a) Na₂SO₄ 1.5 M, b) Mix 1 e c) Mix 2, e capacità specifica ed efficienza coulombica delle tre celle.

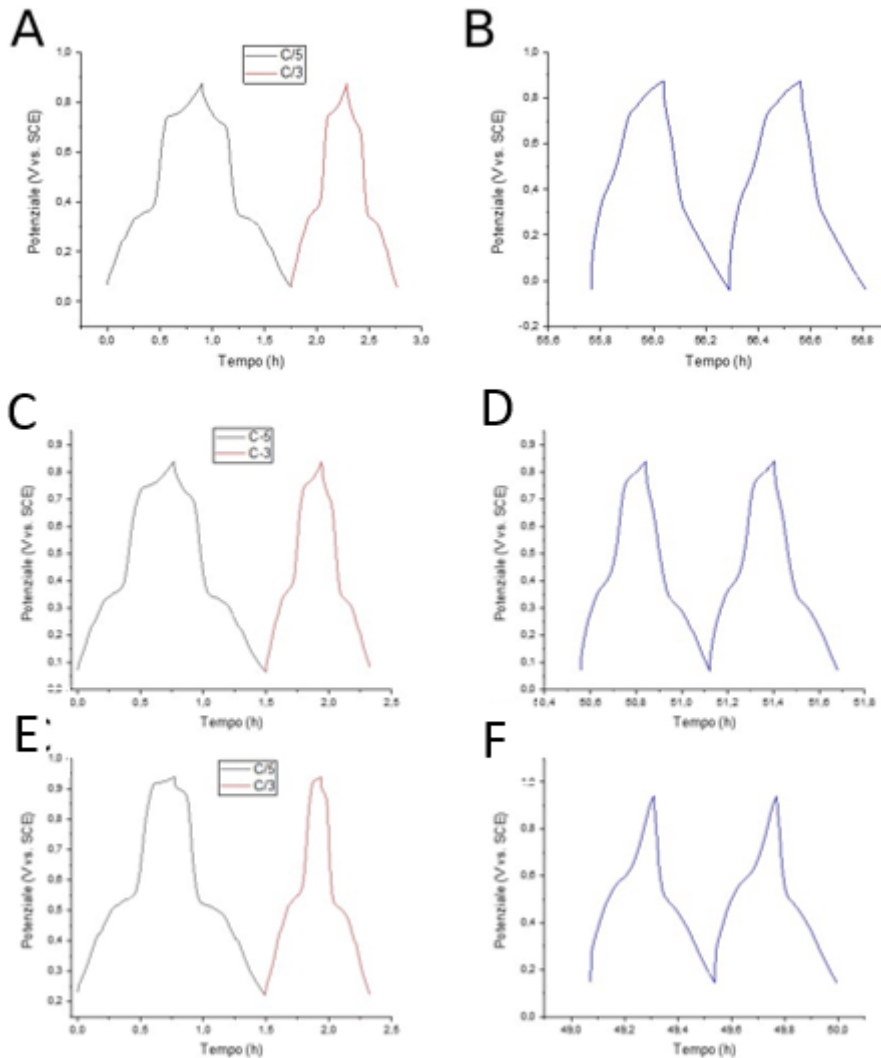


Figura 9. Profili di carica e scarica per il primo ciclo (a sinistra) e per l'ultimo ciclo (a destra) a C/3 di celle con le soluzioni Na_2SO_4 1.5 M (A, B), Mix 1 (C, D) e Mix 2 (E, F).

Sono state eseguite misure di spettroscopia di impedenza (EIS) su tutte le celle a diversi stati di carica. Il valore di potenziale corrispondente agli stati di carica è stato raggiunto con un C - rate di C/5 e, ogni impedenza è stata eseguita dopo l'applicazione di un potenziale costante per cinque minuti seguiti da altri cinque minuti a circuito aperto, per portare il sistema all'equilibrio. Gli spettri sono stati registrati, applicando una variazione sinusoidale periodica del potenziale di ± 5 mV, in un range di frequenza da 100 kHz a 100 mHz. Come si può vedere dalla Figura 10, che riporta gli spettri di impedenza delle celle con elettrolita Na_2SO_4 e Mix 2, non ci sono grosse differenze tra le due celle e neppure tra i due diversi stati di carica (0% totalmente scarica, 99% carica) ai potenziali di 0.22 V e 0.86 V per la cella con Na_2SO_4 e 0.06 V e 0.77 V per la cella con Mix 2.

Si può pensare ad un circuito equivalente $R_1(R_2/Q_2)$ (R_3/Q_3) (R_4/Q_4) anche se l'ultimo semicerchio è di difficile attribuzione. R_1 è la resistenza dell'elettrolita, R_2 è la resistenza dovuta al bordo di grano e R_3 è la resistenza al trasferimento di carica. Le celle mostrano simili resistenze dell'elettrolita, intorno a 1.5 ohm,

circa 10 ohm per la resistenza del bordo di grano e dai 20 ai 30 ohm per la resistenza di trasferimento di carica. Mentre la resistenza di bordo di grano non cambia con lo stato di carica, la resistenza al trasferimento di carica aumenta leggermente passando dallo stato scarico allo stato carico. Questo è un comportamento piuttosto anomalo e potrebbe evidenziare che in seguito alla deinserzione del sodio si ha una qualche variazione strutturale del materiale che si riflette anche sull'ampiezza del semicerchio a bassa frequenza.

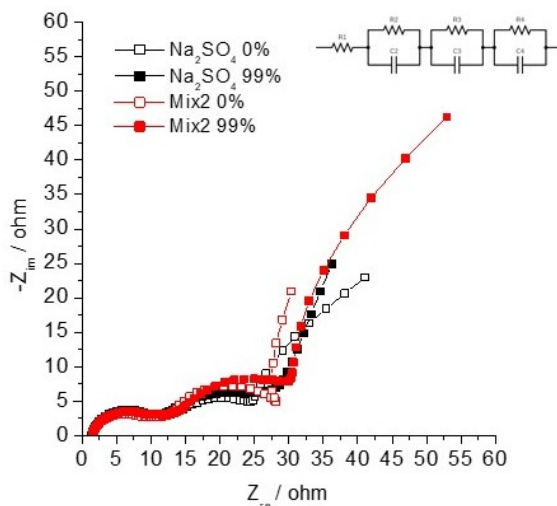


Figura 10. Spettri di impedenza registrati con le soluzioni di solfato 1.5 M, in nero e, Mix 2 in rosso, in condizioni di scarica e carica complete e rappresentazione del circuito equivalente.

Sono stati esaminati al microscopio a scansione elettronica (SEM) due elettrodi NCO utilizzati con la soluzione di sodio solfato. La Figura 11 mostra le immagini dell'elettrodo dopo le misure di impedenza, e pertanto poco stressato, e la Figura 12 mostra le immagini di un altro elettrodo dopo 50 cicli di carica/scarica.

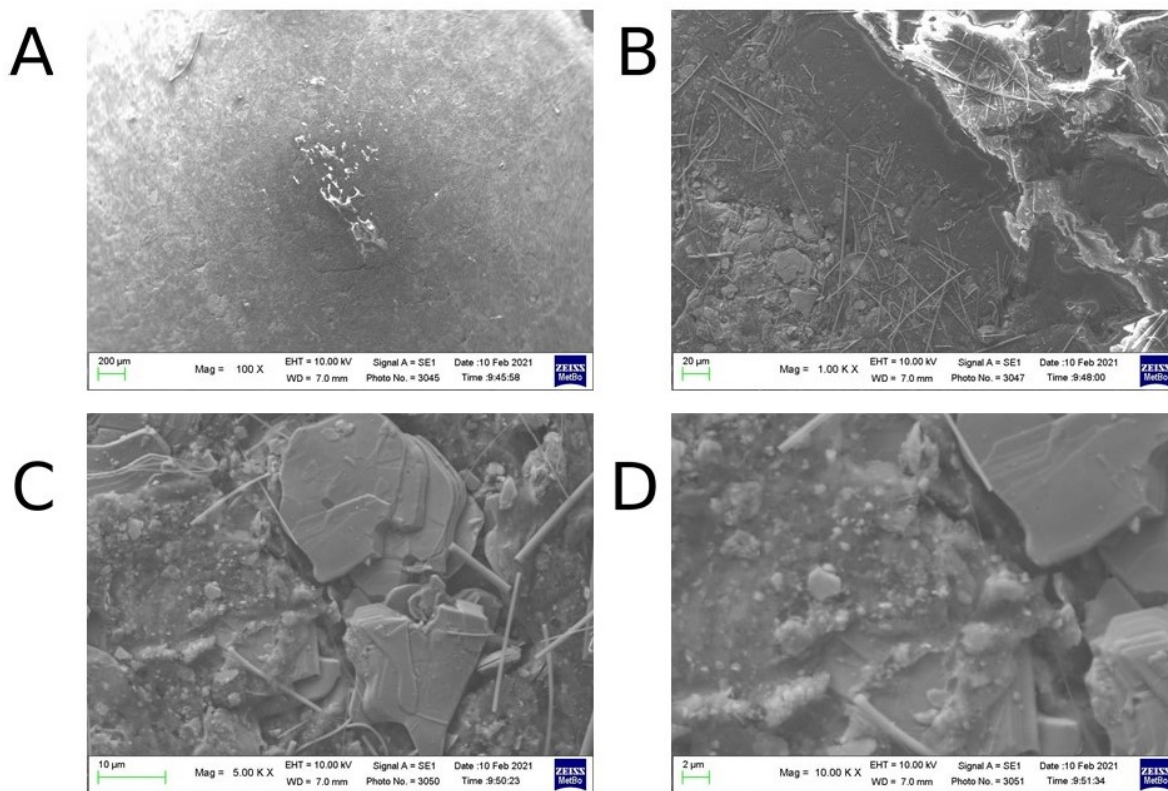


Figura 11. Immagine SEM dell'elettrodo utilizzato per le misure di impedenza e relativi ingrandimenti.

Nell'immagine A si può osservare una zona più chiara che all'analisi EDS ha mostrato un elevatissimo contenuto di fluoro ed è pertanto costituita prevalentemente da legante PTFE. Le immagini ad ingrandimenti più elevati (B, C e D) evidenziano inoltre una grande disomogeneità del materiale e delle dimensioni del NCO stesso. I cristalli di cobaltite di sodio presentano dimensioni comprese tra 2 e 20 μm e evidenziano la necessità di un processo di macinazione per ottenere un particolato fine e uniforme del materiale attivo, prima del mescolamento con gli altri componenti.

Anche il campione di NCO utilizzato per le cariche e scariche galvanostatiche, (Figura 12), presenta la stessa disomogeneità vista nel precedente elettrodo e l'immagine effettuata in backscattering (D) ne è la conferma. L'elevato grado di disomogeneità tra le fasi e delle dimensioni della cobaltite giustificano le scarse prestazioni elettrochimiche ottenute e anche gli spettri di impedenza. Infatti, il materiale attivo a scarso contatto con il collettore di corrente e con il materiale carbonioso determina una resistenza al trasferimento di carica molto elevata e un processo con una più alta costante di tempo, determinando semicerchio a bassa frequenza attribuibile al trasferimento di carica che avviene nei cristalli più grandi e che hanno un intorno conduttore meno favorevole.

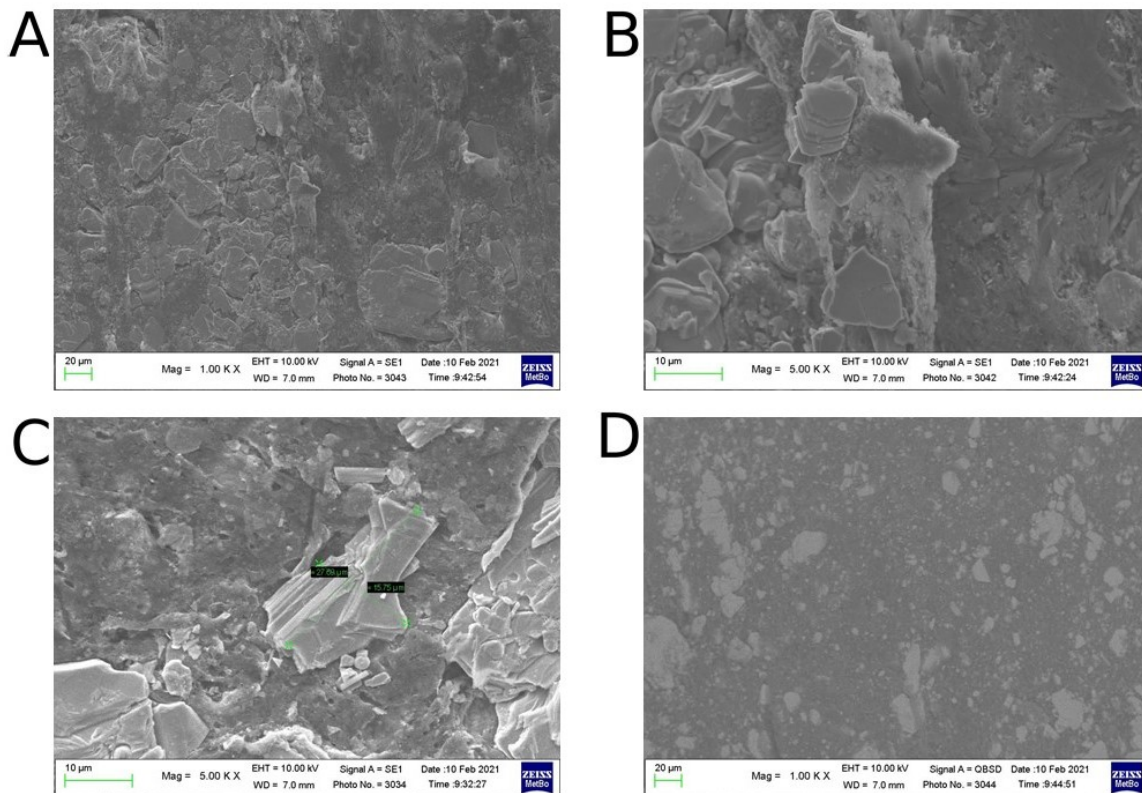


Figura 12. Immagini SEM dell'elettrodo utilizzato per i cicli GCD a diversi ingrandimenti. L'immagine D, ottenuta in backscattering, evidenzia come più luminose le zone più ricche in cobalto.

3 Conclusioni

Sono stati studiati elettroliti acquosi per celle sodio ione, selezionati tenendo in considerazione la sostenibilità ambientale. Le formulazioni 1.5M Na₂SO₄, Mix 1 e Mix 2 possiedono buoni valori di conducibilità, nell'ordine dei 100 mS/cm a 30°C, e si sono dimostrati tutti abbastanza stabili all'ossidazione e alla riduzione. Anche se potenzialmente sarebbe possibile lavorare in una finestra decisamente più ampia, in questo studio l'attenzione è stata rivolta ai processi di inserzione/deinserzione catodica in un range di 0.0-0.8 V. Per poter sfruttare a pieno l'intera finestra sarebbe necessario utilizzare elettrodi anodici alternativi ai AC impiegati, che possano operare a potenziali più negativi.

La scelta del materiale attivo catodico è ricaduta sulla cobaltite di sodio (Na_{0.71}CoO₂) commerciale. I materiali elettrodi preparati come self – standing, utilizzando quantità di solvente nell'ordine di 50 μL , hanno

permesso la realizzazione di elettrodi con masse di materiale attivo fino a circa 16 mg/cm^2 , un valore molto elevato per i materiali elettrodici e vicino ai valori dei catodi commerciali.

Si è riportato un buon comportamento del materiale catodico con tutte le soluzioni elettrolitiche acquose testate. Non sono stati evidenziati processi di natura irreversibile e sono state ottenute voltammetrie cicliche analoghe a quelle riportate in letteratura in elettroliti organici.

Infine, per quanto riguarda il dato sulle prestazioni delle celle, nel corso dei primi cicli galvanostatici di carica e scarica, si sono registrati valori di capacità fino a 30 mAh/g , abbastanza buoni per un sistema acquoso, anche in considerazione del fatto che la capacità teorica attesa era di circa 68 mAh/g .

Tuttavia, la scarsa ritenzione della capacità mostrata nel corso dei cicli, è un aspetto particolarmente critico di questo materiale attivo nelle NIB acquose.

Le basse prestazioni possono essere spiegate dall'analisi delle immagini SEM dei catodi, che mostrano i cristalli di NCO con un'elevata distribuzione di dimensioni, unita anche ad una marcata disomogeneità.

Procedendo con una macinazione della polvere, per uniformare le dimensioni, e facendo ricorso a diverse strategie di preparazione per ottenere un materiale più omogeneo, si migliorerebbe il contatto tra le particelle di materiale attivo e quello del materiale attivo con il collettore e l'additivo conduttore, con il conseguente miglioramento delle prestazioni.

Infine, utilizzando miscele di sali di sodio con altri sali in condizioni di concentrazione tipiche di un sistema "WiS", si potrebbe ulteriormente ampliare la finestra elettrochimica, incrementando capacità specifica, potenziale e, di conseguenza, energia specifica. Tuttavia, questo comporta la valutazione, in termini di costi, dell'opportunità di utilizzare una quantità di sale così elevata, soprattutto nell'ottica di impiegare queste batterie per l'accumulo stazionario, che richiede celle di grandi dimensioni.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Duan Bin, Fei Wang, Andebet Gedamu Tamirat, Liumin Suo, Yonggang Wang, Chunseng Wang and Yongyao Xia, *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1703008
- [2] Simon F. Schneider, Christian Bauer, Petr Novak and Erik J. Berg, *Sustainable Energy Fuels*, 2019, 3, 3061
- [3] Haegyeom Kim, Jihyun Hong, Kyu-Young Park, Hyungsub Kim, Sung-Wook Kim and Kisuk Kang, *Chem. Rev.* 2014, 114, 11788–11827
- [4] Gebrekidan Gebresilassie Eshetu, Giuseppe Antonio Elia, Michel Armand, Maria Forsyth, Shinichi Komaba, Teofilo Rojo, and Stefano Passerini, *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 2000093
- [5] Samuel Roberts, Emma Kendrick, *Nanotechnology, Science and Applications* 2018,11, 23–33
- [6] Debanjana Pahari and Sreeraj Puravankara, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8, 10613–10625
- [7] Jin Han, Maider Zarrabeitia, Alessandro Mariani, Zenonas Jusys, Maral Hekmatfar, Huang Zhang, Dorin Geiger, Ute Kaiser, R. Jürgen Behm, Alberto Varzi, Stefano Passerini, *Nano Energy*, 2020, 77, 105176
- [8] O. Berkh, L. Burstein, Y. Shacham-Diamand and E. Gileadi, *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158 (6) F85-F91
- [9] Mykola Seredych, Juan-Carlos Idrobo and Teresa J. Bandosz, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 7059–7067
- [10] Donald T. Sawyer and Eddie T. Seo, *Inorganic Chemistry*, 1977, 16 (2) pagina
- [11] Long Chen, Longsheng Cao, Xiao Ji, Singyuk Hou, Qin Li, Ji Chen, Chongyin Yang, Nico Eidson and Chunsheng Wang, *Nature Communications*, 2020, 11, 2638
- [12] Sung You Hong, Youngjin Kim, Yuwon Park, Aram Choi, Nam-Soon Choic and Kyu Tae Lee, *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7), 2067.
- [13] Seok Mun Kang, Jae-Hyuk Park, Aihua Jin, Young Hwa Jung, Junyoung Mun, and Yung-Eun Sung, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 3562–3570
- [14] Massimiliano D'Arienzo, Riccardo Ruffo, Roberto Scotti, Franca Morazzoni, Claudio Maria Maria and Stefano Polizzi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 5945–5952
- [15] Mahesh Chandra, Rishabh Shukla, Muhammad Rashid, Amit Gupta, Suddhasatwa Basu and R. S. Dhaka, *Materials Research Bulletin*, 2018, 105, 178-183

5 Abbreviazioni ed acronimi

AC: carbone attivato

EIS: *electrochemical impedance spectroscopy*

GCD: *galvanostatic charge / discharge cycle*

LIB: *lithium ion batteries*

Mix 1: Na₂SO₄ 1.5 M + CH₃COONa 2 M

Mix 2: Na₂SO₄ 1.5 M + citrato di sodio 1.5 M

NaAc: sodio acetato

Na₃Cit: sodio citrato

NCO: cobaltite di sodio, Na_{0.71}CoO₂

NIB: *sodium ion batteries*

NMP: N-metilpirrolidone

OCV: *open circuit voltage*

PTFE: politetrafluoroetilene

SEI: *solid electrolyte interface*

SEM: *scanning electron microscopy*

VC: voltammetria ciclica

WiS: *water in salt*

I risultati del Progetto sono stati oggetto di 1 tesi di laurea.

Tesi di laurea:

Luca Bargnesi: “Caratterizzazione di elettroliti acquosi per batterie sodio-ione sostenibili” (Relatore: C. Arbizzani), marzo 2021.

29 marzo 2021



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 elettrodici 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' PI di UNIBO (Partner) in LC-BAT-4-2019 – CUBER (n. 875605)(2020-2024) e co-PI di UNIBO (Partner) in FETOPEN-01-2016-2017 – MAGNIFY (n. 801378) (2018-2022). È coautrice di 123 pubblicazioni, 7 capitoli di libro, una voce sull'Enciclopedia Treccani e 2 brevetti.

È 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.

Dal 4 dicembre 2020 lavora presso Manz Italy S.p.A.

Luca Bargnesi: laureato del CdS Fotochimica e Materiali Molecolari (Alma Mater Studiorum Università di Bologna), marzo 2021. "Caratterizzazione di elettroliti acquosi per batterie sodio-ione sostenibili" (Relatore: C. Arbizzani)